

487. A. Töhl: Ueber die Synthese einiger Benzolkohlenwasserstoffe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die im letzten Heft dieser Berichte enthaltene Mittheilung von Jannasch<sup>1)</sup> und Wigner »Ueber das Monoäthyltrimethylbenzol« lässt es mir zweckmässig erscheinen, einige Angaben über die in letzter Zeit im hiesigen Institut nach der Fittig'schen Methode ausgeführten Synthesen von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu machen.

Das von genannten Herren dargestellte Monoäthyltrimethylbenzol ist das Aethylmesitylen. Ueber den in der citirten Abhandlung nicht erwähnten isomeren Kohlenwasserstoff, das dem Durol analog constituirte Aethylpseudocumol<sup>2)</sup>, habe ich im Jahre 1892 gemeinschaftlich mit D. von Karchowsky berichtet. Nachdem ich vorher die Fittig'sche Synthese zur Gewinnung des *p*-Propyltoluols<sup>3)</sup> und des *p*-Isopropyltoluols angewandt und dann gemeinschaftlich mit A. Geyger<sup>4)</sup> das symmetrische Aethylmetaxylo! dargestellt hatte, habe ich vor einiger Zeit zusammen mit Hrn. Tripke das von mir dargestellte Jodmesitylen<sup>5)</sup> welches leicht das Jod austauscht, auf seine Verwendbarkeit für die Fittig'sche Reaction untersucht. Bekanntlich ist es Fittig<sup>6)</sup> bei Anwendung von Brommesitylen nicht gelungen, »durch Einführung von Alkoholradicalen die Homologen des Mesitylens darzustellen«, während Jannasch<sup>7)</sup> 1875 das Isoduro! so gewann. Da ich bei der Synthese des *p*-Propyltoluols<sup>8)</sup> beobachtet hatte, dass das Propylbromid zum Unterschied von dem Jodid sich so vorzüglich für die in Rede stehende Reaction eignet, habe ich mit Hrn. Tripke zunächst den Versuch gemacht, das Propylmesitylen aus Jodmesitylen und Propylbromid zu gewinnen. Der gute Erfolg führte uns auch zu Versuchen mit Brommesitylen und in beiden Fällen erhielten wir befriedigende Ausbeute an Kohlenwasserstoff. 200 g Jodmesitylen ergaben 12 g und 200 g Brommesitylen 20 g des bei 220—221<sup>o</sup> siedenden Propylmesitylens. Die Reaction wurde in jedem Falle während der ersten 24 Stunden durch Eiskühlung gehemmt und erst dann das Wasserbad zur Vollendung der Einwirkung zum Sieden des Aethers erhitzt.

Ebenso haben wir das Aethylmesitylen dargestellt und zwar aus Jodmesitylen und Aethylbromid, aus Brommesitylen und Aethylbromid und Brommesitylen und Aethyljodid, haben allerdings bei Verwendung

1) Diese Berichte 28, 2027.

2) Diese Berichte 25, 1530.

3) Diese Berichte 24, 1649.

4) Diese Berichte 25, 1533.

5) Diese Berichte 25, 1522.

6) Ann. d. Chem. 147, 7.

7) Diese Berichte 8, 355.

8) Diese Berichte 24, 1649.

von Aether als Lösungsmittel nur die geringe, von Jannasch unter gleichen Bedingungen beobachtete Ausbeute (6 g Kohlenwasserstoff aus 150 g Brommesitylen) erhalten, während nach Jannasch<sup>1)</sup> unter Verwendung von Jodäthyl in Xylol-Lösung und Steigerung der Temperatur auf 180° 50 g Brommesitylen 8 g Kohlenstoff liefern.

Bevor ich kurz die Resultate der Untersuchungen des Hrn. Tripke über das Propyl- und Aethylmesitylen angebe, will ich noch bemerken, dass ich mit Hrn. Damm auch das Propylpseudocumol dargestellt habe. Es veranlasste mich hierzu besonders die Beobachtung, dass beim Nitriren des Propylmesitylens ausser dem zu erwartenden Mono- und Dinitro-Product noch in geringer Menge ein dritter Körper von constantem Schmelzpunkt erhalten wurde, den ich bis jetzt noch nicht identificirt habe, der aber nach der Analyse nicht ein Gemenge oder eine Verbindung des Mono- und Dinitro-productes sein kann, auch nicht von etwa noch als Verunreinigung den Kohlenwasserstoff begleitendem Mesitylen herrührt. Auch beim Propylpseudocumol haben wir ein ähnliches Verhalten beobachtet und hoffe ich demnächst über die Natur dieser Producte Mittheilung machen zu können.

Erwähnen will ich noch, dass es mir auch gelungen ist, durch die Fittig'sche Reaction die Isopropyl-Gruppe unter Anwendung von Isopropylbromid in den Benzolkern einzuführen. Gemeinschaftlich mit Hrn. Passow habe ich aus *p*-Bromtoluol, Isopropylbromid und Natrium das Cymol erhalten, welches bisher so noch nicht aufgebaut wurde, und bin ich mit genanntem Herrn jetzt beschäftigt, in gleicher Weise das *o*-Isopropyltoluol darzustellen.

#### Propylmesitylen, $C_8H_2(CH_3)_3C_3H_7$ .

bearbeitet von Hrn. Tripke.

Der wie oben angegebene Kohlenwasserstoff erstarrte bei  $-20^\circ$  noch nicht und siedete constant bei  $220-221^\circ$  uncorr. Spec. Gew. bei  $20^\circ = 0.8773$ .

Analyse: Ber. Proc.: C 88.88, H 11.11.

Gef. » » 88.78, » 11.60.

Durch Oxydation mit verd. Salpetersäure lieferte der Kohlenwasserstoff eine bei  $151^\circ$  schmelzende Säure, die Mesitylencarbonsäure (vergl. Jannasch und Weiler, diese Berichte 27, 3447).

#### Dibrompropylmesitylen, $C_8Br_2(CH_3)_3C_3H_7$

ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in langen feinen, sehr spröden Nadeln, die bei  $56^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 50.00.

Gef. » » 49.67.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2027.

### Die Propylmesitylensäure

entsteht durch Lösen des Kohlenwasserstoffes in kalter schwach rauchender Schwefelsäure, und lässt sich aus dieser Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Eisstückchen krystallinisch abscheiden.



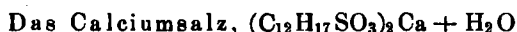
scheidet sich aus heisser wässriger Lösung in kleinen glänzenden Blättchen ab. Beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man wohl ausgebildete Krystalle.

Analyse: Ber. für obige Formel Proc.:  $H_2O$  5.50 Ba 20.91  
Gef. » » » » » 5.81 » 20.65.



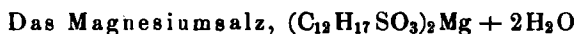
ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten der heissen gesättigten Lösung in kleinen spitzen Kryställchen. Es verliert im Exsiccator über Schwefelsäure sein Krystallwasser.

Analyse: Ber. für obige Formel Procente:  $H_2O$  12.00, Na 7.66.  
Gef. » » » » » 11.87, » 7.67.



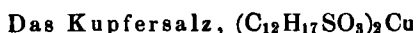
bildet, aus Wasser krystallisirt, warzenförmige Aggregate.

Analyse: Ber. für obige Formel Procente:  $H_2O$  3.33, Ca 7.40.  
Gef. » » » » » 3.02, » 7.26.



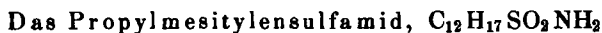
ist leicht löslich in Wasser und bildet kleine Nadelchen.

Analyse: Ber. für obige Formel Procente:  $H_2O$  6.63, Mg 4.42.  
Gef. » » » » » 6.20, » 4.17.



ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus der gesättigten Lösung beim langsamen Erkalten in grünlichen Warzen ab.

Analyse: Ber. Procente: Cu 11.64.  
Gef. » » » 11.31.



wurde durch Eintragen des aus dem sulfonsauren Natrium durch Verreiben mit Phosphorpentachlorid erhaltenen flüssigen Sulfochlorids in starkes wässriges Ammoniak erhalten. Es scheidet sich aus verdünnter alkoholischer Lösung in feinen glänzenden Blättchen, aus conc. Lösung in kleinen Nadeln aus. Schmp. 98—99°.

Analyse: Ber. Procente: N 5.81, S 12.45.  
Gef. » » » 5.78, » 12.56.

Die bisher aufgeführten Derivate sind aus der durch Schwefelsäure erhaltenen Sulfonsäure dargestellt. Das Schwefelsäurechlorhydrin giebt bei der Einwirkung auf den Kohlenwasserstoff unter stürmischer Reaction sowohl Sulfonsäure, wie Sulfochlorid. Das so gewonnene sulfonsaure Barium, sowie das auf eben erwähnte Weise

dargestellte und in das Sulfamid übergeführte Sulfochlorid entsprechen den oben angeführten Verbindungen.

Von conc. Salpetersäure wird das Propylmesitylen in der Kälte kaum angegriffen, dagegen durch kalte rauchende Säure glatt gelöst. Bei der Krystallisation des durch Eintragen der Salpetersäurelösung in Eiswasser erhaltenen Productes wurde neben dem schon oben erwähnten, bei 135° schmelzenden, in kaltem Alkohol und Petroläther fast unlöslichen Körper, dessen Analysen weder für Mono- noch Dinisroproduct stimmten, und dessen weitere Untersuchung mich noch beschäftigt, das

Dinitropropylmesitylen,  $C_8(NO_2)_2(CH_3)_3C_3H_7$

erhalten. Dasselbe ist in kaltem Alkohol schwer, in siedendem leicht löslich und krystallisirt daraus in langen, feinen weissen Nadeln, die bei 93—94° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 57.14, H 6.35, N 11.11.

Gef. » » 57.25, » 6.59, » 11.34.

Das Mononitropropylmesitylen,  $C_8H(NO_2)(CH_3)_3C_3H_7$

wurde durch tropfenweises Eintragen von etwa der doppelten der berechneten Menge rauchender Salpetersäure in den kalt gehaltenen Kohlenwasserstoff dargestellt. Bei Eiswasserkühlung verläuft die Reaction ruhig, während beim Aufheben des Kühlens die Einwirkung stürmisch wird. Das mit Wasser abgeschiedene und mit Wasserdämpfen destillirte ölige Mononitroproduct wurde durch Reduction mit Eisen und Essigsäure in das

Amidopropylmesitylen,  $C_8H.NH_2(CH_3)_3C_3H_7$

übergeführt. Dieses bildete ein schwach gelb gefärbtes, in Wasser untersinkendes Oel, das mit Essigsäureanhydrid eine gut in Nadeln krystallisirende Acetylverbindung vom Schmp. 161° lieferte.

Das schwefelsaure Salz,  $C_8H.NH_2.(CH_3)_3C_3H_7.H_2SO_4$  ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln. Es schmilzt bei 117°.

Analyse: Ber. Procente: N 6.19,  $H_2SO_4$  21.68.

Gef. » » 6.07, » 21.45.

Aethylmesitylen,  $C_8H_2(CH_3)_3C_2H_5$ ,

bearbeitet von Hrn. Tripke.

Der wie oben angegeben dargestellte Kohlenwasserstoff wird bei —20° nicht fest und siedet bei 207—209° uncorr. (Nach Jannasch bei 212—214°.)

Analyse: Ber. Procente: C 89.19, H 10.81.

Gef. » » 89.05, » 11.14.

Das Dibromäthylmesitylen,  $C_8Br_2(CH_3)_3C_2H_5$

ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in Nadeln, die bei 219° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 52.28.  
Gef. » » 51.83.

Dinitroäthylmesitylen,  $C_6(NO_2)_2(CH_3)_3C_2H_5$

wurde durch Lösen des Kohlenwasserstoffes in kalter, stark rauchender Salpetersäure erhalten und bildete aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, schwach gelb gefärbte, lange derbe Nadeln, die bei 123° schmolzen.

Analyse: Ber. Procente: C 55.46, H 5.88, N 11.76.  
Gef. » » 55.36, » 5.63, » 12.21.

Die Aethylmesitylensulfosäure, welche durch Schwefelsäure erhalten wurde, lieferte ein

Bariumsalz,

welches in Wasser leichter löslich ist als die entsprechende Propylverbindung, und sich in krustenförmigen Massen beim Eindampfen der Lösung ausschied.

Analyse: Ber. Procente: Ba 23.19.  
Gef. » » 22.84.

Das Natriumsalz,  $C_{11}H_{15}SO_3Na + H_2O$ ,

ist in Wasser sehr leicht löslich und verliert über Schwefelsäure allmählich das Krystallwasser.

Analyse: Ber. Procente: Na 8.58,  $H_2O$  6.71.  
Gef. » » 8.37, » 6.59.

Rostock, den 3. October 1895.

468. Alexander Barylowitsch: Ueber  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -oxyisocapronsäure und Diisopropylloxalsäure.

[Mittheilung aus der organischen Abtheilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Kiew.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Prof. Dr. S. Reformatsky, hat bei der Untersuchung der Einwirkung eines Gemenges von Zink und Bromisobuttersäureester auf Isobuttersäurealdehyd  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -oxyisocapronsäure erhalten. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

