

525. George Defren: Ueber die Darstellung des *p*-Aethyltoluols und einiger seiner Derivate.

(Eingegangen am 1. October.)

Aus Anlass der verhältnissmässig grossen Schwierigkeit, welche die Darstellung der drei isomeren Aethyltoluole bietet, sind bis zur Gegenwart nur wenige Arbeiten über diese oder ihre Derivate erschienen. Da die Literatur hierüber sehr karg war, beabsichtigte ich eine umfassende Untersuchung, beschränke mich aber in der heutigen Mittheilung auf das *p*-Aethyltoluol und einige seiner Derivate.

Die drei isomeren Aethyltoluole werden gewöhnlich nach der Fittig'schen Methode dargestellt¹⁾, sodass jedes der Isomeren besonders bereitet werden kann. Die Aluminiumchloridreaction giebt die besten Ausbeuten an den drei Isomeren und es schien der Mühe werth, zu versuchen, ob die letzteren sich in ähnlicher Weise von einander trennen liessen, wie es mit den Xylolen möglich ist.

Zunächst stellte ich eine beträchtliche Menge des Aethyltoluols durch Einwirkung von Chloräthyl auf Toluol bei einer unter 30° liegenden Temperatur in Gegenwart von Aluminiumchlorid dar. Die niedrige Temperatur wurde angewandt, um so viel wie möglich Nebenreactionen auszuschliessen, welche durch Zersetzung des Chloräthyls durch Aluminiumchlorid die Entstehung von Xylol und phosphorescirenden Kohlenwasserstoffe veranlassen. Geringe Mengen dieser Körper bildeten sich indessen sowohl bei niedriger wie bei höherer Temperatur, sodass das Product durch fractionirte Destillation gereinigt werden musste. Die Trennung der Aethyltoluole wurde mittels einer Methode versucht, welche mit Erfolg zur Scheidung der drei Xylole angewendet worden war²⁾ und darauf beruhte, dass ihre Sulfosäuren beim Erhitzen mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren bei verschiedenen Temperaturgraden zersetzt werden. Das Experiment, mit den Aethyltoluolen bei 140° ausgeführt, zeigte indessen, dass die Trennung der Aethyltoluole weit schwieriger erfolgt als diejenige der Xylole und da ich nur das *p*-Derivat erforderte, so fand ich es vortheilhafter, dieses nach der Fittig'schen Methode aus reinem *p*-Bromtoluol, Bromäthyl und Natrium in absolut ätherischer Lösung herzustellen.

Das *p*-Bromtoluol wurde durch Bromirung von Toluol bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Jod gewonnen³⁾. Hierbei entsteht neben der *para*- eine beträchtliche Menge der *o*-Verbindung, von welcher die erstere durch Behandlung der Mischung mit seinem halben Volumen rauchender Schwefelsäure geschieden werden kann⁴⁾,

¹⁾ Diese Berichte 7, 1513 und 18, 1121; Ann. d. Chem. 136, 312 und 192, 138.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 32, 243.

³⁾ Diese Berichte 18, 607.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 154, 243.

aus welcher dann die *p*-Verbindung nach einiger Zeit beim Stehen auskrystallisirt. Vortheilhafter vollzieht sich die Trennung der beiden Bromderivate durch Anwendung einer Kältemischung (vgl. Ann. d. Chem. 170, 117). So wurde das *p*-Bromtoluol schliesslich als eine blättrige krystallinische Masse gewonnen, welche einen angenehmen Geruch besitzt, aber die Augen reizt. Es schmolz bei 28.5° und siedete bei 183°.

p-Aethyltoluol ist bereits aus *p*-Bromtoluol, Jodäthyl und Natrium dargestellt worden ¹⁾; es bildet sich auch bei Wechselwirkung zwischen Aethylidenchlorid, Toluol und Aluminiumchlorid ²⁾. Jodäthyl lieferte eine sehr geringe Menge *p*-Aethyltoluol, Bromäthyl dagegen eine weit bessere (30—35 pCt. der theoretischen Ausbeute).

Beim Abdestilliren der Reactionsproducte vom Natrium wurde neben dem *p*-Aethyltoluol eine hochsiedende Substanz in Gestalt eines gelblich gefärbten, bläulich fluorescirenden Oeles gewonnen. Das durch fractionirte Destillation gereinigte Aethyltoluol siedete bei 161—162°. Es bildete eine farblose Flüssigkeit, welche selbst bei —20° nicht fest wurde.

Als Nebenproduct bei der Herstellung des *p*-Aethyltoluols nach der vorstehend beschriebenen Methode bildete sich *p*-Xylol, welches in Form eines bei 135—140° siedenden und bei der Oxydation mit Chromsäuremischung Terephtalsäure liefernden Oeles gewonnen wurde.

p-Aethyltoluolsulfosäure, $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot SO_3H$, wurde durch Erhitzen von *p*-Aethyltoluol (10 Theile) mit concentrirter Schwefelsäure (13 Theile) und einem Theil rauchender Schwefelsäure auf 130° bereitet, bis der Kohlenwasserstoff völlig gelöst war. Das resultirende Product wurde in Wasser geschüttet, in welchem es sehr leicht löslich ist, und der Ueberschuss der Schwefelsäure mit Hilfe von Baryumcarbonat entfernt. Das Baryumsalz wurde darauf durch die zur Ausfällung des Baryums grade genügende Menge Schwefelsäure zersetzt, die wässrige Lösung eingedampft und die Sulfosäure schliesslich ins Vacuum über Schwefelsäure gebracht, woraus sie nach Verlauf einer Woche in Gestalt von glitzernden Blättchen krystallisirte. An der Luft verflüssigt sie sich schnell.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 59—60°.

In der eben angegebenen Weise dargestellt besitzt sie noch 1½ Moleküle Krystallwasser.

Analyse: Berechnet für $C_9H_{11}SO_3H + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Procente: H_2O 11.90.

Gef. » » 11.55.

¹⁾ Ann. d. Chem. 136, 312; Diese Berichte 7, 1513.

²⁾ Ann. d. Chem. 235, 314.

Das Baryumsalz, $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$, war leicht in Wasser löslich, aus welchem es in feinen Nadeln krystallisirte ¹⁾, die gewöhnlich büschelförmig vereinigt waren. In wasserfreiem Zustande war es in absolutem Alkohol und Aether unlöslich.

Analyse: Ber. für $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba$.

Procente: Ba 25.61.
Gef. » » 25.43.

Analyse: Ber. für $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba + 2H_2O$.

Procente: H_2O 6.30.
Gef. » » 6.10.

Das Natriumsalz, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot SO_3Na + 1\frac{1}{2}H_2O$, wurde aus dem Baryumsalz durch Zugabe von der eben zur Umsetzung hinreichenden Menge Natriumsulfat hergestellt. Es krystallisirte aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in durchscheinenden Tafeln und erwies sich, wasserfrei, als unlöslich in absolutem Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}SO_3Na + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Procente: H_2O 10.82.
Gef. » » 10.88.

p-Aethyltoluolsulfochlorid, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot SO_2Cl$, wurde durch Verreiben des trocknen wasserfreien Natriumsalzes der Sulfosäure mit Phosphorpentachlorid in einem Mörser und folgender Erwärmung hergestellt, um die grösste Menge des Phosphoroxychlorids zu entfernen. Dann wurden nach dem Erkalten Eisstückchen hinzugefügt, um einer zu heftigen, durch die Zersetzung des unverbrauchten Phosphorpentachlorids veranlassten Reaction zuvorzukommen. Das resultirende Product war ein gelbliches schweres Oel, welches in Wasser unlöslich war. Es wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid entwässert und der Aether verdunstet. So erhalten, war das Sulfochlorid zunächst ölig, schied sich aber beim Stehen in einer Kältemischung bei -11° in Gestalt glänzender Tafeln aus, welche etwa bei $+3^\circ$ schmelzen. Es war in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

p-Aethyltoluolsulfamid, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot SO_2NH_2$, wurde durch Verreiben des Sulfochlorids mit trockenem Ammoniumcarbonat und Aufnahme des gebildeten Products in Aether dargestellt, wodurch die Trennung von Ammoniumcarbonat und Ammoniumchlorid erfolgte. Der Aether wurde entwässert und verdampft. Dieses Sulfamid war in heissem Wasser leicht löslich, sowie in Alkohol und Aether, aus welchen es in prachtvollen, radial angeordneten, waselitartigen Formen krystallisirte.

¹⁾ Ann. d. Chem. 146, 142.

Fügt man zu der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung des Sulfamids Silbernitratlösung, so scheidet sich eine weisse, krystallinische Substanz, wahrscheinlich $C_9H_{11}SO_2NHAg$, ab.

p-Aethyltolunitril, $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot CN$, wurde durch Schmelzen des trocknen Natriumsalzes der Sulfosäure mit Kaliumcyanid gewonnen. Es bildet ein bräunlich-gelbes Oel, welches einen an Bittermandelöl erinnernden Geruch und einen scharfen beissenden Geschmack besitzt, und ist in Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen begann es bei 235° zu sieden, worauf die Temperatur unter Zersetzung der Substanz schnell stieg. Die Verseifung dieses Nitrils zu der entsprechenden Säure $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot COOH$, wurde durch Erhitzen mit starker Salzsäure in geschlossenem Rohre auf 200° versucht. Das Nitril liess sich indessen in die zugehörige Säure nicht verwandeln. Salzsäure schien keine Wirkung auszuüben.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}N$.

Procente: C 82.76, H 7.58.

Gef. • » 83.35, » 7.44.

Chlor-*p*-äthyltoluol, $C_6H_4 \cdot Cl \cdot CH_3 \cdot C_2H_5$. Beim Einleiten von trockenem Chlor in auf 0° abgekühltes *p*-Aethyltoluol wird das Monochlorderivat erhalten. Dieses geht aber bei dem weiteren Durchgang des Chlors leicht in das Dichlorid über. In Gegenwart von Jod verwandelte sich indessen fast alles *p*-Aethyltoluol zunächst in das Monochlorderivat, welches vom Dichlorderivat durch fractionirte Destillation getrennt wurde und dann eine farblose Flüssigkeit mit einem angenehmen, an *p*-Bromtoluol erinnernden Geruch darstellt. Der Siedepunkt liegt bei $200-203^{\circ}$. Selbst bei -10° wird es noch nicht fest.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}Cl$.

Procente: Cl 22.98.

Gef. » » 23.34.

Dichlor-*p*-äthyltoluol, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot Cl_2$, wurde durch Einleiten von Chlor in kalt gehaltenes *p*-Aethyltoluol oder in das Monochlorderivat bei Gegenwart von Jod erhalten. Es war eine farblose dicke Flüssigkeit, welche bei $240-243^{\circ}$ unter sehr geringer Zersetzung siedet.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}Cl_2$.

Procente: Cl 37.56.

Gef. » » 36.98.

o-Brom-*p*-äthyltoluol, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot Br$, wurde durch Einleiten von Brom in auf 0° gehaltenes *p*-Aethyltoluol dargestellt. Es ist schon früher, aber nicht eingehender, als ein Product der Untersuchung über den Einfluss substituierender Gruppen auf die Oxy-

dirbarkeit von Seitenketten beschrieben worden¹⁾. Man erhält es auch durch Einführung des Broms in *p*-Aethyltoluol in Gegenwart von Jod. Es besitzt einen angenehmen Geruch, wird bei -17.5° nicht fest und siedet bei $215-217^{\circ}$ (corr. bei $220-222^{\circ}$) unter geringfügiger, unter Abspaltung von Bromwasserstoff vor sich gehender Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}Br$.

Procente: Br 40.90.
Gef. » » 40.20.

Dibrom-*p*-äthyltoluol, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot C_2H_5 \cdot Br$, bildet sich beim Einleiten von Brom in *o*-Brom-*p*-äthyltoluol in Gegenwart von Jod. Sein Siedepunkt liegt bei $260-265^{\circ}$ (uncorr.). Obgleich keine Analysen angefertigt sind, so kann es doch keinem Zweifel unterliegen, dass das Dibromsubstitut vorliegt.

Chlor-*p*-äthyltoluolsulfosäure, $C_6H_2 \cdot Cl \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot SO_3H$, wurde hergestellt durch Erhitzen von Chlor-*p*-äthyltoluol mit Schwefelsäure auf 130° in derselben Weise wie die oben erwähnte *p*-Aethyltoluolsulfosäure. Lässt man sie im Vacuum einige Zeit stehen, so krystallisirt sie in glänzenden Blättchen, welche sich an der Luft schnell verflüssigen.

Das Baryumsalz: $(C_6H_2 \cdot Cl \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot SO_3)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt aus Wasser, in welchem es leicht löslich ist, in glänzenden Blättchen. In starkem Alkohol ist es in wasserfreiem Zustande leicht löslich.

Analyse: Berechnet für $(C_9H_{10}ClSO_3)_2Ba + 4H_2O$.

Procente: H_2O 10.71.
Gef. » » 10.48.

Berechnet für $(C_9H_{10}Cl \cdot SO_3)_2Ba$.

Procente: Ba 21.90.
Gef. » » 22.69.

Das Natriumsalz, $C_6H_2 \cdot Cl \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot SO_2Na$, krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in feinen Nadeln. Das lufttrockne Salz scheint kein Krystallwasser zu besitzen.

Chlor-*p*-äthyltoluolsulfochlorid, $C_6H_2 \cdot Cl \cdot CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot SO_2Cl$, wurde in derselben Weise gewonnen, wie das nicht chlorirte Product, und war ein gelbliches Oel, welches beim Abkühlen auf -15° sehr dickflüssig, aber nicht fest wurde.

Zufolge eines unglücklichen Zufalls konnte das entsprechende Sulfonamid, $C_9H_{10}Cl \cdot SO_2NH_2$, nicht hergestellt werden.

¹⁾ Diese Berichte 11, 225.

o-Brom-*p*-äthyltoluolsulfosäure, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot C_2H_5 \cdot SO_3H$,^{(1) (2) (4) (7)} wurde in der gebräuchlichen Weise aus *o*-Brom-*p*-äthyltoluol dargestellt. Nach einigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure krystallisirt es in dünnen Platten, welche sich an der Luft schnell verflüssigen.

Das Baryumsalz, $(C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot C_2H_5 \cdot SO_3)_2 Ba + 5 H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem es leicht löslich ist, in glänzenden Blättchen.

Analyse: Berechnet für $(C_9H_{10}Br \cdot SO_3)_2 Ba, 5 H_2O$.

Procente: H_2O 11.49.

Gef. » » 11.01.

Berechnet für $(C_9H_{10}BrSO_3)_2 Ba$.

Procente: Ba 19.77.

Gef. » » 19.38.

Das Natriumsalz, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot C_2H_5 \cdot SO_3 Na + H_2O$, krystallisirt aus Wasser, in welchem es ausserordentlich leicht löslich ist, in dünnen Blättchen.

Analyse: Berechnet für $C_9H_{10}Br \cdot SO_3 Na + H_2O$.

Procente: H_2O 5.64.

Gef. » » 5.87.

o-Brom-*p*-äthyltoluolsulfochlorid, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot C_2H_5 \cdot SO_2Cl$,^{(1) (2) (4)} wurde in üblicher Weise durch Zusammenrühren des trocknen Natriumsalzes der Sulfosäure mit Phosphorpentachlorid hergestellt. Es war ein schweres, schwach gelbliches Oel, welches bei der Abkühlung auf -10° dickflüssig, aber nicht fest wurde.

o-Brom-*p*-äthyltoluolsulfamid, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot C_2H_5 \cdot SO_2NH_2$,^{(1) (2) (4) (7)} wurde auf die gebräuchliche Art bereitet. Es ist in warmem Wasser, aus welchem es sich in Flocken ausscheidet, etwas löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein Schmelzpunkt liegt bei 143° .

Bei der Zugabe von Silbernitratlösung zu einer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung des Sulfamids schied sich eine weisse, pulverige, wahrscheinlich nach der Formel $C_9H_{10} \cdot Br \cdot SO_2NHAg$ zusammengesetzte Masse aus.