

Mit Versuchen zur Synthese anderer *o*-Aethoxybenzoylacetophenone (namentlich solcher, die einen Resorcin- oder Phloroglucin-Kern enthalten) sowohl aus den Producten der Säurespaltung, als auch aus denjenigen der Ketonspaltung sind mehrere Herren in unserem Laboratorium beschäftigt¹⁾.

Bern, Universitätslaboratorium.

43. M. Weiler: Zur Aufklärung der Wurtz-Fittig'schen Synthese. 4. Mittheilung. Brommesitylen und Natrium; Mesitylbromid und Natrium.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Kürzlich²⁾ zeigte ich, dass aus *p*-Bromtoluol und Natrium, abgesehen von Toluol und höheren Kohlenwasserstoffen mit mehr als zwei Benzolkernen, nicht nur das nach den alten Anschauungen über die Fittig'sche Synthese allein zu erwartende *p-p*-Ditolylyl, sondern auch grössere Mengen seiner Isomeren *m-p*-Ditolylyl, *p*-Tolylylphenylmethan und Dibenzyl entstehen. Diese anscheinend abnorme Reaction tritt nun auch bei anderen Halogeniden ein, z. B. bei dem wegen seiner Symmetrie und der hierdurch bedingten Beschränkung der Isomeren besonders zur Untersuchung einladenden Brommesitylen. Schon früher hatten Jannasch und Weiler³⁾ gefunden, dass dasselbe mit Natrium, ausser Mesitylen und höheren Kohlenwasserstoffen, bei 78--79° schmelzende Blätter, provisorisch als »Dimesityl« bezeichnet, und ein Oel von demselben Molekulargewicht liefert, deren Constitution jedoch damals nicht ermittelt werden konnte.

Als Verdünnungsmittel bei der Synthese wurde jetzt, um bei einer aus verschiedenen Gründen möglichen Theilnahme desselben an der Reaction fremde Producte auszuschliessen, an Stelle des früher angewandten Aethers und Benzols Mesitylen benutzt, welches ausser-

¹⁾ Wir sehen uns veranlasst dies zu erwähnen, da trotz unserer Ankündigung (diese Berichte 32, 2448), dass die bei der Synthese des Chrysin beschriebenen Reactionen von uns »weiter ausgearbeitet und verallgemeinert« werden, Hr. Herzog, wie wir aus dem uns eben zugegangenen Hefte der Berichte ersehen, Versuche zur Synthese von Alkylderivaten des Phloroglucincarbonsäureesters ankündigt, um aus ihnen »interessante« Condensationsproducte mit Acetophenonderivaten zu erhalten. Dass das Interesse der *o*-Oxybenzoylacetophenonderivate in unseren Arbeiten begründet ist, ist in seiner Abhandlung nicht erwähnt. Uebrigens werden wir die Resultate der in unserem Laboratorium im Gang befindlichen Versuche zur Darstellung der Trimethylphloroglucincarbonsäure seinerzeit mittheilen.

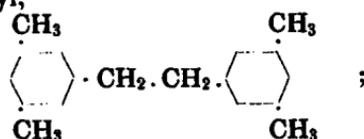
²⁾ Diese Berichte 32, 1056.

³⁾ Diese Berichte 27, 2523.

dem auch, vielleicht in Folge der Möglichkeit, höhere Temperatur anzuwenden, viel bessere Ausbeuten lieferte. Statt der früher erhaltenen 8.9 pCt. Kohlenwasserstoffe mit zwei Mesitylresten wurden jetzt 14.2 pCt. derselben gewonnen¹⁾, die unter diesen Bedingungen grösstentheils erstarrten und zerlegt wurden in:

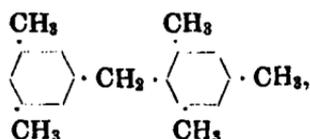
- 40.8 pCt. des Kohlenwasserstoffs vom Schmelzpunkt 78° (Blätter),
 9.7 » eines Isomeren » » 68° (flache Nadeln),
 12.6 » eines krystallisirten Gemisches, welches offenbar nur diese beiden Körper, vorzugsweise den Letzteren, enthielt,
 29.4 » eines gelben, violet fluorescirenden, nicht erstarrenden Oels.

Das Hauptreactionsproduct (vom Schmp. 78°) erwies sich nun nicht als das erwartete Hexamethyldiphenyl, sondern als das isomere *s*-Tetramethyldibenzyl,



denn die allerdings nur schwierig verlaufende Oxydation mit Permanganat lieferte nur Trimesinsäure. Ferner giebt das aus *s*-Dimethylbenzaldehyd (aus Mesitylen) erhaltene *s*-Tetramethylbenzoïn mit Jodwasserstoff und Phosphor einen mit dem obigen identischen Kohlenwasserstoff, wodurch seine Constitution bewiesen ist. Diese Auffassung wird noch durch die früher gefundene, damals unerklärliche Thatsache erhärtet, dass dieser Körper ein Kern-Hexabromid und zwei isomere Tetranitroderivate liefert. Mit der Auffassung als Hexamethyldiphenyl sind beide Thatsachen unvereinbar; ein Pentamethyldiphenylmethan würde die erstere nicht erklärt haben.

Das Isomere vom Schmp. 68°, bei den früheren Synthesen wohl in dem damals beträchtlicheren Oel vorhanden, wurde als Pentamethyldiphenylmethan,



erkannt. Bei der auch hier schwierig verlaufenden Oxydation mit alkalischem Permanganat entsteht ausschliesslich die noch unbekannt Benzophenonpentacarbonsäure. Ueberzeugender ist auch hier der synthetische Beweis: durch Condensation von Mesitylchlorid und Mesitylen mittels Aluminiumchlorid entsteht Mesitylmesitylen, welches indessen durch Jodwasserstoff und Phosphor nur zum kleinen Theil reducirt, zum grösseren, entsprechend einer allgemein gültigen Ge-

¹⁾ Ausserdem 47 pCt. der Theorie regenerirtes Mesitylen und viel höhere Kohlenwasserstoffe.

setzmässigkeit¹⁾, in Mesitylensäure und Mesitylen gespalten wird. Zinkstaub und wässrig-alkoholisches Kali reduciren dagegen quantitativ zum Pentamethylbenzhydrol, welches nun mit Jodwasserstoff und Phosphor in guter Ausbeute einen mit dem obigen identischen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 68° liefert. Ein weiterer Constitutionsbeweis liegt darin, dass derselbe mit Chromylchlorid — genau entsprechend dem Diphenylmethan und dem *p*-Tolylphenylmethan²⁾ — in befriedigender Ausbeute das Mesitoylmesitylen, identisch mit dem obigen, nach Friedel-Crafts dargestellten Keton giebt.

Das ölige Kohlenwasserstoffgemisch lieferte mit alkalischem Permanganat ausser anderen, nicht definirbaren, geringen Säuremengen wenig der obigen Benzophenonpentacarbonsäure und einer unschmelzbaren, durch ihr schwerlösliches Baryumsalz getrennten, erst über 350° sich verflüchtigenden Säure, deren Methylester zackige, bei 202—204° schmelzende Blättchen bildet. Ob diese Säure die aus dem vermutheten Hexamethyldiphenyl wohl entstehende Diphenylhexacarbonsäure ist, konnte mit der geringen Substanzmenge nicht entschieden werden. Dass indessen noch ein dritter Kohlenwasserstoff im Oel vorhanden ist, wird dadurch fast sicher, dass alle Gemische der beiden isolirten Isomeren bei gewöhnlicher Temperatur fest sind.

Die mit dem Brommesitylen erhaltenen überraschenden Ergebnisse legten den Gedanken nahe, auch das isomere, leicht absolut rein zu erhaltende, krystallisirte Mesitylbromid der Wurtz-Fittig'schen Synthese zu unterwerfen. Die wieder in Mesitylenlösung vorgenommene Umsetzung, welche wohl in Folge der besseren Beweglichkeit des aliphatischen Broms etwas leichter eintrat und viel bessere Ausbeuten lieferte, ergab, ausser regenerirtem Mesitylen und höheren Kohlenwasserstoffen, 56.7 pCt. der Theorie an Kohlenwasserstoffen mit zwei Mesitylresten, welche zerlegt wurden in:

- | | |
|--|--|
| 48.9 pCt. <i>s</i> -Tetramethyldibenzyl, | } identisch mit dem aus
Brommesitylen erhaltenen, |
| 31.1 > Pentamethyldiphenylmethan, | |
| 14.3 > eines krystallisirten Gemisches, welches offenbar nur diese beiden, hauptsächlich den letzteren Kohlenwasserstoff enthielt, | |
| 4.8 > eines nicht erstarrenden Oeles. | |

Dass auch hier die Entstehung des Pentamethyldiphenylmethans nicht etwa durch die ziemlich hohe Reactionstemperatur bedingt ist, geht daraus hervor, dass es auch in Benzollösung gebildet wird.

Es haben also, wenn man die alte Auffassung dieser Synthese zu Grunde legt, das Brommesitylen wie auch das Mesitylbromid zum grössten Theil, schätzungsweise zu zwei Drittel bzw. drei Viertel, als Mesitylbromid reagirt, zum kleineren Theil in beiden Fällen als

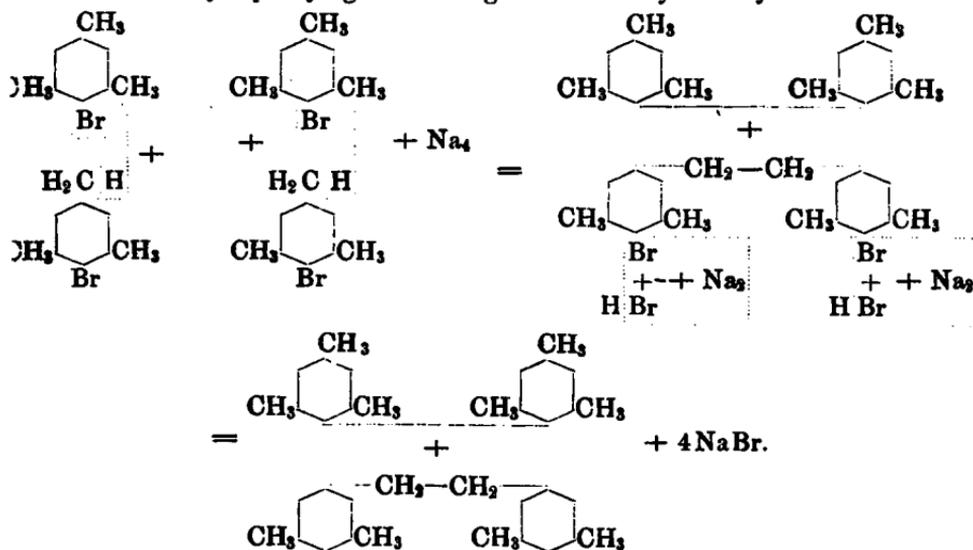
¹⁾ Klages, diese Berichte 32, 1549; Weiler, diese Berichte 32, 1908.

²⁾ Weiler, diese Berichte 32, 1051.

Brommesitylen; also beide im Wesentlichen in derselben Weise. Diese Thatsachen werden sowohl durch die schon früher von mir vorgeschlagene Interpretation¹⁾ erklärt, wie auch durch die später von Nef²⁾ gegebene, sofern man dieselben etwas erweitert. Beide Hypothesen entsprechen übrigens den von Hell³⁾ schon früher bei den Halogenfettsäuren aufgestellten. Nach meiner Auffassung würden aus zwei Molekülen Bromid ein Molekül Bromwasserstoff (bzw. aus vier Molekülen Bromid zwei Moleküle Bromwasserstoff) austreten, indem aus dem einen Molekül das Bromatom, aus dem anderen ein Wasserstoffatom entfernt wird, welches zu dessen Bromatom in *o*- oder *p*-Stellung — im Kern oder in der Seitenkette — oder mit ihm in derselben Methylgruppe steht. Das durch Vereinigung der freien Valenzen gebildete Bromid würde durch $\text{Na}_2 + \text{HBr}$ zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoff reducirt werden.

Nach Nef's Anschauung würde aus je einem Molekül Bromid das Bromatom mit einem Wasserstoffatom in derselben Methylgruppe oder in *o*- oder *p*-Stellung — im Kern oder in der Seitenkette — austreten. Darauf würden je zwei Reste sich mit je einer Valenz vereinigen und die beiden anderen freien Valenzen durch den aus $2\text{HBr} + 2\text{Na}$ entstehenden Wasserstoff abgesättigt werden.

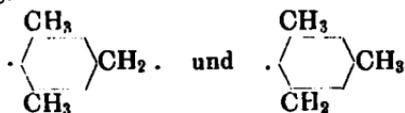
Der letzteren Hypothese möchte ich jetzt indessen nicht nur ihrer grösseren Einfachheit halber, sondern auch aus folgendem Grunde den Vorzug geben. Nach meiner Auffassung sollte entsprechend folgendem Schema aus Brommesitylen eine dem vorläufig noch nicht isolirten *s*-Hexamethyldiphenyl gleiche Menge *s*-Tetramethyldibenzyl entstehen:



¹⁾ Diese Berichte 29, 112; 32, 1058.

²⁾ Ann. d. Chem. 298, 272; 309, 167. ³⁾ Diese Berichte 28, 2442, 2440.

Thatsächlich¹⁾ bildet sich aber bedeutend mehr des Letzteren. Nach Nef's Auffassung, der die Radicale



zu Grunde liegen¹⁾, sind dagegen die Mengenverhältnisse beider Isomeren unabhängig, und es wird sich dasjenige in grösserer Menge bilden, dessen Entstehung die geringsten Hindernisse im Wege stehen. Hierbei ist nun bemerkenswerth, dass das *p*-Bromtoluol zum weitaus grössten Theil als solches reagirt (im Sinne der alten Auffassung), das Brommesitylen dagegen zu etwa $\frac{2}{3}$ als Mesitylbromid. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens ist vielleicht in sterischen Gründen zu suchen. Die Entstehung des Pentamethyldiphenylmethans könnte vielleicht durch die Bildung dreier vicinaler Substituenten, die des Hexamethyldiphenyls durch die zweimalige Bildung dieser Configuration an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen ganz besonders erschwert sein²⁾.

Dass übrigens die Wurtz-Fittig'sche Synthese in Wirklichkeit einen weit complicirteren Verlauf nimmt, machen die regelmässig auftretenden, noch völlig unaufgeklärten, gefärbten, metallorganischen Zwischenproducte zweifellos. Indessen sind die obigen Anschauungen trotzdem nützlich, weil sie einen bis jetzt vollkommen zuverlässigen Wegweiser für die zum Theil recht complicirte Erforschung der mannigfaltigen Endproducte dieser Synthese abgaben.

Experimentelles.

I. Brommesitylen und Natrium.

Zu einer Mischung von 25 g drahtförmigem Natrium und 116 g reinem Mesitylen wurden portionenweise 129 g reines Brommesitylen³⁾

¹⁾ Die von Nef (Ann. d. Chem. 309, 167) beim Brommesitylen allein angenommene Orthoabsplaltung muss nach den beim *p*-Bromtoluol erhaltenen Ergebnissen auch auf die *p*-Stellung ausgedehnt werden. Da sich ferner Brommesitylen und Mesitylbromid quantitativ etwas verschieden verhalten, was bei dieser Erweiterung allein unerklärlich wäre, weil beiderseits dieselben Radicale vorhanden sein würden, ist die Hypothese noch dahin auszudehnen, dass auch ein Wasserstoffatom der das Brom enthaltenden Methylgruppe austreten kann. Dies ist nur beim Mesitylbromid möglich und erklärt, weshalb dieses in ausgedehnterem Maasse als solches (nach der alten Auffassung) reagirt.

²⁾ Vgl. V. Meyer und Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie 2, 404.

³⁾ Das aus reinem Acetonmesitylen durch Bromiren in der Kälte unter Jodzusatz hergestellte und sorgfältig gereinigte Brommesitylen war gegen kochendes alkoholisches Silbernitrat durchaus indifferent, während nach Zusatz von $\frac{1}{4}$ pCt. Mesitylbromid schon in der Kälte eine beträchtliche Menge Bromsilber ausfiel.

gegeben. Das Natrium bedeckte sich bald ohne äussere Wärmezufuhr mit schwarzen Flecken und später mit blauen Krusten. Durch abwechselndes Eintauchen in ein kaltes und heisses Oelbad blieb die innere Temperatur bei etwa 150°. Nach Beendigung der Umsetzung wurde zur Zerlegung der prächtig blauen, hier anscheinend besonders beständigen Zwischenproducte noch 1½ Stunden zum Sieden erhitzt. Die mit absolutem Aether extrahirten Reactionsproducte lieferten nach mehrmaligem Fractioniren (die Siedepunkte dieser Mittheilung sind corrigirt, die Schmelzpunkte nicht corrigirt):

1. Regenerirtes Mesitylen 80 g (abzüglich der eingeführten Menge).
2. 180—315° 1 g gelbliches Oel.
3. 315—345° 28.5 g grösstentheils zu farblosen Krystallen erstarrend.
4. 215—275° bei 17 mm 5 g braunes Oel.
5. 275—320° » » » 10 g braunes Oel, welches wenig weisse Kryställchen ausschied.
6. 320—360° » » » 3 g braunes Oel.
7. Rückstand 2 g.

Die dritte Fraction konnte nur durch mühsames, mehrwöchentliches Krystallisiren aus Alkohol ziemlich vollständig zerlegt werden. Die meistens mit beiden kyrstallisirten Kohlenwasserstoffen übersättigten Lösungen wurden mit dem einen geimpft, und aus der abgossenen, mit dem anderen übersättigten Mutterlauge wurde dieser ebenfalls durch Impfen erhalten.

Es resultirten: 9.7 g reines *s*-Tetramethyldibenzyl; 2.3 g reines Pentamethyldiphenylmethan; 3 g eines krystallisirten Gemisches beider; 11.8 g braunes Oel, welches nach zweimaliger Destillation (zuerst über Natrium zur Zersetzung von wenig Bromid) ergab: bis 315° 1 g; 315—352° 7 g nicht erstarrendes, violet fluorescirendes Oel; Rückstand 3.3 g.

II. Mesitylbromid und Natrium.

Eine Mischung von 84 g reinem Mesitylbromid¹⁾, 104 g Mesitylen und 15 g drahtförmigem Natrium wurde 2 Stunden lang auf etwa 70—80° gehalten, wodurch das Metall in eine schön himmelblaue Masse verwandelt wurde. Nach weiterem mehrstündigem Sieden

¹⁾ Dasselbe wurde nach der Methode von Wispek (diese Berichte 16, 1577) durch Bromiren des Mesitylens in der Hitze dargestellt. Statt der angegebenen, fast theoretischen Ausbeute konnten indes trotz vielfacher Modificirung der von Kleinigkeiten sehr abhängigen Methode abzüglich des regenerirten Mesitylens höchstens 65 pCt. der Theorie erhalten werden. Der Rest besteht aus Brommesitylen und höher bromirten Producten.

wurden durch mehrmaliges Fractioniren der Reactionsproducte aus 184 g Bromid gewonnen:

1. etwas regenerirtes Mesitylen.
2. 167—187° bei 8 mm 65 g weisse, völlig erstarrende Krystallmasse.
3. 187—222° » » » 2 g » » » » »
4. 222—260° » » » 2 g fluorescirendes braunes Oel.
5. 260—327° » » » 8 g dickes braunes Oel, welches wenig Krystalle abschied.
6. Rückstand 3 g dunkelbraunes Harz.

Die wie beim Brommesitylen verarbeitete zweite Fraction lieferte: 30.8 g reines Tetramethyldibenzyl, 19.6 g reines Pentamethyldiphenylmethan, 8.5 g eines Krystallgemisches beider, 5.5 g gelbes, nicht erstarrendes Oel.

Dass das Krystallgemisch ausser den beiden isolirten Kohlenwasserstoffen kein anderes Product enthielt, ging daraus hervor, dass auch die letzten, vor dem Oel sich ausscheidenden, Gemische immer wieder in die charakteristischen Blätter und Nadeln von den richtigen Schmelzpunkten zerlegbar waren. Das Oel lieferte nach zweimaliger Destillation (zuletzt zur Zersetzung geringer Mengen von Bromid über Natrium): 0.5 g Mesitylen, 3.5 g schwach braunes Oel vom Sdp. 310—345°, welches noch 0.5 g einer Mischung der obigen Blätter und Nadeln ausschied; 1 g Rückstand.

Das *s*-Tetramethyldibenzyl, identisch mit dem früher erhaltenen sog. »Dimesityl«, wurde in der Zwischenzeit auch von Moritz und Wolfenstein¹⁾ durch Oxydation des Mesitylens mit Persulfat dargestellt. Es schmilzt bei 77—78° und siedet unzersetzt von 332—332.5° bei 763 mm.

$C_{18}H_{22}$. Ber. C 90.76, H 9.24.

Gef. » 90.79, » 9.84.

Das Pentamethyldiphenylmethan schmilzt bei 67—68° und siedet unzersetzt von 328.5—329° bei 763 mm. Dieser Siedepunktsdifferenz der beiden Isomeren entspricht auch genau die zwischen Dibenzyl und *p*-Benzyltoluol. In beiden Fällen siedet das Dibenzylderivat um 4° höher.

$C_{18}H_{22}$. Ber. C 90.76, H 9.24.

Gef. » 90.67, » 9.29.

In Alkohol oder Eisessig ist dieser Kohlenwasserstoff etwas leichter löslich als das Isomere. Die übrigen organischen Lösungsmittel nehmen beide leicht oder spielend auf. Aus Alkohol scheidet sich das Tetramethyldibenzyl immer in Blättern, das Isomere in grossen Prismen oder flachen Nadeln aus. Die aus Eisessig erhaltenen

¹⁾ Diese Berichte 32, 2532.

schmalen Blätter beider sind so ähnlich, dass dieses Mittel deshalb zur Trennung nicht geeignet ist.

Oxydation des *s*-Tetramethyldibenzyls.

a) Chromsäure in Eisessig oxydirt leicht bei mässiger Wärme, bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure schon lebhaft bei 0°. Ausser zurückgewonnenem Kohlenwasserstoff und wenig neutralem und saurem Oel war nichts isolirbar.

b) Durch längeres Kochen von 2 g Kohlenwasserstoff mit 50 ccm Salpetersäure und 100 ccm Wasser wurden 0.12 g Mesitylsäure, neben mit Dampf nicht flüchtigen Säuren, erhalten, welche, nach der Oxydation mit Permanganat und Entfernung der Nitrosäuren, erhebliche Mengen Trimesinsäure lieferten.

c) Durch 34-stündiges Erwärmen von 1.35 g Kohlenwasserstoff mit 14 g Permanganat in 400 ccm Wasser auf dem Dampfbad unter häufiger Benutzung eines Rührers resultirten, ausser bedeutenden Mengen unveränderten Kohlenwasserstoffs, nur 0.23 g Trimesinsäure, charakterisirt durch ihr Baryumsalz und ihren Ester.

Synthese des *s*-Tetramethyldibenzyls.

Der hierzu verwandte *s*-Dimethylbenzaldehyd wird in besserer Ausbeute als nach der Étard'schen Methode aus Mesitylbromid durch Bleinitrat und nachfolgende Oxydation der nicht aldehydischen neutralen Antheile mit Chromsäure erhalten. Am bequemsten ist aber ein demnächst mitzutheilendes anderes Verfahren.

a) *s*-Tetramethylbenzoïn.

11.5 g *s*-Dimethylbenzaldehyd in 25 ccm Alkohol wurden mit 2 g Cyankalium (99 proc.) in 7 ccm Wasser 6 Stdn. gekocht. Nach Entfernung des unveränderten Aldehyds mit Dampf und noch einmaliger entsprechender Behandlung resultirten 1 g unveränderter Aldehyd und ein hellbraunes Harz, welches durch Soda in 1.3 g reine Mesitylsäure und 8.85 g nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol reines *s*-Tetramethylbenzoïn vom Schmp. 93—94° zerlegt wurde.

$C_{18}H_{20}O_2$. Ber. C 80.60, H 7.46.

Gef. » 80.76, » 7.77.

Der Körper löst sich nicht in Wasser, leicht in Ligroïn und in Alkohol, aus dem sechseckige, lang gestreckte, schwach gelbe Tafeln ausfallen, deren Farbe auch durch Thierkohle nicht verschwindet. Die übrigen Mittel lösen spielend. Fehling'sche Lösung wird schon bei Zimmertemperatur reducirt. Die heisse alkoholische Lösung giebt, entsprechend dem Benzoïn und Cuminöïn, mit concentrirter Kalilauge — am besten anscheinend bei Luftzutritt — eine schmutzig-rothe Färbung, die nach kurzem Kochen verschwindet. Beim Erkalten

fallen schwach gelbliche, in verdünnter Lauge unlösliche, bei 138° schmelzende Nadeln aus (nicht zur Constanz gebracht). Die alkalische Lösung giebt beim Ansäuern wenig farblose Nadeln. Concentrirte Schwefelsäure löst das Tetramethylbenzoïn mit gelber Farbe, die bald unter Abscheidung kohligter Producte in Braun umschlägt. Rauchende Schwefelsäure löst unter gleichzeitiger Schwärzung mit schmutzig-rother Farbe. Aehnlich verhalten sich Anisoïn und *p*-Toluoïn.

b) *s*-Tetramethylbenzoïn, Jodwasserstoff und Phosphor.

0.9 g *s*-Tetramethylbenzoïn, 3.4 ccm rauchende Jodwasserstoffsäure und 0.3 g rother Phosphor 7 Stunden auf 180° erhitzt, lieferten 0.6 g Harz, dem durch Dampf 0.3 g *s*-Tetramethyldibenzyl, identisch mit dem aus den Fittig'schen Synthesen erhaltenen, entzogen wurden. Im Dampfrückstand befanden sich 0.3 g fettglänzende, spröde Kügelchen, die aus Alkohol ein bei 72—75° schmelzendes, phosphorfrees, krystallinisches Pulver gaben.

Bromirung des Pentamethyldiphenylmethans.

Zu 0.8 g fein gepulvertem, mit Wasser überschichtetem Kohlenwasserstoff wurden allmählich unter Kühlung 3.7 g mit etwas Jod versetztes Brom gegeben, die anfangs verflüssigte, dann klumpig gewordene Masse verrieben und nochmals mit 4 g Brom versetzt. Nach eintägigem Stehen mit Natronlauge, Wasser, Alkohol und Aether behandelt und aus Benzol krystallisirt, verblieben 0.9 g farblose, von Rhomben begrenzte Tafeln oder auch dicke Nadeln vom Schmp. 230—232°.

$C_{18}H_{18}Br_4$. Ber. Br 57.73, C 38.99, H 3.28.

Gef. » 57.46, » 38.96, » 3.62.

Das Bromid ist in heissem Benzol leicht, in kaltem mässig löslich; Amylalkohol löst etwas schwerer; Aethylalkohol oder Aether fast garnicht. Die heisse, amyalkoholische Lösung scheidet beim raschen Abkühlen kleine Nadeln aus, welche sich in der Flüssigkeit allmählich in die von Rhomben begrenzten Tafeln umwandeln. (Aehnliche Verhältnisse beim *s*-Hexabromtetramethyldibenzyl¹⁾ vom Schmp. 280°.) Da das Tetrabrompentamethyldiphenylmethan durch 1½-stündiges Kochen mit alkoholischem Natron weder Brom abgab, noch den Schmelzpunkt veränderte, befindet sich das gesammte Brom im Kern. Die benzolischen Mutterlaugen dieses Bromides enthielten noch ein zweites, etwas leichter lösliches Product.

Oxydation des Pentamethyldiphenylmethans.

a) Mit Chromsäure, Eisessig und etwas Schwefelsäure wird dasselbe ebenso wie sein Isomeres schon bei 0° sehr lebhaft oxydirt,

¹⁾ Diese Berichte 27, 2525.

wobei der grösste Theil völlig verbrennt. Ausser unverändertem Kohlenwasserstoff, geringen Mengen einer nicht zu charakterisirenden Säure und eines braunen, neutralen Oeles wurden aus 1 g nur 0.03 g schwefelgelbe, in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln gewonnen, welche bei 229—232° schmolzen und bei höherem Erhitzen als zarte, gelbe Nadelchen sublimirten. Wahrscheinlich lag das noch unbekannte 1.3.5.7-Tetramethylantrachinon vor, welches indessen die Färbungen des Anthrachinons selbst mit verschiedenen reducirenden Mitteln nicht zeigte.

b) 2 g Kohlenwasserstoff wurden mit 12 g Permanganat, etwas Soda und 440 ccm Wasser 106 Stunden unter häufigem Rühren auf dem Wasserbad erhitzt. Ausser 0.95 g Ausgangsmaterial, liess sich als einziges Oxydationsproduct 1 g bei 350—355° unter Bräunung sinternder, mit Dampf nicht flüchtiger Säure gewinnen, die aus heissem Wasser, worin sie schwer löslich ist, in kleinen, weissen Prismen ausfällt. Ihre ammoniakalische Lösung giebt im Gegensatz zur Trimesinsäure mit Chlorbaryum keinen Niederschlag. Der mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol dargestellte Ester krystallisirt aus Holzgeist, welcher heiss mässig, kalt schwer löst, in concentrisch gruppirt, farblosen Nadeln, welche lufttrocken constant bei 130—146° schmelzen. Erhitzt man dieselben jedoch vorher einige Zeit auf 100°, so schmelzen sie constant bei 146—147°. Das Verhalten beruht offenbar auf einem, auch im Vacuum über Schwefelsäure nicht entweichenden Gehalt an Methylalkohol, der aber nur $\frac{1}{2}$ Molekül entsprechen würde. Eine Mischung mit dem bei 143° schmelzenden Trimesinsäuretrimethylester schmolz bei 98—105°. Der Schmelzfluss des neuen Esters erstarrt zu einer glasigen, auch nach längerer Zeit oder durch Impfen nicht wieder krystallinisch werdenden Masse. Aus Benzol-Ligroin fällt er leicht gummiartig aus, beim Impfen jedoch in derben Tafeln.

$C_{23}H_{20}O_{11}$ (Benzophenonpentacarbonsäurepentamethylester).

Ber. C 58.47, H 4.24.

Gef. » 58.22, 57.91, » 4.80, 4.84.

c) 8 g Pentamethyldiphenylmethan in 80 ccm Schwefelkohlenstoff wurden portionenweise mit einer Lösung von 11.4 g Chromylchlorid in 80 ccm Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stunden versetzt, wobei eine Erwärmung kaum wahrzunehmen war.

a) Das von etwas gelöstem Chromatniederschlag schwach braune Schwefelkohlenstofffiltrat hinterliess 2.5 g nicht erstarrendes, gelbliches Oel, welches durch Kochen mit alkoholischem Natrium u. s. w. 0.75 g Chlorsilber, entsprechend 1.5 g $C_{18}H_{21}Cl$ gab. In dem erhaltenen, ebenfalls nicht weiter zu reinigenden Oel war vielleicht wegen der Rothfärbung mit concentrirter Schwefelsäure das aus dem entsprechenden Chloride entstandene Pentamethylbenzhydrol vorhanden (s. unten).

β) Der mit Eis und schwefliger Säure zersetzte braune Chromatniederschlag gab an Bisulfit 0.15 g mit Dampf flüchtigen, öligen Aldehyd ab, sowie 0.2 g mit Dampf nicht flüchtigen, zum Theil krystallisirenden Aldehyd, beide charakterisirt durch Bildung eines Oxims und eines grünen Malachitgrünfarbstoffes mit Dimethylanilin. Die mit Bisulfit extrahirten Producte hinterliessen 5.5 g bräunliches Oel, welches in 0.3 g Vorlauf, 1 g schwarzbraunen, harzigen Rückstand und 4 g einer bei 9.5 mm von 196—217° übergehenden Krystallmasse zerlegt wurde. Diese gab aus Alkohol, neben wenig öligen Mutterlaugenproducten, 3.8 g Mesitylmesitylen, identisch mit dem nach Friedel-Crafts erhaltenen Keton (s. unten).

$C_{13}H_{20}O$. Ber. C 85.71, H 7.94.
Gef. » 85.55, » 8.21.

Synthese des Pentamethyldiphenylmethans.

a) Das Pentamethylbenzhydrol entsteht nach dem Verfahren von Elbs¹⁾ quantitativ aus Mesitylmesitylen²⁾, Zinkstaub und wässrig-alkoholischem Kali.

$C_{18}H_{22}O$. Ber. C 85.04, H 8.66.
Gef. » 85.42, » 9.01.

Das Hydrol schmilzt bei 98—99° zu einem auch in der Kältebeständigen, äusserst dicken Syrup, der erst beim Impfen rasch krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol oder Ligroin, welche leicht lösen, scheiden sich langsam dicke Prismen ab. Die übrigen organischen Lösungsmittel nehmen das Product spielend auf; kalte concentrirte Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe mit einem Stich in's Bräunliche, welche auf Salpeterzusatz in ein intensives Citronengelb, der Lösungsfarbe des Mesitylmesitylens, umschlägt. Die rothe Lösung, welche bei längerem Stehen schwarze Zersetzungsproducte bildet, wird durch Eingiessen in Wasser entfärbt³⁾. Das Hydrol wird durch Benzoylchlorid und Natronlauge, sowie durch Phenylisocyanat oder Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur garnicht verändert. In der Siedehitze wirkt Phenylisocyanat höchstens unvollkommen ein; durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat, farblose, rechteckige, längliche Blättchen vom Schmp. 111.5—112°. In kaltem Alkohol ist es mässig, in heissem leicht löslich; die übrigen organischen Mittel nehmen es schon in der Kälte spielend auf. Gegen concentrirte Schwefelsäure zeigt es das Verhalten des Hydrols.

$C_{20}H_{24}O_2$. Ber. C 81.08, H 8.11.
Gef. » 81.15, » 8.23.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 33, 184.

²⁾ Weiler, diese Berichte 32, 1910.

³⁾ *o*-, *m*-, *p*-Xylylphenylcarbinol lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (Elbs, Journ. für prakt. Chem. (2) 35, 465).

Diese grosse Indifferenz des Pentamethylbenzhydrols gegen die üblichen Reagentien auf Hydroxyl ist vielleicht entsprechend dem Esterificirungsgesetz von V. Meyer und ähnlichen Reactionser-schwerungen auf *o,o*-Substitution der Carbinolgruppe zurückzuführen.

b) 0.6 g Pentamethylbenzhydrol wurden mit 2.8 ccm Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1.7) und 0.1 g rothem Phosphor 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Ausser wenig neutralem Oel, wurden 0.35 g Pentamethyldiphenylmethan erhalten, identisch mit dem aus den Fittig'schen Synthesen gewonnenen.

44. Emil Fischer und Adolf Windaus: Ueber die Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen bei den Homologen des Anilins.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 20. Januar.)

Bei den bekannten »Synthesen aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Molekül«¹⁾ hat A. W. Hofmann vor 27 Jahren die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass einige aromatische Amine, welche mehrere Methyl- im Benzolkern enthalten, wohl noch bei der Methylierung tertiäre Basen bilden, dass Letztere sich aber beim Erhitzen mit Jodmethyl selbst bis 150° nicht zu quaternären Ammoniumjodiden vereinigen lassen. Dahin gehören ein Cumidin²⁾, welches später als Mesidin erkannt wurde, ferner das tetramethylirte und das pentamethylirte Amidobenzol³⁾. Eine ähnliche Schwierigkeit zeigte sich auch bei einem tertiären Dimethylxylylidin⁴⁾, nur mit dem Unterschiede, dass hier durch Jodmethyl bei 150° die Ammoniumbildung zwar eintrat, aber die Ausbeute sehr gering war. Bei dem Cumidin war diese Erscheinung um so überraschender, als eine isomere Base sich leicht in den quaternären Ammoniumkörper hatte überführen lassen; und Hofmann fügte deshalb der Besprechung dieser Verhältnisse die treffende Bemerkung zu: »Diese Unfähigkeit (der tertiären Base), sich noch weiter mit Jodmethyl zu verbinden, muss in irgend einer Beziehung zur Anordnung des Materials im Molekül stehen«⁵⁾.

In unverkennbarem Zusammenhang mit jener Erscheinung stand das ungewöhnliche Verhalten der dem Tetramethyl- und dem Pentamethyl-Amidobenzol entsprechenden Nitrile⁶⁾, welche nach den gleich-

¹⁾ Diese Berichte 5, 704.

²⁾ Diese Berichte 5, 718.

³⁾ Diese Berichte 18, 1824.

⁴⁾ Diese Berichte 5, 713.

⁵⁾ Diese Berichte 5, 718.

⁶⁾ Diese Berichte 17, 1415 u. 18, 1825.