

296. August Klages und Rudolf Keil: Das Verhalten der Vinylgruppe bei der Reduction. Aethylirte Benzole.

(Eingegangen am 11. Mai 1903.)

Reducirt man reines, monomolekulares Styrol,  $C_6H_5.CH:CH_2$ , in siedender, absolut-alkoholischer Lösung mit Natrium, so entsteht daraus glatt Aethylbenzol:  $.CH:CH_2 \longrightarrow .CH_2.CH_3$ . Dasselbe gilt von den Kernhomologen des Vinylbenzols.

Stufenweise Einführung von vier Aethylgruppen  
in das Benzol.

Aethylbenzol.

Das Ausgangsmaterial bildete das *Phenylmethylcarbinol*,  $C_6H_5.CH(OH).CH_3$ , das aus Benzaldehyd und Jodmethylmagnesium nach der Grignard'schen Reaction bereitet wurde. Sdp.  $94^\circ$  (i. D.) unter 12 mm Druck. Das Chlorid des Carbinols wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Pyridin 6 Stunden im Rohre auf  $130^\circ$  erhitzt. Ausbeute aus 30 g Chlorid 17 g reines, über Natrium destillirtes *Styrol*. Sdp.  $33^\circ$  unter 10 mm,  $146^\circ$  unter 750 mm Druck (i. D.). Schmelzpunkt des Dibromids  $74^\circ$ .

$$\begin{aligned} d_4^{13} &= 0.9121 \quad / \quad C_8H_8 \text{ (} \overline{14} \text{)}. & \text{M.-R. } & 35.24. \\ n_D &= 1.5488 \quad \backslash & \text{Gef. } & \text{» } 36.25. \end{aligned}$$

Die Werthe stimmen mit denen von Nasini und Bernheimer<sup>1)</sup> angegebenen überein, welche die Dichte zu 0.90595 bei  $17^\circ/4^\circ$  und den Brechungsexponenten  $n_D$  zu 1.5434 fanden. Daraus berechnet sich eine Mol.-Refr. von 36.18. Andere Angaben der Literatur sind weniger genau.

In eine Lösung von 12 g Styrol in 120 g absolutem Alkohol wurden auf lebhaft siedendem Wasserbade 12 g Natrium rasch eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde in geeigneter Weise mit Wasser verdünnt, angesäuert und ausgeäthert. Das erhaltene *Aethylbenzol* wurde 2 Stunden auf der Schüttelmaschine mit wässriger Permanganatlösung geschüttelt, getrocknet und fractionirt. Sdp.  $30^\circ$  unter 10 mm Druck,  $136^\circ$  (i. D.) bei 762 mm. Ausbeute 10 g.

$$\begin{aligned} d_4^{14} &= 0.8736 \quad / \quad C_8H_{10} \text{ (} \overline{13} \text{)}. & \text{M.-R. } & 35.64. \\ n_D &= 1.4990 \quad \backslash & \text{Gef. } & \text{» } 35.68. \end{aligned}$$

Aethylbenzol, nach Fittig, unter den gleichen Bedingungen fractionirt: Sdp.  $136^\circ$  bei 762 mm. Specifisches Gew. 0.8730 bei  $14^\circ/4^\circ$ ,  $n_D$  1.4987 bei  $14^\circ$  (M.-R. gef. 35.63).

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 15, 84.

*p*-Diäthylbenzol.

Acetoäthylbenzol ist bereits von Klages und Pierstorff<sup>1)</sup> in das 1-Aethyl-4-vinylbenzol,  $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH_2$ , übergeführt worden.

Das als Zwischenprodukt auftretende Chlorid des Carbinols,  $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH_3$ , erhitzt man am besten mit der gleichen Menge Pyridin in der Volhard'schen Bombe 6 Stunden auf 120°. Ausbeute aus 40 g des Chlorids 22 g reines Aethylvinylbenzol. Sdp. 68° (i. D.) unter 11 mm Druck; beim Erhitzen auf den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck wird das Styrol dickflüssig.

$$\begin{array}{l} d_4^{15} = 0.8953 \\ n_D = 1.5377 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} C_{10}H_{12} \text{ (14)}. \\ \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{» } 46.18. \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{M.-R. 44.45.} \\ \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{» } 46.18. \end{array}$$

Versetzt man eine Lösung von Aethylvinylbenzol in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung mit einer verdünnten Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff bis zur deutlichen Gelbfärbung und verdampft das Lösungsmittel im Vacuum, so erhält man das Dibromid,  $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ , als strahlige Krystallmasse. Farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin. Schmp. 66°.

0.1643 g Sbst.: 0.2110 g AgBr.

$C_{10}H_{12}Br_2$ . Ber. Br 54.8. Gef. Br 54.65.

14 g Aethylvinylbenzol in 140 g siedendem absolutem Alkohol wurden durch Eintragen von 14 g Natrium reducirt. Die erhaltene Fraction wurde 2 Stunden mit Permanganatlösung geschüttelt. Ausbeute 12 g reines *p*-Diäthylbenzol.

$$\begin{array}{l} d_4^{14} = 0.8675 \\ n_D = 1.4978 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} C_{10}H_{14} \text{ (13)}. \\ \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{» } 45.26. \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{M.-R. 44.85.} \\ \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{» } 45.26. \end{array}$$

Mit Brom und Bromaluminium entsteht Tetrabromdiäthylbenzol<sup>2)</sup>, Schmp. 112°, das bereits von Vosswinkel<sup>2)</sup> dargestellt wurde.

*asymm.* Triäthylbenzol

ist von Klages<sup>3)</sup> aus technischem Triäthylbenzol abgeschieden worden. Synthetisch liess es sich durch Einführung einer weiteren Acetylgruppe in das *p*-Diäthylbenzol und Reduction derselben erhalten.

Aceto-*p*-diäthylbenzol,  $(C_2H_5)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ , ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, die in guter Ausbeute aus *p*-Diäthylbenzol und Acetylchlorid nach der Friedel-Crafts'schen Reaction entsteht. Sdp. 151—152° unter 17 mm Druck, 246—247° (i. D.) bei 769 mm. Specifisches Gew. 0.9687 bei 16°/4°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2250 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 316 [1889].

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 394.

0.0844 g Sbst.: 0.2534 g CO<sub>2</sub>, 0.0714 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 81.8, H 9.1.

Gef. » 81.8, » 9.4.

Das Oxim ist ein Oel.

Beim Behandeln des Ketons mit Natrium und Alkohol wurde statt des erwarteten Carbinols C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O direct der Kohlenwasserstoff C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>, das 1,4-Diäthylvinylbenzol, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH:CH<sub>2</sub>, erhalten. Sdp. 96—97° bei 12 mm Druck. Der Kohlenwasserstoff reducirte zwar alkoholische Permanganatlösung und entfärbte Brom; bei der Art seiner Gewinnung ist es aber nicht ausgeschlossen, das er schon geringe Mengen Triäthylbenzol enthält. Er zeigte folgende Constanten:

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{16} = 0.8915 \\ n_D = 1.5139 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{C}_{12}\text{H}_{16}(\bar{14}). \text{ M.-R. } 53.5. \\ \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{» } 55.24. \end{array}$$

Reducirt man ihn energisch mit Natrium und Alkohol, so liefert er reines *asymm.* Triäthylbenzol. Farblose, schwach möhrenartig riechende Flüssigkeit. Sdp. 99° unter 15 mm Druck, 217—218° (i. D.) unter 755 mm.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{17} = 0.8819 \\ n_D = 1.4983 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{C}_{12}\text{H}_{18}(\bar{3}). \text{ M.-R. } 54.05. \\ \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{» } 53.83. \end{array}$$

Das s. Z. von Klages gewonnene *asymm.* Triäthylbenzol zeigte unter den gleichen Bedingungen denselben Siedepunkt, ein specifisches Gew. von 0.8811 bei 17°/4° und einen Brechungsexponenten von 1.5010 für D-Licht (gef. M.-R. 54.2).

Mit Brom und Bromaluminium, oder unter Zusatz von etwas Jod, liefern beide Kohlenwasserstoffe unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung dasselbe *Tribrom-asymm.-triäthylbenzol*. Farblose, glänzende Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmp. 88—90°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer löslich in Ligroin.

0.1281 g Sbst.: 0.1720 g CO<sub>2</sub>, 0.0357 g H<sub>2</sub>O. — 0.1724 g Sbst.: 0.2416 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>3</sub>. Ber. C 36.09, H 3.77, Br 60.1.

Gef. » 36.60, » 3.11, » 59.6.

*Symm.* Triäthylbenzol<sup>1)</sup> wurde vergleichsweise geprüft. Es ergab sich:  $d_4^{17} = 0.8636$ ,  $n_D = 1.4951$  bei derselben Temperatur. Sdp. 95° (i. D.) bei 14 mm, 215° (i. D.) bei 755 mm Druck. *symm.* Triäthylbenzol zeigt einen niederen Siedepunkt und ein niederes spec. Gewicht als die unsymmetrische Verbindung.

<sup>1)</sup> l. c.

### 1.2.4.5-Tetraäthylbenzol.

*asymm.*-Triäthylbenzol liefert nach Friedel-Crafts mit Acetylchlorid das *1.2.4-Triäthyl-5-acetobenzol*,  $(C_2H_5)_3C_6H_2.CO.CH_3$ , in guter Ausbeute.

Das Keton ist ein farbloses, etwas dickflüssiges Oel von schwachem Geruch. Sdp.  $146^\circ$  (i. D.) bei 13 mm Druck. Spec. Gew. 0.9634 bei  $12^\circ/4^0$ .

0.1276 g Sbst.: 0.3854 g  $CO_2$ , 0.1158 g  $H_2O$ .  
 $C_{14}H_{20}O$ . Ber. C 82.30, H 9.80.  
 Gef. » 82.37, » 10.08.

Mit Natrium und Alkohol entstand daraus das *1.2.4-Trimethyl-5-äthylol-(5<sup>1</sup>)-benzol*,  $(C_2H_5)_3C_6H_2.CH(OH).CH_3$ , das bei  $149^\circ$  unter 13 mm Druck destillierte und alsbald zu festen Krystallen erstarrte. Es schmilzt bei  $45^\circ$ , ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, durchsichtigen Nadeln.

0.1268 g Sbst.: 0.3796 g  $CO_2$ , 0.1190 g  $H_2O$ .  
 $C_{14}H_{22}O$ . Ber. C 81.55, H 10.68.  
 Gef. » 81.66, » 10.44.

Das *Phenylurethan des Carbinols*, farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol, schmilzt bei  $75-76^\circ$ . Es ist leicht löslich in Alkohol und Benzol; krystallisiert aus Ligroin in weichen Blättern.

Das Carbinol wurde durch Behandeln mit Salzsäuregas, Erhitzen mit Pyridin und Reduction des erhaltenen Styrols direct in das *1.2.4.5-Tetraäthylbenzol*<sup>1)</sup> übergeführt. Fast geruchloses Oel, Sdp.  $248^\circ$  (i. D.) bei 755 mm Druck. Spec. Gew. 0.8884 bei  $16^\circ/4^0$ ;  $n_D$  1.5041 bei derselben Temperatur.

Das *Tetrabromid*<sup>2)</sup> scheidet sich beim Eintropfen des Kohlenwasserstoffs in Brom sofort in fester Form unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung aus. Aus Alkohol krystallisiert es in langen, prächtigen Nadeln vom Schmp.  $113^\circ$ . (Jacobsen  $112.5^0$ )

Einführung von Aethylgruppen in Homologe des Benzols.

#### *p*-Aethyl-toluol, $C_2H_5.C_6H_4.CH_3$ .

*p*-Acetotoluol,  $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$ , Sdp.  $113^\circ$  bei 17 mm,  $220^\circ$  (i. D.) unter 760 mm Druck, liefert beim Behandeln mit Natrium und Alkohol in einer Ausbeute von 60 pCt. *1-Methyl-4-äthylol-(4<sup>1</sup>)-benzol*,  $CH_3.C_6H_4.CH(OH).CH_3$ . Das Carbinol ist ein farbloses, viscoses Oel von schwachem Geruch. Es siedet bei  $120^\circ$  unter 19 mm

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2819 [1888].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2818 [1888]; 31, 1716 [1899].

Druck, bei 219° unter 756 mm. Spec Gew. 0.9668 bei 15.5°/4°. In einer Kältemischung wird es nicht fest.

0.1021 g Sbst.: 0.2968 g CO<sub>2</sub>, 0.0788 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 79.39, H 8.33.

Gef. » 79.30, » 8.57.

Das *Phenylurethan* schmilzt bei 95–96°. Es ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, schwerer löslich in Alkohol, Ligroin und Eisessig.

0.1185 g Sbst.: 5.9 ccm N (24°, 758 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 5.49. Gef. N 5.49.

Das *Chlorid des Carbinols* wurde nur als Zwischenproduct hergestellt. Es ist ein fast farbloses Oel, das beim Erhitzen lebhaft Salzsäure abspaltet. Mit Pyridin vereinigt es sich in der Kälte zu einem öligen Additionsproducte, das nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Zur Reinigung wurde es mehrere Male in Alkohol aufgenommen und mit Aether gefällt. Es ist ein *Pyridylumchlorid* der Formel

Cl

C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>:N.CH(CH<sub>3</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>, das mit feuchtem Silberoxyd sich in eine in Wasser leicht lösliche, stark alkalisch reagirende Base überführen lässt. Die wässrige Lösung der freien Base zersetzt sich beim Eindampfen. Sie liefert mit einer wässrigen Pikrinsäurelösung in der Kälte einen röthlich-gelben Niederschlag, der aus Alkohol und Wasser sich in Form kleiner, gelber Nadelchen erhalten lässt. Schmelzpunkt des Pikrats 116–117°.

0.1238 g Sbst.: 14.2 ccm N (19°, 760 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 13.14. Gef. N 13.19.

Das *Platindoppelsalz der Base* entsteht als eigelber Niederschlag beim Versetzen einer Lösung des Pyridylumchlorids mit einer Platinchloridlösung. Aus salzsäurehaltigem Wasser kann es in kleinen Krystallen vom Schmp. 208° erhalten werden.

0.081 g Sbst.: 0.020 g Pt.

C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>NCl<sub>6</sub>Pt. Ber. Pt 24.24. Gef. Pt 24.46.

*p-Methyl-vinyl-benzol*. CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH<sub>2</sub>. 25 g Pyridylumchlorid wurden mit 25 g Pyridin 5 Stunden auf 120° erwärmt. Beim Erkalten hatten sich reichliche Mengen krystallisirten salzsauren Pyridins abgeschieden. Durch Eingiessen des Reactionsproductes in angesäuertes Wasser, Ausäthern u. s. w. wurden 14 g reines, über Natrium destillirtes *p-Methylvinylbenzol*, Sdp. 63° (i. D.) unter 15 mm Druck, erhalten.

0.1315 g Sbst.: 0.4392 g CO<sub>2</sub>, 0.101 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>. Ber. C 91.52, H 8.47.

Gef. » 91.17, » 8.53.

$$\begin{array}{l} d_4^{16} = 0.8978 \\ n_D = 1.5306 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} C_9H_{10} \text{ (i.)} \\ \text{Gef. } \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{M.-R. } 39.85. \\ \text{» } 40.55. \end{array}$$



es sich unter lebhaftem Stossen nach einigen Stunden ausscheidet. Temperatur der siedenden Flüssigkeit 85°.

Durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd entsteht aus dem Pyridylumchlorid eine starke, in Wasser leicht lösliche Base, die sich als ein übelriechendes, sehr veränderliches Oel aussalzen lässt. Durch Eindampfen der wässrigen Lösung mit Salzsäure entsteht das ursprüngliche Chlorid vom Schmp. 153°; mit Bromwasserstoffsäure das

*Pyridylumbromid*, 
$$\text{C}_5\text{H}_5 : \overset{\text{Br}}{\text{N}} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$$
, derbe Krystalle aus einem Gemisch von Alkohol und Aether. Schmp. 144—145°.

0.1172 g Sbst.: 0.0767 g AgBr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{NBr}$ . Ber. Br 27.39. Gef. Br 27.80.

Pikrinsäure fällt aus der wässrigen Lösung der Base das *Pikrat* als käsigen, grüngelben Niederschlag. Aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisierend, Schmp. 161—162°, die schwer löslich in Alkohol und Wasser sind. Das Pikrat, 
$$\text{C}_5\text{H}_5 : \overset{\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2}{\text{N}} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$$
, entsteht aus den Componenten unter Austritt von einem Molekül Wasser.

0.1192 g Sbst.: 0.2512 g CO<sub>2</sub>, 0.0548 g H<sub>2</sub>O. — 0.1381 g Sbst.: 15.9 ccm N (14°, 747 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_7$ . Ber. C 57.27, H 4.64, N 12.73.

Gef.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C} 57.46, \\ \text{H} 5.00, \\ \text{N} 12.97. \end{array} \right.$

*Vinyl-m-xylol* ist ein farbloses, dünnflüssiges, lichtbrechendes Oel, das sich in reinem Zustande unverändert aufbewahren lässt und über Natrium ohne Veränderung destillirt. Sdp. 79—80 unter 12 mm Druck.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{21.5} = 0.9022 \\ n_D = 1.5214 \end{array} \right\} \text{C}_{10}\text{H}_{12} \left( \left[ \frac{4}{3} \right] \right). \text{ M.-R. } 44.45. \\ \text{Gef. } \left\{ \begin{array}{l} \text{C} 88.81, \\ \text{H} 11.19. \end{array} \right. \text{ » } 44.51.$$

0.1242 g Sbst.: 0.4126 g CO<sub>2</sub>, 0.1061 g H<sub>2</sub>O.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ . Ber. C 90.90, H 9.09.

Gef.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C} 90.58, \\ \text{H} 8.75 \end{array} \right.$

20 g des Styrols wurden mit Natrium reducirt, das erhaltene Destillat 2 Stunden mit Permanganat auf der Schüttelmaschine behandelt und fractionirt. Ausbeute 15 g reines *Aethyl-m-xylol*, Sdp. 67—68° (i. D.) unter 12 mm, 184—185° (i. D.) unter 754 mm Druck.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{16} = 0.8772 \\ n_D = 1.5033 \end{array} \right\} \text{C}_{10}\text{H}_{14} \left( \left[ \frac{3}{2} \right] \right). \text{ M.-R. } 44.84. \\ \text{Gef. } \left\{ \begin{array}{l} \text{C} 88.24, \\ \text{H} 11.76. \end{array} \right. \text{ » } 45.21.$$

*Aethyl-m-xylol* ist sowohl nach der Fittig'schen, wie nach der Friedel-Crafts'schen Reaction aus *m-Xylol*<sup>1)</sup> erhalten worden. Es

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 139, 192; diese Berichte 23, 992 [1890].



*Aethyl-p-rylol* siedet unter 10 mm Druck bei 64°, unter 759 mm bei 185.5 (i. D.).

$$\begin{array}{l} d_4^{17} = 0.8824 \\ n_D = 1.5026 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} C_{10}H_{14}(\frac{1}{3}). \\ \text{Gef. } \quad \text{»} \quad 44.82. \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{M.-R. 44.84.} \\ \text{»} \quad 44.82. \end{array}$$

Der Kohlenwasserstoff findet sich ebenfalls unter den Einwirkungsproducten von Chlorzink auf Campher<sup>1)</sup>. Das spec. Gewicht dieses Kohlenwasserstoffs ist nicht bekannt, der Siedepunkt wird zu 186° angegeben.

Mit Brom und Bromaluminium entsteht daraus das *1.4-Dimethyl-2-äthyl-3.4.5-tribrombenzol*, Nadeln aus Alkohol, Schmp. 89°.

0.2167 g Sbst.: 0.3300 g AgBr.

$C_{10}H_{11}Br_3$ . Ber. Br 64.69. Gef. Br 64.79.

### *p*-Aethyl-isopropyl-benzol.

25 g Cuminaldehyd wurden langsam in eine klare Lösung eingetragen, die aus 5 g Magnesium, 26 g Jodmethyl und 100 ccm Aether bereitet war. Nach Beendigung der stürmischen Einwirkung wurde das Gemisch noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten mit Eiswasser versetzt. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung des Aldehyds mit Bisulfidlösung durchgeschüttelt. Bei der Destillation im Vacuum wurden direct 18 g *Isopropyl-vinyl-benzol*,  $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH_2$ , erhalten. Das Styrol bildet ein dünnflüssiges, angenehm citronenartig riechendes Oel, das unter 10 mm Druck bei 76° siedet. Das Dibromid schmolz bei 71°.

$$\begin{array}{l} d_4^{15} = 0.8799 \\ n_D = 1.5198 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} C_{11}H_{14}(\frac{1}{4}). \\ \text{Gef. } \quad \text{»} \quad 50.42. \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{M.-R. 49.05.} \\ \text{»} \quad 50.42. \end{array}$$

Der Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem *p*-Isopropylstyrol, das Perkin<sup>2)</sup> bei der trocknen Destillation der Cumenylacrylsäure und auf anderem Wege erhielt. Das von Perkin angegebene spec. Gewicht beträgt 0.8902 bei 15°, liegt also etwas höher.

*p*-Aethyl-isopropyl-benzol wurde in guter Ausbeute durch Reduction des Styrols erhalten. Sdp. 72° unter 10 mm Druck. 196° (i. D.) bei 763 mm.

$$\begin{array}{l} d_4^{16} = 0.8606 \\ n_D = 1.4928 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} C_{11}H_{16}(\frac{1}{3}). \\ \text{Gef. } \quad \text{»} \quad 49.80. \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{M.-R. 49.44.} \\ \text{»} \quad 49.80. \end{array}$$

*Tetrabrom-p-äthylisopropylbenzol* ist leicht löslich in Benzol, schwerer löslich in Alkohol. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 246°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2348 [1890].

<sup>2)</sup> Jahresber. 1877, 379, 791.

0.2045 g Sbst.: 0.3295 g AgBr.

$C_{11}H_{12}Br_4$ . Ber. Br 68.96. Gef. Br 68.65.

*p*-Aethylisopropylbenzol ist von Paul von der Becke<sup>1)</sup> aus Aethylbenzol, *n*-Propylbromid und Aluminiumchlorid erhalten worden. Der Siedepunkt wird zu 197—198° angegeben; in den Derivaten zeigen sich kleine Abweichungen.

Aethylisopropylbenzol löst sich bei gelinder Wärme leicht in 6 pCt. anhydridhaltiger Schwefelsäure auf. Die mit Wasser verdünnte Lösung liefert mit concentrirten Lösungen von Magnesium-, Zink- und Kupfer-Sulfat charakteristische Fällungen der entsprechenden Salze. Das Magnesiumsalz, farblose, glänzende Blättchen aus Wasser, enthält 4 Mol. Krystallwasser.

0.1567 g Sbst. verloren bei 120° 0.0243 g H<sub>2</sub>O.

$(C_{11}H_{15}SO_3)_2Mg + 4H_2O$ . Ber. H<sub>2</sub>O 15.85. Gef. H<sub>2</sub>O 15.5.

Das Zinksalz krystallisirt aus Wasser ebenfalls in glänzenden Blättchen mit 4 Mol. Wasser.

0.150 g Sbst. verloren bei 120° 0.0195 g H<sub>2</sub>O. — 0.1305 g Trockensubstanz: 0.0202 g ZnO.

$(C_{11}H_{15}SO_3)_2Zn + 4H_2O$ . Ber. H<sub>2</sub>O 12.2, Zn 12.52.

Gef. » 13.0, » 12.40.

Das Baryumsalz ist leicht löslich und wird beim Eindampfen der filtrirten Lösung in Krystallkrusten gewonnen. Aus dem bei 115° getrockneten Salz wurde das *Sulfochlorid*,  $(C_2H_5)(C_3H_7)C_6H_3 \cdot SO_2Cl$ , dargestellt. Es ist ein farbloses, fast geruchloses Oel, das bei 158° unter 10 mm Druck unzersetzt siedet. Spec. Gewicht 1.1901 bei 17°/4°.

0.3992 g Sbst.: 0.2397 g AgCl. — 0.5076 g Sbst.: 0.4588 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_{11}H_{15}SO_2Cl$ . Ber. Cl 14.4, S 12.98.

Gef. » 14.8, » 12.41.

Das daraus durch Einwirkung von Anilin gewonnene *Sulfanilid*,  $(C_2H_5)(C_3H_7)C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ , schmolz bei 110° (Becke: 92—93°).

0.1338 g Sbst.: 5.6 ccm N (14°, 746 mm).

$C_{17}H_{21}SO_2N$ . Ber. N 4.62. Gef. N 4.83.

#### 1.2.4-Trimethyl-5-äthyl-benzol (Aethyl-pseudocamol).

Das 1.2.4-Trimethyl-5-vinyl-benzol ist z. Zeit von Klages aus dem Acetat des 1.2.4-Trimethyl-5-äthylol-benzols und Kali gewonnen worden. Besser lässt es sich aus dem Chlorid dieses Carbinols durch Erhitzen mit Pyridin auf 120° erhalten. Sdp. 97° unter 13 mm

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3193 [1890].

Druck. Dünflüssiges Oel, das beim Erhitzen auf den Siedepunkt, oder bei längerem Aufbewahren dickflüssig wird.

$$\begin{array}{l} d_4^{17} = 0.9137 \quad (C_{11}H_{14}(\frac{4}{4})). \quad \text{M.-R. 49.04.} \\ n_D = 1.5379 \quad \quad \quad \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{» 50.70.} \end{array}$$

Ausbeute aus 60 g des Carbinols 36 g reines Vinylpseudocumol. Bei der Reduction mit Natrium wurden daraus 30 g *Aethylpseudocumol* erhalten. Sdp. 88° bei 13 mm Druck, 208° (i. D.) bei 758 mm.

$$\begin{array}{l} d_4^{14} = 0.8890 \quad (C_{11}H_{16}(\frac{3}{3})). \quad \text{M.-R. 49.43.} \\ n_D = 1.5077 \quad \quad \quad \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{» 49.70.} \end{array}$$

In schwach rauchender Schwefelsäure von 6 pCt. Anhydrid löst sich *Aethylpseudocumol* bei gelindem Erwärmen leicht auf. Aus der Lösung kann durch vorsichtigen Zusatz von Eisstücken die Sulfosäure direct in festem Zustande abgeschieden werden. Wenig hygroskopische Blättchen, leicht löslich in heissem Benzol, daraus beim Abkühlen in kugelig gruppirten Nadeln krystallisirend. Schmp. 70—72°.

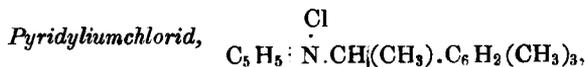
0.0766 g Sbst.: 0.776 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. S 14.0. Gef. S 13.9.

Wässrige Lösungen der Sulfosäure scheiden mit Kupfersulfat, und Zinksulfat-Lösungen die schwer löslichen Salze der Sulfosäure in prächtig glänzenden Blättern ab. Das Natriumsalz fällt beim Eingiessen in eine concentrirte Kochsalzlösung als feinkrystallinischer Niederschlag aus, das Baryumsalz bildet kleine, in Wasser schwer lösliche, glänzende Blättchen.

### 1.3.5-Trimethyl-2-äthylbenzol (*Aethyl-mesitylen*).

Vinylmesitylen<sup>1)</sup>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.CH:CH<sub>2</sub>, wurde durch Erhitzen von 1.3.5-Trimethyl-2-chloroäthylbenzol mit Pyridin auf 125° erhalten. Kocht man die Substanzen unter Rückfluss, so ist die Ausbeute an Vinylmesitylen geringer, da das als Zwischenproduct entstehende Pyridylumchlorid unter diesen Bedingungen nicht vollkommen in salzsaures Pyridin und den Kohlenwasserstoff zerfällt. — Lässt man das Trimethylchloroäthylbenzol längere Zeit mit Pyridin bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich das



in derben Krystallmassen ab. Es krystallisirt aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether in glänzenden, farblosen Nadeln,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1009 [1898].

schmilzt bei 107—108°, ist geruchlos, nicht hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Kalilauge spaltet daraus eine hellgelbe, flüssige, an der Luft bald rothbraun werdende Base ab; feuchtes Silberoxyd liefert eine wässrige Lösung der Base, die stark alkalisch reagirt und sich beim Eindampfen zersetzt. Mit Platinchlorid-, Goldchlorid-, Cadmiumjodid- und Sublimat-Lösungen liefert das Pyridylumchlorid charakteristische, schwer lösliche Fällungen<sup>1)</sup>.

0.2395 g Sbst.: 0.1354' g AgCl. — 0.2567 g Sbst.: 12.1 ccm N (19°, 788 mm).

$C_{16}H_{19}NCl$ . Ber. N 5.36 Cl 13.61.  
Gef. » 5.24, » 13.91.

Das *Platindoppelsalz* fällt als eigelber Niederschlag aus, der aus verdünntem Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen, aus Wasser in Würfeln krystallisirt. Schmp. 198° unter Zersetzung.

0.053 g Sbst.: 0.012 g Pt. — 0.1791 g Sbst.: 5.4 ccm N (21°, 749 mm).

$(C_{16}H_{19}NCl)_2PtCl_4$ . Ber. N 3.27, Pt 22.72.  
Gef. » 3.38, » 22.64.

Das *Goldsalz* ist schwer löslich in Wasser, etwas leichter löslich in verdünntem, schwach angesäuertem Alkohol, woraus es sich in feinen Nadeln abscheidet. Schmp. 152°.

0.0207 g Sbst.: 0.0073 g Au.

Ber. Au 34.97. Gef. Au 35.26.

Das *Quecksilberdoppelsalz* fällt beim Versetzen mit einer Sublimatlösung als schwerer Niederschlag aus. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in derben, glänzenden Nadeln. Schmp. 175°.

0.1536 g Sbst.: 3.8 ccm N (23°, 744 mm).

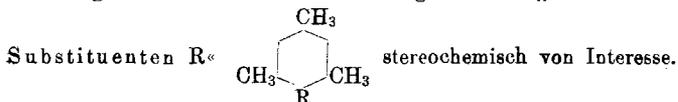
$C_{16}H_{19}NCl + HgCl_2$ . Ber. N 2.63. Gef. 2.72.

Das *Cadmiumsalz*, glänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol, schmilzt bei 140—141°.

0.1779 g Sbst.: 4 ccm N (22°, 747 mm).

$C_{16}H_{19}NCl + [CdJ_2]$ . Ber. N 2.24. Gef. N 2.48.

<sup>1)</sup> Die Bildung des Pyridylumchlorides und die der Doppelverbindungen ist »wegen der enormen Raumvergrößerung des mittelständigen



*Vinyl-mesitylen* gehört zu den Styrolen, die sich ohne Veränderung bei gewöhnlichem Druck destilliren lassen. Sdp. 206—207° (i. D.) bei 755 mm Druck.

$$\begin{array}{l} d_4^{17.5} = 0.9073 \\ n_D = 1.5296 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} C_{11}H_{14} \left( \frac{1}{4} \right). \quad \text{M.-R. } 49.04. \\ \text{Gef. } \quad \quad \quad \text{» } 49.6. \end{array} \right.$$

22 g Vinylmesitylen wurden mit Natrium und Alkohol energisch reducirt, das erhaltene Rohöl mit Permanganat 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt und dann über Natrium destillirt. Ausbeute 20 g reines Aethylmesitylen, Sdp. 93—94° bei 16 mm Druck, 207—208° (i. D.) bei 755 mm.

Aethylmesitylen siedet bemerkenswerther Weise genau wie das Vinylmesitylen, während in allen anderen, bisher untersuchten Fällen die Siedepunkte der Benzole meist 8—10° niedriger lagen als die der Styrole.

In schwach rauchender Schwefelsäure löst sich Aethylmesitylen leicht auf. Durch vorsichtiges Eintragen von Eisstücken lässt sich die Sulfosäure in Form glänzender, warzenförmig vereinigter Krystallnadeln erhalten. Sie ist wenig hygroskopisch, löst sich in Benzol und in der Wärme leicht auf und scheidet sich in kurzen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 78—80° daraus ab. Das Natriumsalz der Sulfosäure fällt beim Eingiessen der wässrigen Lösung der Säure in eine concentrirte Kochsalzlösung direct aus. Es krystallisirt aus Wasser in sehr langen, seidenglänzenden Nadeln, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei sind.

0.0512 g Sbst.: 0.0143 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>SO<sub>2</sub>Na. Ber. Na 9.2. Gef. Na 9.18.

Das Sulfanilid, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>6</sub>H.SO<sub>2</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Ligroin in derben, glänzenden Prismen. Schmp. 123—124°.

0.1902 g Sbst.: 8 ccm N (20°, 740 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>SO<sub>2</sub>N. Ber. N 4.62. Gef. N 4.68.

Aethylmesitylen ist fast gleichzeitig von Jannasch<sup>1)</sup> und von Töhl<sup>2)</sup> nach der Fittig'schen Synthese erhalten worden. Der von uns beobachtete Siedepunkt stimmt mit dem von Töhl angegebenen überein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2028 [1895].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2462 [1895].

Der Einfluss der Wasserstoffzufuhr auf die physikalischen Constanten ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

	Siedepunkt (i. D.)	Spec. Gew. $t^0$ $40$	$n_D$ bei derselben Temperatur
Vinyl-benzol, $C_6H_5 \cdot CH:CH_2$	146° bei 759 mm 33° » 10 »	0.9121 bei 13°	1.5488
Aethyl-benzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	136° » 762 » 30° » 10 »	0.8736 » 14°	1.4990
<i>p</i> -Vinyl-äthyl-benzol, $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH_2$	68° bei 11 mm	0.8953 bei 15°	1.5377
<i>p</i> -Diäthyl-benzol, $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	60° » 11 » 182° » 763 »	0.8675 » 14°	1.4978
Vinyl- <i>p</i> -diäthyl-benzol, $(C_2H_5)_2C_6H_3 \cdot CH:CH_2$	96—97° bei 12 mm	0.8915 bei 16°	1.5139
<i>asymm.</i> Triäthyl-benzol, $(C_2H_5)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	99° » 15 » 217—18° » 755 »	0.8819 » 17°	1.4983
<i>p</i> -Vinyl-toluol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH_2$	63° bei 15 mm	0.8978 bei 16°	1.5306
<i>p</i> -Aethyl-toluol, $CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	162.5° » 760 »	0.8690 » 14°	1.4940
Vinyl- <i>m</i> -xylo!, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH:CH_2$	79—80° bei 12 mm	0.9022 bei 21°	1.5214
Aethyl- <i>m</i> -xylo!, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	67—68° » 12 » 184—85° » 754 »	0.8772 » 16°	1.5033
Vinyl- <i>p</i> -xylo!, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH:CH_2$	69° bei 10 mm	0.9072 bei 17.5°	1.5236
Aethyl- <i>p</i> -xylo!, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	64° » 10 » 185° » 759 »	0.8824 » 17°	1.5026
<i>p</i> -Vinyl-isopropyl-benzol, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH_2$	76° bei 10 mm	0.8799 bei 15°	1.5198
<i>p</i> -Aethyl-isopropyl-benzol, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	72° » 10 » 196° » 763 »	0.8606 » 16°	1.4928
Vinyl-pseudoenmol, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH:CH_2$	97° bei 13 mm	0.9187 bei 17°	1.5379
Aethyl-pseudoenmol, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	88° » 13 » 208° » 758 »	0.8890 » 14°	1.5077
Vinyl-mesitylen, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH:CH_2$	206—07° bei 755 mm	0.9073 bei 17.5°	1.5296
Aethyl-mesitylen, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	207—08° » 755 »	0.8907 » 18.5°	1.5091

Heidelberg, Universitätslaboratorium.