

618. August Klages: Zur Kenntniss der Amylbenzole.

(Eingegangen am 28. October 1903.)

Von den acht isomeren Amylbenzolen sind schon seit längerer Zeit zwei mit Sicherheit bekannt. Es ist das das *n*-Amylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, das von Schramm¹⁾ aus Benzylbromid, *n*-Butylbromid und Natrium erhalten wurde, und das Isoamylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$, welches Fittig und Tollens²⁾ aus Benzol, Isoamylbromid und Natrium, und später Claus³⁾ durch Reduction des Isobutylphenylketons dargestellt haben.

Neuerdings ist als drittes Amylbenzol, einwurfsfreier Constitution, das *sec.* Amylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, hinzugekommen, das Klages⁴⁾ durch Reduction des Metho-(1¹)-butenylbenzols mit Natrium und Alkohol gewonnen hat.

Drei Amylbenzole, das

Aetho-(1¹)-propylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, das
Dimetho-(1¹, 1¹)-propylbenzol, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, und das
 sog. *Pseudoamylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$,

sind nach Reactionen erhalten worden, die erfahrungsgemäss nicht ohne Complicationen verlaufen. Das

Metho-(2¹)-butylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, und das
Dimetho-(2¹, 2¹)-propylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3 \cdot CH_3$,

kennt man weder in reinem Zustande noch in Form von Derivaten.

Das Aethopropylbenzol ist von Lippmann und Luginin⁵⁾ aus Benzalchlorid, später von Dafert⁶⁾ auch aus Benzotrichlorid und Zinkäthyl dargestellt worden; Dafert giebt eine genaue Beschreibung des Kohlenwasserstoffs. Der Siedepunkt des Dafert'schen Amylbenzols differirt jedoch mit dem des weiter unten beschriebenen, wirklichen Aetho-(1¹)-propylbenzols um 10°. Ebenso kann das von Dafert beschriebene Amenylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) : CH \cdot CH_3$, das er aus dem Amylbenzol gewann, keinen Anspruch auf Einheitlichkeit machen.

Das von Friedel und Crafts⁷⁾ aus Isoamylchlorid und Benzol erhaltene sog. *Pseudoamylbenzol* hat sich, wie Konowalow und Egorow⁸⁾ inzwischen gezeigt haben, als ein Gemisch von Isoamyl-

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 388. ²⁾ Ibid. 131, 313.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 490.

⁴⁾ Diese Berichte 35, 3509 [1902].

⁵⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 1867, 674.

⁶⁾ Monatshefte f. Chem. 4, 153.

⁷⁾ Ann. d. Chem. [6] 1, 454; Monatshefte f. Chem. 9, 622.

⁸⁾ *ЖР*, 30, 1031; Chem. Centralblatt 1899, I, 766.

benzol, Pseudoamylbenzol und 1.1-Dimethopropylbenzol entpuppt, woraus sich wieder von neuem ergibt, wie ausserordentlich vorsichtig man bei der Beurtheilung von Kohlenwasserstoffen sein muss, die nach der Methode von Friedel-Crafts dargestellt worden sind. Das gilt vielleicht auch für das Dimetho-(1', 1')-propylbenzol¹⁾, das man bisher nur mit Hilfe der Aluminiumchlorid-Synthese aus Trimethyläthylen und Benzol gewonnen hat.

Metho-(1')-butylbenzol (sec. Amylbenzol),
 $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs ist bereits an dieser Stelle²⁾ ausführlich berichtet worden.

Sec. Amylbenzol löst sich leicht in Schwefelsäure von 6 pCt. Anhydrid bei gelindem Erwärmen auf. Auf Zusatz von Eis zu der abgekühlten Lösung scheidet sich die Sulfosäure als ein bräunliches Oel ab, das sich in viel Wasser klar löst. Die nicht zu verdünnte Lösung der Sulfosäure liefert mit einer Kochsalzlösung glänzende Blättchen des Natriumsalzes; mit Lösungen von Magnesium-, Zink- und Kupfer-Sulfat gut krystallisirte Ausscheidungen der entsprechenden Metallsalze.

Das Natriumsalz der Sulfosäure bildet glänzende Krystallblätter, die sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen. Das Salz wurde nach viertägigem Stehen über Schwefelsäure analysirt. Beim Erhitzen im Trockenschrank auf 110° bräunt es sich.

0.1173 g Sbst.: 0.1105 g BaSO₄.

$C_{11}H_{15} \cdot SO_3Na$. Ber. S 12.8. Gef. S 12.87.

Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich; es scheidet sich beim Concentriren der wässrigen Lösung in fettglänzenden Blättchen aus. Es krystallisirt mit 1 Mol. Wasser.

0.1217 g lufttrocknes Salz: 0.0033 g H₂O. — Verlust bei 115°. — 0.2093 g lufttrocknes Salz: 0.0811 g BaSO₄.

$(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba + 1H_2O$. Ber. Ba 22.5, H₂O 2.95.

Gef. » 22.74, » 2.71.

Das Sulfochlorid ist ein wasserhelles, viscoses Oel von schwachem, aber anhaftendem Fettgeruch. Sdp. 194° (i. D.) unter 12 mm Druck, spec. Gewicht d_4^{15} 1.1751; n_D 1.5308 bei derselben Temperatur.

0.2155 g Sbst.: 0.2094 g BaSO₄.

$C_{11}H_{15} \cdot SO_2Cl$. Ber. S 13.0. Gef. S 13.3.

¹⁾ Essner, Bull. Soc. chim. [2] 36, 212 [1881]; Schramm, Monatshefte für Chem. 9, 623.

²⁾ A. Klages, diese Berichte 35, 3509 [1902].

Das Amid der Sulfosäure krystallisirt aus Ligroin in kleinen, stark glänzenden Nadeln, die bei 66—67° unter Aufschäumen schmelzen. Es ist in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich, in kaltem Ligroin löst es sich schwieriger. Aus alkoholisch-wässrigen Lösungen scheidet sich das Amid, auch wenn es rein ist, fast immer ölig aus.

0.2356 g Sbst.: 12.8 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{11}H_{15}.SO_2.NH_2$. Ber. N 6.17. Gef. N 6.31.

Das Benzylamid, $C_6H_{11}.C_6H_4.SO_2.NH.CH_2.C_6H_5$, kleine glänzende Nadeln, schmilzt von 62—64° unter Aufschäumen. Es entsteht leicht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Sulfochlorids mit einem Ueberschuss von Benzylamin. Vom Benzylamin wurde es durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure befreit und dann mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt und im Vacuum eingedunstet. Der strahlig erstarrte Rückstand wurde auf Thon abgepresst und aus Ligroin umkrystallisirt.

0.2138 g Sbst.: 8.4 ccm N (14.5°, 754 mm).

$C_{18}H_{23}SO_2N$. Ber. N 4.41. Gef. N 4.59.

Das Anilid der Amylbenzolsulfosäure krystallisirt langsam, aber in ausserordentlich gut ausgebildeten, derben Prismen aus einem Gemisch von Aether und Ligroin. Es schmilzt 60—61°.

Die Reactionsproducte des *sec*-Amylbenzolsulfochlorids mit Diäthylamin, Piperidin und *p*-Toluidin krystallisiren nicht oder nur sehr schwierig.

Dimetho-(1.2¹)-propylbenzol, $C_6H_5.CH(CH_3).CH(CH_3).CH_3$.

Zu einer Lösung, die aus 3.6 g Magnesiumspähnen, 22 g Jodmethyl und 60 g Aether gewonnen war, wurden unter Kühlung 15 g Isobutyrylbenzol, die in dem gleichen Volumen Aether gelöst waren, gefügt. Die Reaction wurde in flottem Tempo durchgeführt; der zu einem Krystallbrei erstarrte Kolbeninhalt noch einige Zeit bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Das Reactionsproduct wurde in der üblichen Weise mit Wasser zersetzt, und das Carbinol durch Ausäthern gewonnen.

Methyl-isopropyl-phenyl-carbinol, $C_6H_5.C(OH)(CH_3).CH(CH_3).CH_3$, siedet von 109—110° unter 12 mm Druck und von 196—198° bei 760 mm. Es ist ein farbloses, etwas zähflüssiges Oel von citronenartigem Geruch.

0.1762 g Sbst.: 0.5188 g CO_2 , 0.1511 g H_2O .

$d_4^{13.5} = 0.9653$, $n_D = 1.51611$ bei 13.5°.

$C_{11}H_{16}O$. Ber. C 80.48, H 9.75, M.-R. 50.97.
Gef. » 80.29, » 9.53, » 51.3.

1¹-Chloro-(1¹.2¹)-dimetho-propylbenzol entsteht bei 0° aus dem Carbinol durch Einleiten von Salzsäuregas. Es ist ein fast farbloses Oel von intensivem Cymol-Geruch, das beim Erhitzen Salzsäure abspaltet.

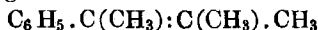
0.3392 g Sbst.: 0.2610 g AgCl.

$C_{11}H_{15}Cl$. Ber. Cl 19.45. Gef. Cl 19.02.

Isopropo-(1¹)-vinylbenzol, $C_6H_5.C(C_3H_7):CH_2$.

α -Isopropylstyrol bildet sich beim Kochen des Chlorids mit der 5-fachen Menge Pyridin, oder beim Erhitzen mit der bimolekularen Menge unter Druck auf 125°. Es ist ein leicht bewegliches Oel, das nach Fichtennadeln riecht und alkoholische Permanganatlösung schon nach 10 Sekunden entfärbt. Es bildet ein öliges Dibromid. Bei der Oxydation mit Chromsäure-Eisessig liefert es Isobutyrylbenzol (Sdp. 213—215° bei 760 mm, Schmelzpunkt des Phenylhydrazons¹⁾ 73°).

Dadurch ist die Constitution des Kohlenwasserstoffs festgelegt, für den seiner Entstehung nach auch die Formel



in Betracht kommen könnte.

1¹-Isopropylstyrol siedet bei 82° unter 12 mm, bei 191—192° unter 753 mm Druck.

0.1062 g Sbst.: 0.3450 g CO₂, 0.0913 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 0.3262 g CO₂, 0.0864 g H₂O.

$d_4^{13.8} = 0.8991$, $n_D = 1.5181$ bei 13.8°.

$C_{11}H_{14}$ (4). Ber. C 90.41, H 9.59, M.-R. 49.04.

Gef. » 88.7, 88.96, » 9.5, 9.6, » 49.04.

Dibromid:

0.2078 g Sbst.: 0.2600 g AgBr.

$C_{11}H_{14}Br_2$ Ber. Br 52.28. Gef. Br 53.25.

Dimetho-(1.2)-propylbenzol (Amylbenzol) entsteht in einer Ausbeute von 60 pCt. bei energischer Reduction des Styrols mit Natrium und Alkohol. Durch Behandeln mit einer ausreichenden Menge 3-procentiger Permanganatlösung auf der Schüttelmaschine lässt es sich von ungesättigten Verbindungen²⁾ trennen und rein erhalten. Die Ausbeute beträgt 60 pCt. Amylbenzol siedet bei 188—189° unter 753 mm Druck und besitzt einen schwach möhrenartigen Geruch. Gegen Permanganat ist es beständig; Brom wirkt substituierend ein.

¹⁾ Nach Claus 710; Journ. für prakt. Chem. 46, 481.

²⁾ Dieses könnten vielleicht Beimengungen des isomeren Styrols, $C_6H_5.C(CH_3):C(CH_3).CH_3$, sein, das bei der Reduction wegen seiner Gruppierung, $.C:CR_2$, nicht verändert wird (vgl. die Abhandlung auf S. 3584 ff. dieses Heftes).

0.0968 g Sbst.: 0.3149 g CO₂, 0.0955 g H₂O.

$d_4^{16} = 0.8672$, $n_D = 1.4972$ bei 16°.

C₁₁H₁₆($\frac{1}{3}$). Ber. C 89.18, H 10.81, M.-R. 49.44.

Gef. » 88.79, » 10.96, » 49.9.

In schwach rauchender Schwefelsäure löst sich Amylbenzol leicht auf. Das Baryumsalz der Sulfosäure ist in heissem Wasser leicht löslich. Es krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen mit 2 Mol. Krystallwasser.

0.1001 g Sbst.: 0.0370 g BaSO₄.

(C₁₁H₁₅SO₃)₂Ba + 2 H₂O. Ber. Ba 21.84, H₂O 5.75.

Gef. » 21.75, » 5.89.

Aetho-(1¹)-propylbenzol, C₆H₅.CH(C₂H₅).CH₂.CH₃.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese dieses Amylbenzols diente das Diäthylphenylcarbinol, C₆H₅.C(OH)(C₂H₅)₂, das sich durch Einwirkung von Magnesiumjodäthyl auf Propionylbenzol oder auf Benzoësäureäthylester in guter Ausbeute gewinnen liess. Auf 1 Mol. des Ketons (13.4 g) gelangten 1½ Mol. Magnesiumjodäthyl (24 g Aethyljodid, 3.6 g Magnesium) zur Einwirkung; der Ester erfordert 2 Mol. In beiden Fällen schied sich ein krystalliner Salzbrei des Doppelsalzes C₆H₅.C(OMgJ)(C₂H₅)₂ + (C₂H₅)₂O ab.

0.2979 g Sbst.: 0.1852 g AgJ.

Ber. J 32.73. Gef. J 33.57.

Das aus Benzoësäureäthylester gewonnene Carbinol enthält gewöhnlich etwas unveränderten Ester, der durch Digeriren mit alkoholischem Kali entfernt werden kann.

Diäthylphenylcarbinol ist ein zähflüssiges, farbloses Oel, das unter 14 mm Druck von 107—109° siedet. Bei gewöhnlichem Druck (762 mm) destilliert es von 223—224°. Ausbeute 10 g.

0.1913 g Sbst.: 0.5622 g CO₂, 0.1755 g H₂O.

$d_4^{12.5} = 0.9706$, $n_D = 1.51655$ bei 12°.

C₁₁H₁₆O. Ber. C 80.49, H 9.75, M.-R. 50.97.

Gef. » 80.13, » 10.19, » 51.08.

Gasförmige Salzsäure führt das Carbinol bei 0° in das (1¹)-Chloro-(1¹)-ätho-(1¹)-propylbenzol, C₆H₅.C(Cl)(C₂H₅).CH₂.CH₃, über. Farbloses, fast geruchloses Oel; beim Erhitzen Salzsäure abspaltend.

0.1241 g Sbst.: 0.0969 g AgCl.

C₁₁H₁₅Cl. Ber. Cl 19.42. Gef. Cl 19.33.

Das Chlorid geht beim Kochen mit Pyridin unter Salzsäureverlust in das Aetho-(1¹)-propen-(1¹)-yl-benzol, C₆H₅.C(C₂H₅):CH.CH₃,

über. Amenylbenzol ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel von stark aromatischem Geruch, der besonders in der Wärme hervortritt und an den des Cymols erinnert. Es siedet von 91—93° bei 18 mm und von 197—198° bei 753 mm Druck. Es addirt energisch Brom; alkoholische Permanganatlösung entfärbt es in einigen Secunden. Mit Nitrosylchlorid vereinigt es sich zu einer gut krystallisirenden Doppelverbindung. Die Constitution des Kohlenwasserstoffs ergibt sich ohne Weiteres aus seiner Bildung; zudem liefert das Styrol bei der Oxydation Acetaldehyd (Geruch) und Propionylbenzol.

0.2111 g Sbst.: 0.6977 g CO₂, 0.1881 g H₂O.

$d_4^{14} = 0.9173$, $n_D = 1.5266$ bei 15°.

C₁₁H₁₄($\frac{14}{4}$). Ber. C 90.41, H 9.59, M.-R. 49.05.

Gef. » 90.15, » 9.9, » 48.89.

Nitrosochlorid:

Löst man Aethopropenylbenzol in Aethylnitrit auf, kühlt die Lösung auf —10° ab und setzt etwas alkoholische Salzsäure oder Acetylchlorid hinzu, so scheidet sich nach etwa 10 Minuten das Nitrosochlorid in reichlichen Mengen aus. Es bildet glänzende, farblose Nadeln, die nach dem Abfiltriren mit trockenem Aether ausgewaschen wurden. Schmelzpunkt des Nitrosochlorids 117°.

0.1307 g Sbst.: 0.0865 g AgCl.

C₁₁H₁₄NOCl. Ber. Cl 16.76. Gef. Cl 16.37.

Das Aethopropenylbenzol zeigt mit dem Amenylbenzol Dafert's, das von 173—177° (d_4^{23} 0.8458) sieden und sich dabei zu einer Substanz vom Sdp. 208—212° (d_4^{20} 0.9601) polymerisiren soll, wenig Aehnlichkeit. Dem Amenylbenzol Dafert's kommt daher entweder eine andere Constitution zu, oder es ist, was wahrscheinlicher, ein sehr wenig reines Aethopropenylbenzol.

Aetho-(1¹)-propylbenzol. In eine auf 80° erwärmte Lösung von 14 g Amenylbenzol in 150 g absolutem Alkohol wurden 15 g Natrium eingetragen. Nach dem Zersetzen mit Wasser wurde das ausgeätherte Rohöl im Vacuum destillirt. Das Destillat wurde mit 3-procentiger Permanganatlösung auf der Schüttelmaschine behandelt. Nach Zusatz von Bisulfit wurde das Amylbenzol mit Dampf abdestillirt. Ausbeute 10 g. Amylbenzol ist ein farbloses Oel von charakteristischem Möbengeruch. Es siedet bei 12 mm Druck von 73—74°; bei 753 mm liegt der Siedepunkt genau bei 187°, also 10° höher als der von Dafert angegebene.

0.315 g Sbst.: 1.0276 g CO₂, 0.3053 g H₂O.

$d_{15}^1 = 0.8755$, $n_D = 1.4988$ bei 16°.

C₁₁H₁₆($\frac{16}{3}$). Ber. C 89.19, H 10.8, M.-R. 49.45.

Gef. » 88.95, » 10.77, » 49.60.

In Schwefelsäure von 6 pCt. Anhydrid löst sich das Aethopropylbenzol leicht zur entsprechenden Sulfosäure. Das Baryumsalz der Aethopropylbenzolsulfosäure ist in Wasser leicht löslich. Es bildet perlmutterglänzende Blätter, die mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisiren (Dafert, $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O) und sich beim Erhitzen bis zu 150° kaum verändern.

0.1049 g Subst.: 0.0416 g $BaSO_4$. — 0.1088 g Subst. verloren bei 115°
0.0035 g H_2O .

$(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba + 1H_2O$. Ber. Ba 23.17, H_2O 3.05.

Gef. » 23.35, » 3.21.

Das Natriumsalz der Sulfosäure lässt sich direct mit concentrirter Kochsalzlösung ausfällen. Es wurde getrocknet und zur Darstellung des Sulfochlorids verwandt. Das Sulfochlorid ist ein Oel von unangenehmem Fettgeruch, das sich mit Ammoniumcarbonat leicht zu dem gut krystallisirenden Sulfamid, $C_5H_{11}.C_6H_4.SO_2.NH_2$, umsetzt.

Das Sulfamid krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen, glänzenden Blättern, aus absolutem Alkohol in drusenförmig vereinten Nadeln. Schmp. $89-90^\circ$.

0.1074 g Subst.: 5.8 ccm N (23° , 750 mm).

$C_{11}H_{15}.SO_2.NH_2$. Ber. N 6.17. Gef. N 6.0.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

619. A. Ladenburg: Ueber den asymmetrischen Stickstoff.

(Eingegangen am 27. October 1903.)

Vor 10 Jahren¹⁾ habe ich das Isoconiin entdeckt und durch die Asymmetrie des Stickstoffs zu erklären versucht.

Damals habe ich schon angegeben, dass das Isoconiin nicht rein erhalten wurde, sondern dass dasselbe stets mit *d*-Coniin gemengt sei. Als dann aber später Wolfenstein zeigte, dass auch inactives oder racemisches Coniin im Isoconiin enthalten sei, stellte er die Behauptung auf, Isoconiin sei kein Individuum, sondern es sei ein Gemenge von *d*- und *r*-Coniin.

Obgleich ich nun schon in meiner ersten Abhandlung diese Möglichkeit in Betracht gezogen und zu widerlegen gesucht hatte, so habe ich doch alsdann nochmals das Isoconiin einer weiteren und genaueren Untersuchung unterzogen²⁾ und habe alle Gründe zusammengestellt,

¹⁾ Diese Berichte 26, 854 [1893].

²⁾ Diese Berichte 29, 2706 [1896].