

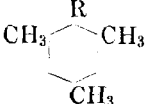
265. August Klages und Ch. Stamm: Synthese von Benzolkohlenwasserstoffen durch Reduction sauerstoffhaltiger Reste.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 5. April 1904).

Benzolkohlenwasserstoffe von der Art des Isodurools.

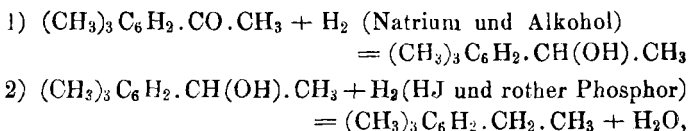
Der einfachste Vertreter dieser Reihe, das Isodurool, ist von Jannasch¹⁾ aus Brommesitylen und Jodmethyl nach der Fittigschen Synthese gewonnen worden. Später hat man auch analog

gebaute Kohlenwasserstoffe, , wie das Aethylmesitylen

und das Propylmesitylen²⁾, so dargestellt. Dagegen erwies sich der von Claus benutzte Weg der Reduction fettaromatischer Ketone durch Jodwasserstoff beim Acetomesitylen nicht durchführbar, weil dieses Keton, wie man bald fand, schon beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Mesitylen und Essigsäure zerfiel.

Der Eine³⁾ von uns hat vor mehreren Jahren gelegentlich die Beobachtung gemacht, dass sich Acetomesitylen dennoch zu Aethylmesitylen reduciren lässt, wenn man an das Keton zunächst mit Natrium und Alkohol zwei Wasserstoffatome anlagert und dann erst das erhaltene Carbinol mit Jodwasserstoff reducirt. Die Carbinole sind nämlich gegen Jodwasserstoffsäure weit beständiger als die Ketone⁴⁾ und gehen im allgemeinen bei mehrstündigem Erhitzen mit diesem Reduktionsmittel auf ca. 120° in die zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe über.

Die Reaction, die in zwei getrennten Phasen verläuft:



ist wichtig für die Synthese von höheren Homologen des Aethylmesitylens, die sich weder durch Reduction der Ketone, noch durch Reduction der Mesitylstyrole⁵⁾ erhalten lassen.

¹⁾ Diese Berichte 8, 356 [1875]. ²⁾ Diese Berichte 28, 2028, 2462 [1898].

³⁾ A. Klages. Habilitationsschrift, Heidelberg 1900.

⁴⁾ Auch Propionyl-, Butyryl-, Valeryl- und Heptyl-Mesitylen wird bei 120° durch Jodwasserstoff in Mesitylen und die entsprechende Fettsäure gespalten.

⁵⁾ Diese Berichte 37, 924 [1904].

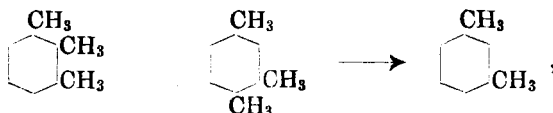
Die Homologen des Isodurols sind unzersetzt destillirende Kohlenwasserstoffe von mesitylenartigem Geruch, die sich leicht in Schwefelsäure zu den entsprechenden Sulfosäuren lösen, aus denen sie durch Erwärmen mit syrupöser Phosphorsäure wieder abgespalten werden. Beim Schütteln mit Bromwasser entstehen aus den Sulfosäuren oder deren Salzen unter Abspaltung der Sulfogruppe die Dibromide der Kohlenwasserstoffe, die man so besonders rein erhalten kann.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf höhere Temperaturen gehen die Isodurole unter Abspaltung des mittelständigen Complexes, in Mesitylen über, und zwar um so leichter, je kleiner der Rest ist.

Isodurol	zerfällt bei 160–180° in Mesitylen
Aethylmesitylen	» » 200° » »
Propylmesitylen	» » 250° » »
Heptylmesitylen	war » 250° unverändert.

Wir haben hier u. a. die interessante Thatsache vor uns, dass von den vier anscheinend völlig gleichwerthigen Methylgruppen des Isodurols nur eine, die mittelständige, leicht abgespalten wird.

Daraus muss, wenn man eine Tendenz zur Bildung besonders stabiler Systeme annimmt, geschlossen werden, dass das benachbarte Prehnitol und das asymmetrische Pseudocumol, die ebenfalls entstehen könnten, weniger beständig sind als das symmetrisch gebaute Mesitylen. Wahrscheinlich werden sogar Prehnitol und Pseudocumol bei entsprechend erhöhter Temperatur durch Jodwasserstoff in *m*-Xylol zerfallen,



diortho-Wirkung ortho-para-Wirkung
der Alkyle

was sich beinahe mit Sicherheit nach den bisherigen Erfahrungen voraussagen lässt.

Auf die leichte Abspaltbarkeit mittelständiger Reste¹⁾ ist schon wiederholt von Klages hingewiesen worden. Sie ordnen sich bezüglich dieser Eigenschaft etwa folgendermaassen ein:

¹⁾ Diese Berichte 32, 1549 [1899]. Journ. für prakt. Chem. [2] 61, 307, 65, 394, 564. Vergl. A. Klages, Habilitationsschrift, Heidelberg 1900.

Phosphorsäure.		Jodwasserstoff u. Phosphor.	
Ms. SO ₂ .OH	bei 100°	Ms. J	bei 120° ¹⁾
» COOH	beim Kochen	» CH(OH).CH ₃	» 200°
» CO.CH ₃	» »	» CH:CH ₂	» 200°
» CO.C ₂ H ₅	» »	» CH ₃	» 200°
» CO.C ₄ H ₉	» »	» Br	» 200°
		» Cl	» 218°
		» CH ₂ .CH ₂ .C ₄ H ₉	» 250°

Bei Durchsicht der Literatur zeigte es sich, dass auch das Hexamethylbenzol²⁾ die Eigenschaft zeigt, drei Methylgruppen abzuspalten und in Mesitylen überzugehen. Bei einer vergleichenden Nachprüfung fanden wir, dass Hexamethylbenzol bei mehrstündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und rothem Phosphor schon bei 200° in geringer Menge Mesitylen lieferte, Hexaäthylbenzol hingegen unter den gleichen Bedingungen völlig unverändert blieb. Beim Erhitzen auf 250° entstand aus Hexaäthylbenzol unter Abspaltung einer Aethylgruppe Pentaäthylbenzol.

Isodurool, (CH₃)₃C₆H₂.CH₃,

wurde nach der Fittig'schen Synthese aus Brommesitylen dargestellt. Isodurool löst sich leicht in schwach rauchender Schwefelsäure. Beim vorsichtigen Zersetzen mit Eis scheidet sich die Sulfosäure in derben Krystallen ab. Sie krystallisiert aus heissem Benzol in glänzenden Blättchen, die bei 79—80° schmelzen. Erwärmt man die freie Sulfosäure mit Phosphorsäure auf 100°, so scheidet sich Isodurool wieder ab; das Gleiche tritt ein, wenn man das Sulfurierungsgemisch mit dem doppelten Volumen Phosphorsäure auf dem Wasserbade digeriert. Versetzt man die mit Eis gekühlte Lösung der Sulfosäure mit Brom, so setzt sich das Dibromisodurool als derbe Krystallmasse am Boden des Gefässes ab. Es schmilzt scharf bei 199°. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 180—200° spaltet es beide Bromatome und eine Methylgruppe ab und liefert Mesitylen. 5 g Isodurool wurden mit 8 g Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und 1 g rothem Phosphor 6 Stunden auf 180—200° erhitzt. Es entstanden 3 g Mesitylen, Sdp. 165°, die durch das Trinitroproduct vom Schmp. 232° charakterisiert wurden.

Aethyl-mesitylen, (CH₃)₃C₆H₂.CH₂.CH₃,

kann man entweder durch Reduction des Vinylmesitylens durch Natrium und Alkohol oder durch Erhitzen des Aethylmesitylcarbinols

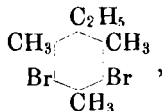
¹⁾ Ms. bedeutet Mesitylen.

²⁾ Friedel-Crafts, Ann. d. Chem. 6 [10], 420.

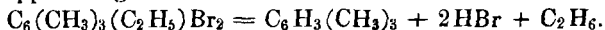
mit Jodwasserstoff auf 120° darstellen. Aethylmesitylen löst sich leicht in rauchender Schwefelsäure. Die Sulfosäure verhält sich genau wie die des Isodurols. Sie wird beim Erwärmen mit Phosphorsäure gespalten; beim Schütteln ihrer wässrigen Lösung mit Brom aber in Dibrom-äthylmesitylen übergeführt.

Dibrom-äthyl-mesitylen schmilzt bei 59–60°, nicht wie Thöl und Tripke¹⁾ angeben, bei 219°. In Uebereinstimmung damit steht eine Angabe von Wigner²⁾, der das Dibromäthylmesitylen durch directe Bromirung des nach der Fittig'schen Synthese dargestellten Kohlenwasserstoffs erhalten hat. Er beschreibt allerdings eine dimorphe Modification. Flache Prismen vom Schmp. 62° und spitze Nadeln vom Schmp. 67–72°. Wir bemerken dazu, dass das durch directe Bromirung aus unserem Aethylmesitylen dargestellte Product zwischen 62–72° schmolz und sich in Fractionen von verschiedenem Krystallhabitus zerlegen liess, deren Schmelzpunkte innerhalb dieses Intervalles lagen, müssen jedoch hervorheben, dass das aus der Sulfosäure durch Schütteln mit Brom bereitete Product einheitliche Krystallform und scharfen Schmelzpunkt aufwies³⁾.

Da sich theoretisch nur ein Dibrom-äthyl-mesitylen,



voraussehen lässt, und dieses sowohl aus dem nach der Fittig'schen Synthese, als auch aus dem durch Reduction des Acetomesitylens gewonnenen Aethylmesitylen entsteht, so muss der Angabe von Thöl und Tripke, obwohl sie die Substanz analysirt haben, ein Irrthum zu Grunde liegen. Dass unser Dibrom-äthyl-mesitylen absolut rein ist, ergibt sich aus den genau stimmenden Analysen; dass es die angegebene Constitution besitzt, folgt aus seiner Synthese und aus seinem Abbau zum Mesitylen, in das es durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 200° unter Abspaltung von zwei Bromatomen und der Aethylgruppe übergeht:



3 g Aethylmesitylen wurden mit 15 g Schwefelsäure von 6 pCt. Anhydrid bei 30° sulfurirt und die klare Lösung auf Eis gegossen. Die Flüssigkeit wurde durch Zusatz von Eis und Wasser auf 300 ccm

¹⁾ Diese Berichte 28, 2462 [1895]. ²⁾ Wigner, Dissertation, Heidelberg.

³⁾ Es ist nicht ausgeschlossen, dass das durch directe Bromirung gewonnene Dibromid weniger rein ist, und dass die verschiedenen Krystallformen durch geringe Beimengungen einer anderen Substanz bewirkt werden. Als solche würde Dibrommesitylen, Schmp. 60°, in Betracht kommen; Tribrommesitylen, Schmp. 233°, konnte aus der Mutterlauge isolirt werden.

gebracht und mit 10 g Brom durchgeschüttelt. Es bildete sich eine gelbliche Emulsion, aus der sich das Dibromid langsam als schweres Oel abschied. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit mit verdünnter, schwefliger Säure etwas erwärmt und dann mit Eis abgekühlt. Das erstarrte, rohe Dibrom-äthyl-mesitylen wurde abfiltrirt. Die Ausbeute betrug 6.0 g thon- und exsiccator-trocken. Es schmolz bei 56°. Durch Umkrystallisiren aus Aceton wurden 4.3 g erhalten, die scharf bei 59° schmolzen. Weder der Schmelzpunkt, noch die Krystallform änderten sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol, Eisessig oder Chloroform.

0.1358 g Sbst.: 0.2165 g CO₂, 0.602 g H₂O. — 0.0642 g Sbst.: 0.0798 g AgBr.

C₁₁H₁₄Br₂. Ber. C 43.14, H 4.6, Br 52.3.
Gef. » 43.47, » 4.9, » 52.8.

Propyl-mesitylen, (CH₃)₃C₆H₂.CH₂.C₂H₅.

8 g Mesityl-äthyl-carbinol¹⁾ wurden mit 10 g Jodwasserstoffsäure, Sdp. 127°, und 2 g rothem Phosphor 8 Stunden auf 130° erhitzt, und das Reactionsproduct mit Dampf destillirt. Es werden 5 g Propyl-mesitylen erhalten, die bei 221° unter gewöhnlichem Druck übergangen. Thöl²⁾ giebt den Siedepunkt des nach der Fittig'schen Synthese dargestellten Kohlenwasserstoffs zu 220—221° an. Propylmesitylen ist ein farbloses Oel von Mesitylengeruch.

$$\begin{array}{l} d_4^{25} = 0.8757 \\ n_D^{25} = 1.5009 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} C_{12}H_{18} \text{ M.-R. } 54.03 \\ \text{gef. } \text{ » } 54.5 \end{array} \right.$$

Die Sulfosäure des Propyl-mesitylens liefert mit Lösungen von Kochsalz und Kupfervitriol krystallisirte Niederschläge. Das Natriumsalz stimmt mit der von Thöl beschriebenen Verbindung überein; das durch Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der Sulfosäure erhaltene Dibrom-propyl-mesitylen zeigt ebenfalls den von Thöl angegebenen Schmp. 56—57°. Beim Erwärmen mit Phosphorsäure auf 100° wird die Sulfogruppe leicht abgespalten unter Rückbildung von Propyl-mesitylen.

Propyl-mesitylen (5 g) wurde beim 8-stündigen Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 200° nicht verändert, bei 250—260° war jedoch der grösste Theil in Mesitylen (Sdp. 165°) verwandelt.

Isobutyl-mesitylen, (CH₃)₃C₆H₂.CH₂.CH(CH₃).CH₃,

wurde in derselben Weise durch Reduction des Mesityl-isopropyl-carbinols gewonnen. Es ist ein farbloses Oel von esterartigem Geruch,

¹⁾ Die Berichte 28, 2462 [1895]. ²⁾ Ibid. 37, 924 [1904].

das bei 24 mm Druck von 125—127° siedet. Sdp. 228—230° (i. D.) bei 745 mm Druck.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{18} = 0.8782 \\ n_D^{18} = 1.5004 \end{array} \right\} \text{C}_{13}\text{H}_{20} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{M.-R. 58.63} \\ \text{gef. } \gg 58.98. \end{array} \right.$$

0.2034 g Sbst.: 0.6594 g CO₂, 0.1996 g H₂O.

C₁₃H₂₀. Ber. C 88.64, H 11.36.

Gef. » 88.42, » 11.0.

Beim 8-stündigen Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 200° blieb es völlig unverändert.

Die Sulfosäure des Isobutyl-mesitylens wird durch Erwärmen mit Phosphorsäure auf 100° gespalten. Mit Kochsalz-, Magnesiumsulfat- oder Kupfervitriol-Lösungen liefert sie krystallisierte Niederschläge. Mit Brom entsteht ein öliges, bald erstarrendes Bromid.

Isopentyl-mesitylen, (CH₃)₃C₆H₂.CH₂.CH₂.CH(CH₃).CH₃.

entsteht, wie die anderen Kohlenwasserstoffe, durch Reduction des entsprechenden Carbinols. Es siedet bei 19 mm Druck von 133—135°, bei 747 mm Druck von 241—243° (i. D.)

0.1632 g Sbst.: 0.5308 g CO₂, 0.1688 g H₂O.

C₁₄H₂₂. Ber. C 88.4, H 11.6.

Gef. » 88.7, » 11.6.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{23.3} = 0.8751 \\ n_D^{23} = 1.4976 \end{array} \right\} \text{C}_{14}\text{H}_{22} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{M.-R. 63.24} \\ \text{gef. } \gg 63.52. \end{array} \right.$$

4 g Isopentyl-mesitylen wurden mit Jodwasserstoff 8 Stunden auf 200° erhitzt. Das Oel blieb unverändert. Es destillierte unter gewöhnlichem Druck bei 230°, also nur 10° niedriger als der angewandte, sorgfältig gereinigte Kohlenwasserstoff. Die Sulfosäure des Isopentyl-mesitylens, eine ölige Flüssigkeit, die sich leicht in Wasser löst, liefert in wässriger Lösung beim Behandeln mit Brom Dibromisopentyl-mesitylen, farblose, gut ausgebildete Nadeln, die bei 44° schmelzen. Sie sind in Alkohol, Benzol und Aether leicht löslich.

0.1056 g Sbst.: 0.1134 g AgBr.

C₁₄H₂₀Br₂. Ber. Br 45.98. Gef. Br 45.70.

Heptyl-mesitylen, (CH₃)₃C₆H₂.C₆H₁₃

siedet bei 15 mm Druck von 157—158°, bei 750 mm von 271—272°. Es ist ein farbloses Oel von schwachem Geruch, das beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 250° nicht verändert wird.

0.1436 g Sbst.: 0.4646 g CO₂, 0.1519 g H₂O.

C₁₆H₂₆. Ber. C 88.07, H 11.93.

Gef. » 88.23, » 11.86.

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{17} = 0.8753 \\ n_D^{17} = 1.4970 \end{array} \right\} \text{C}_{16}\text{H}_{26} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{M.-R. 72.44} \\ \text{gef. } \gg 72.87. \end{array} \right.$$

Heptylmesitylen löst sich in schwach rauchender Schwefelsäure. Die Lösung der Sulfosäure giebt mit Kochsalzlösung kaum einen Niederschlag, mit einer concentrirten Lösung von Bittersalz dagegen eine voluminöse Fällung des Magnesiumsalzes. Das Salz krystallisirt in kleinen Blättchen, die wasserfrei sind; beim Trocknen auf 105° trat kein Gewichtsverlust ein.

0.2476 g Sbst.: 0.0436 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{32}H_{50}S_2O_6Mg$. Ber. Mg 3.94. Gef. Mg 3.85.

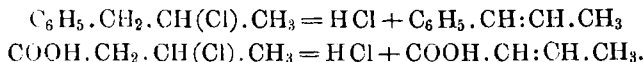
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

266. August Klages: Zur Kenntniss der Styrole.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. April 1904.)

Die Styrole kann man nach der Stellung der Arylgruppe zur Aethylendoppelbindung in Δ^1 , Δ^2 , Δ^x -Styrole eintheilen, je nachdem dieser Rest benachbart oder entfernt zur Aethylendoppelbindung orientirt ist. Es entstehen die Δ^1 -Styrole, $C_6H_5.CH:CH.R$, die Δ^2 -Styrole, $C_6H_5.CH_2.CH:CH.R$, etc., Körperklassen, von denen man nur die Δ^1 -Styrole genauer kennt. Für diese bleibt im engeren Sinne der Name Styrole bestehen. In den Styrolen wirkt die Arylgruppe auf die Reductionsfähigkeit der Aethylendoppelbindung genau so ein, wie die Carboxylgruppe in den α, β -ungesättigten Säuren¹⁾. Die Wirkung der Arylgruppe ist aber nicht wie die der Carboxylgruppe eine gleichbleibende, sondern kann in mannigfacher Weise durch die Anwesenheit von Kernsubstituenten²⁾ modificirt werden. Die Bildung der Δ^1 -Styrole aus 2¹-halogenirten Benzolen entspricht derjenigen der α, β -ungesättigten Säuren aus β -halogenirten Fettsäuren. Die eintretende Doppelbindung stellt sich dort in der Richtung zur Carboxylgruppe, hier zum Benzolkern ein:



¹⁾ Ob man bei der Untersuchung ungesättigter arylirter Carbonsäuren diese Thatsache genügend berücksichtigt hat, wird sich bei der Durchforschung des in der Literatur vorhandenen zahlreichen Materials ergeben.

²⁾ Vergl. darüber das Verhalten der ungesättigten Phenoläther, diese Berichte 36, 3584 [1903] und die IV. Mittheilung, diese Berichte 37, 924 [1904].