

Es scheint nach alledem, als ob in der *o*-Nitrophenylessigsäure und ihren Estern die Raumerfüllung der *o*-ständigen Nitrogruppe ihrem aktivierenden Einfluß auf die Methylengruppe in vielen Fällen entgegenarbeitet und ihn nicht zu voller Entfaltung kommen läßt.

527. G. Schultz:

Über einige Bestandteile des Steinkohlenteers.

(Zweite Mitteilung: Pseudocumol.)

[Aus dem Chem.-techn. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

Unter dem Namen Solventnaphtha kommen Steinkohlenteerpräparate in den Handel, welche nach den landläufigen Annahmen aus Gemischen von Toluol (wenig), Äthylbenzol, Xylol (Hauptbestandteil), Mesitylen, Pseudocumol und Hemellithol bestehen. Gewöhnlich werden zwei Marken: I und II verkauft; von Solventnaphtha I sollen 90% bis 160°, von Solventnaphtha II 90% bis 175° destillieren. Beide Produkte, welche frei von Basen und Phenolen und mit Schwefelsäure gut gewaschen sein sollen, dienen in chemischen Wäschereien, Lack- und Linoleum-Fabriken¹⁾ und werden auch viel zur Extraktion von Parfums aus Blüten verwendet.

Mit den höher siedenden Anteilen der Solventnaphtha, welche man auch als Cumol oder Steinkohlenteercumol bezeichnet, hat sich besonders O. Jacobsen²⁾ beschäftigt. Es gelang ihm, aus 10 kg eines bei 140–180° destillierenden, etwa der heutigen Solventnaphtha II entsprechenden Teeröls durch sorgfältige Reinigung und Fraktionierung schließlich 540 ccm = 473 g eines bei 160–168° siedenden Präparates (Teercumol) zu erhalten, aus welchem er durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure neben größeren Mengen eines der Fettreihe angehörnden Kohlenwasserstoffes (Decan) 152 g umkristallisierte Pseudocumol-sulfosäure und 140 g Bariumsalz einer Sulfosäure, welche wesentlich Mesitylen-sulfosäure war, erhielt.

Man sieht schon aus diesen Angaben, daß in der bei 160–168° siedenden Fraktion, neben Decan (Sdp. 170–171°), Pseudocumol (Sdp. 170°) und Mesitylen (Sdp. 164.5°), noch größere Mengen von anderen Kohlenwasserstoffen, welche leicht in Sulfosäuren übergehen, vorhanden sein müssen, da den 152 g Pseudocumolsulfosäure etwa nur

¹⁾ M. Weger, Zeit.-chr. für angew. Chem. **22**, 341 [1903].

²⁾ Ann. d. Chem. **184**, 199.

90 g Pseudocumol, und den 140 g des Bariumsalzes der Mesitylensulfosäure nur ca. 50 g Mesitylen entsprechen und das Hemellithol nur in kleiner Menge im Teercumol vorhanden ist.

Tatsächlich ist dieses auch der Fall, wie diese und einige weitere Arbeiten zeigen werden.

Die folgende Untersuchung beschäftigt sich besonders mit einem Bestandteil der Solventnaphtha, dem Pseudocumol.

II. Pseudocumol.

(Von G. Schultz und E. Herzfeld.)

Wie M. Weger¹⁾ mit Recht hervorhebt, läßt sich das Pseudocumol am leichtesten von allen drei isomeren Trimethylbenzolen aus dem Steinkohlenteer isolieren. Man verfährt dabei nach der Methode von O. Jacobsen, welche darauf beruht, daß die Pseudocumolsulfosäure in Schwefelsäure schwer löslich ist und leicht krystallisiert und infolgedessen von der flüssig bleibenden Mesitylensulfosäure und sonstigen Sulfosäuren getrennt werden kann.

Die nach diesem Verfahren zuerst sich abscheidende feste Sulfosäure ist nun durchaus nicht reine Pseudocumolsulfosäure, sondern enthält noch andere Verbindungen, was durch Zerlegen des Präparates mit Wasserdampf nachgewiesen werden kann, wobei neben Pseudocumol noch andere Kohlenwasserstoffe erhalten werden. Reine Pseudocumolsulfosäure wird erst durch mehrfaches Umkrystallisieren der anfangs blättrigen Krystalle aus Wasser oder verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Dabei entstehen schließlich wasserhelle, anscheinend würfelförmige, aber nach Untersuchung von Prof. Weber rhombische Krystalle (Prismen mit optisch-negativem Charakter), welche man durch Wachsenlassen in einer konzentrierten Lösung leicht vergrößern kann. Wir haben z. B. ein Individuum von 4.5 cm im Quadrat und 1.5 cm Dicke, dessen Gewicht 56 g betrug, hergestellt.

Erst, wenn die Pseudocumolsulfosäure durch sorgfältiges Umkrystallisieren gereinigt ist, kann man darauf rechnen, aus ihr reines Pseudocumol zu erhalten; die Darstellung des Kohlenwasserstoffes geschieht am besten in der Weise, daß man die Sulfosäure bis auf ihren Schmelzpunkt (110°) und bis zur beginnenden Zersetzung erhitzt und dann auf 250° erhitzten Wasserdampf einleitet. Dabei tritt rasch die Spaltung der Sulfosäure ein, und der Kohlenwasserstoff geht schnell über. Sobald der Inhalt des Zersetzungsgefäßes zu schäumen anfängt, wird die Operation unterbrochen.

¹⁾ loc. cit.

Was die Ausbeute anbetrifft, so erhielten wir aus 1080 ccm Teeröl vom Sdp. 165—170° 1035 g feste Sulfosäure, welche 410 g kristallisierte reine Sulfosäure ergaben. Hieraus konnten 150 g chemisch reines Pseudocumol gewonnen werden. Letzteres siedete bei einem Barometerstand von 712 mm (der Barometerstand ist in München im Mittel 720 mm) bei 166° und besaß bei 18° das spez. Gew. 0.877.

Durch Oxydation des Pseudocumols (10 g) in Eisessig (50 g) mit Chromsäure (33 g) entsteht die auf diesem Wege noch nicht hergestellte Trimellithsäure (Schmp. 217°).

0.1214 g Sbst.: 0.2291 g CO₂, 0.0320 g H₂O.

C₆H₃(CO₂H)₃. Ber. C 51.43, H 2.86.

Gef. » 51.52, » 2.96.

10 g Pseudocumol gaben 4 g Trimellithsäure.

Monochlor-pseudocumol (Schmp. 70°) wird durch Einleiten von Chlor im Dunkeln in Pseudocumol, bis die Gewichtszunahme den Eintritt eines Chloratoms anzeigt, erhalten und durch Destillation im Vakuum (Sdp. 127—130° bei 20 mm) und Umkrystallisieren aus Alkohol rein dargestellt. Es ist mit dem von Haller¹⁾ aus Pseudocumidin und von Wallach und Heusler²⁾ aus Pseudocumolpiperidid dargestellten Produkt identisch.

0.1367 g Sbst.: 0.1245 g AgCl.

C₆H₂(CH₃)₃Cl. Ber. Cl 22.72. Gef. Cl 22.55.

Trichlor-pseudocumol. Der bisher unbekannte Körper wurde in folgender Weise dargestellt:

10 g Pseudocumol wurden im Dunkeln unter Eiskühlung solange chloriert, bis die ganze Menge erstarrte, und kein Salzsäuregas mehr auftrat. Die erhaltene kristallinische Masse wurde auf einem Tonteller vom Öl befreit und aus Alkohol umkrystallisiert. Dabei wurden schöne, glänzende, bei 197° schmelzende Nadeln erhalten, welche die Zusammensetzung eines Trichlorpseudocumols besaßen.

0.1750 g Sbst.: 0.3383 g AgCl.

C₆(CH₃)₃Cl₃. Ber. Cl 47.76. Gef. Cl 47.53.

Die Ausbeute betrug 9.5 g.

Nitroderivate des Pseudocumols.

I. Monitro-pseudocumol.

Die drei isomeren Mononitropseudocumole sind bekannt.

L. Schaper³⁾ erhielt durch direktes Nitrieren des synthetisch dargestellten Pseudocumols mit starker Salpetersäure ein bei 71°

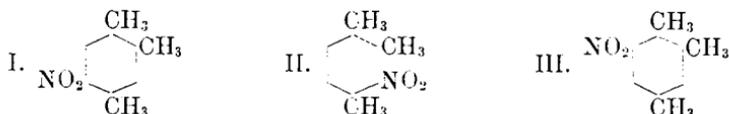
¹⁾ Diese Berichte **18**, 93 [1885].

²⁾ Ann. d. Chem. **243**, 234.

³⁾ Zeitschr. für Chemie **1867**, 12.

schmelzendes und bei 265° siedendes Nitropseudocumol, welches durch Reduktion in das gewöhnliche, technisch verwendete, bei 61° schmelzende Pseudocumidin überging.

Diesem Nitropseudocumol kommt die Konstitution I zu.



Die beiden diesem Nitropseudocumol isomeren, der Theorie nach noch möglichen Verbindungen wurden von Friedrich Mayer¹⁾ und E. Edler²⁾ dargestellt.

Das bei 30° schmelzende Nitropseudocumol von Mayer besitzt die Konstitution II.

Das Nitropseudocumol von Edler vom Schmp. 20° hat die Konstitution III.

Zur Darstellung des Mononitropseudocumols wurde zuerst nach dem Verfahren von Schaper durch Nitrieren des Kohlenwasserstoffs mit roher Salpetersäure gearbeitet. Dieses Verfahren lieferte ziemlich schlechte Ausbeute, da viel Kohlenwasserstoff unverändert bleibt. Letzterer ließ sich leicht durch Destillation von dem bei 265° übergehenden Nitrokörper (Schmp. 71°) trennen.

Zur Erzielung einer besseren Ausbeute an diesem Nitrokörper wurde hierauf das von G. Schultz und J. Flachsländer³⁾ bei der Nitrierung von Äthylbenzol angewandte Verfahren eingeschlagen, welches darin besteht, daß man den Kohlenwasserstoff mit einem Gemenge von 1100 g Salpetersäure von 45° (= 1.455 spez. Gew.) und 1435 g Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.842 behandelt. Auch bei diesem Verfahren blieb, trotzdem die Temperatur längere Zeit auf 40° gehalten und tüchtig gerührt wurde, viel Kohlenwasserstoff unverändert, während bei 50° neben dem mit Wasserdampf flüchtigen Mononitropseudocumol ein mit Wasserdampf nicht flüchtiger (Di-) Nitrokörper entstanden war.

Aus diesen Versuchen ging hervor, daß das Pseudocumol sich schwerer nitrieren läßt, als das Äthylbenzol und das Verfahren mit Nitriersäure wurde demnach so abgeändert, daß eine möglichst starke Salpetersäure verwendet und die Nitriersäure sehr langsam zu dem Kohlenwasserstoff gegeben wurde.

Das Nitriergemisch blieb ziemlich kalt (unter 20°) und wurde recht lange gerührt.

¹⁾ Diese Berichte **20**, 972 [1887]. ²⁾ Diese Berichte **18**, 629 [1885].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem., N. F., **66**, 152.

Unter Einhaltung dieser Bedingungen erhält man eine gute Ausbeute an Nitropseudocumol, ohne daß Kohlenwasserstoff unverändert bleibt und Dinitrokörper sich bildet. Die Einzelheiten des Verfahrens sind folgende:

Man stellt eine Nitriersäure aus 500 g Salpetersäure (1.509 spez. Gew.) und 750 g Schwefelsäure (1.828 spez. Gew.) her und läßt davon 87 g im Laufe von 5 Stunden unter stetem, raschem Umrühren zu 30 g Pseudocumol hinzutropfen, indem man dafür sorgt, daß die Temperatur des Nitriergemisches nicht über 20° steigt.

Es wird dann unter fortwährendem Kühlen noch weiter gerührt, bis die anfängliche Gasentwicklung aufgehört hat. Das Nitriergemisch wird dann vorsichtig in Eiswasser gegossen und hierauf das sich abscheidende halb feste Produkt nach Waschen mit Soda mit Wasserdampf übergetrieben. Wenn die Operation regulär verlaufen ist, findet sich im Destillat kein unveränderter Kohlenwasserstoff und im Rückstand kein nichtflüchtiger Nitrokörper.

Im besten Falle wurde eine Ausbeute von 37.5 g Mononitropseudocumol aus 30 g Pseudocumol (= 92 % der Theorie) erhalten.

In dem oben genannten Rezept ist ein großer Überschub an Salpetersäure, nämlich das Doppelte der theoretischen Menge, zur Anwendung gekommen. Selbst wenn man die Menge an Salpetersäure noch erheblich vermehrt und sogar auf das Vierfache der theoretischen Menge steigert, erhält man unter Einhaltung der obigen Bedingungen der Abkühlung, langsamem Zutropfen und raschem Rühren nur Mononitrokörper.

Der wie oben dargestellte Nitrokörper ist mit dem Mononitropseudocumol von Schaper identisch.

0.1032 g Sbst.: 0.2467 g CO₂, 0.0646 g H₂O. — 0.1026 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 730 mm).

C₉H₁₁NO₂. Ber. C 65.45, H 6.66, N 8.48.
Gef. » 65.23, » 6.96, » 8.52.

Versuche, wie sie Konowalow anstellte, um Kohlenwasserstoffe in der Seitenkette zu nitrieren (Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr bis 110°, Nitrieren in Eisessiglösung) führten bei Pseudocumol trotz mannigfachen Abänderungen zu keinem Resultat.

Auch bei der Wiederholung der Konowalowschen Versuche mit Mesitylen wurden nur negative Resultate erhalten.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig geht das Nitropseudocumol in die bisher noch unbekannte Nitro-trimellithsäure über.

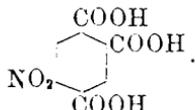
5 g Mononitropseudocumol wurden in 30 ccm Eisessig gelöst, allmählich mit 12 g krystallisierter Chromsäure versetzt und einige Tage gekocht, bis das Gemisch eine intensiv dunkelgrüne Farbe angenommen hatte. Hierauf wurde der größte Teil des Eisessigs abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, der abgeschiedene grüne Niederschlag ausgewaschen, mit Soda aufgenommen und die Lösung mit verdünnter

Salzsäure versetzt, worauf sich eine Säure abschied. Diese wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und bildete dann lange, glänzende Nadeln, welche bei 175° schmelzen.

0.1083 g Sbst.: 0.1667 g CO₂, 0.0202 g H₂O. — 0.1064 g Sbst.: 5 ccm N (17.5°, 729 mm).

C₆H₂(CO₂H)₃(NO₂). Ber. C 42.35, H 1.97, N 5.49.
Gef. » 42.00, » 2.15, » 5.26.

Die Säure war demnach Nitrotrimellithsäure von der Formel



Die Ausbeute betrug 2.8 g.

Durch Reduktion mit Natriummethylat geht das Nitropseudocumol in das noch nicht bekannte Azoxypseudocumol, C₆H₂(CH₃)₃.N₂O.C₆H₂(CH₃)₃, über, welches aus Alkohol in schwach gelb gefärbten, bei 66° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

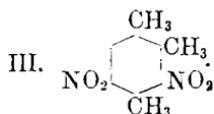
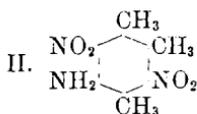
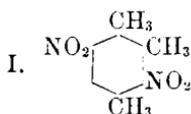
0.0879 g Sbst.: 7.9 ccm N (17°, 728 mm).

C₆H₂(CH₃)₃.N₂O.C₆H₂(CH₃)₃. Ber. N 9.92. Gef. N 10.04.

Es wurde auch das von Pospeschow dargestellte Hydrazopseudocumol hergestellt und dessen Verhalten gegen Zinnchlorür und Schwefelsäure in alkoholischen Lösungen untersucht. Dabei wurde nur Pseudocumidin erhalten.

2. Dinitro-pseudocumol.

Von den drei der Theorie nach möglichen Dinitropseudocumolen war bisher nur das 1.2.4-Trimethyl-3.6-dinitrobenzol I bekannt, wel-



ches nach Nietzki und Schneider¹⁾ durch Eliminieren der Amidogruppe aus dem Dinitropseudocumidin²⁾ II entsteht.

Nitriert man das oben beschriebene Mononitropseudocumol weiter, so erhält man ein neues Dinitropseudocumol, welches wahrscheinlich die Konstitution III besitzt.

Zur Darstellung dieses Körpers werden 5 g Mononitropseudocumol mit einem Überschuß von Nitriersäure einen halben Tag in der Kälte gerührt. Der so entstandene feste Körper wird durch Glaswolle von der Nitriersäure getrennt, mit Wasser gewaschen und aus

¹⁾ Diese Berichte 27, 1429 [1894].

²⁾ Auwers, diese Berichte 18, 2661 [1885].

Alkohol umkrystallisiert, woraus er in schwach gelblichen, bei 171—172° schmelzenden Nadeln erhalten wird.

0.0956 g Sbst.: 12.1 ccm N (18°, 728 mm).

$C_9H_{10}N_2O_4$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.45.

Mit Zinn und Salzsäure geht das Dinitropseudocumol in eine leicht zersetzliche Base (wohl Diamido-pseudocumol) über.

3. Trinitro-pseudocumol.

Das Trinitropseudocumol wurde von Fittig und Laubinger¹⁾ zuerst hergestellt, indem sie Pseudocumol in ein Gemenge von zwei Teilen Schwefelsäure und einem Teil rauchender Salpetersäure tropfen ließen und gelinde erwärmten.

10 g Mononitropseudocumol gaben beim Erhitzen mit Nitriersäure unter Rühren bei 90° 18 g Trinitropseudocumol (87 % der theoretischen Menge).

Ferner wurden 50 g reines Pseudocumol nitriert; die Ausbeute an Trinitropseudocumol betrug 87 g (82 % der Theorie).

Der so erhaltene Trinitrokörper (Schmp. 185°) war mit dem von Fittig und Laubinger erhaltenen Trinitropseudocumol identisch.

Nach Mitteilungen von Hrn. Prof. Weber sind die Krystalle prismatisch, von nahezu hexagonalem Habitus, mit Basis. Wegen schlechter Reflexion war nur Schimmermessung möglich, welche einen Prismenwinkel von 63° ergab. Laut der optischen Untersuchung sind die Krystalle zweiachsig, rhombisch.

Das Trinitropseudocumol konnte weder oxydiert, noch chloriert werden. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Eisessig geht es in eine leicht zersetzliche Base über.

Wird das Trinitropseudocumol mit Natronlauge gekocht, so geht es unter Braunfärbung in Lösung. Löst man es hingegen in Alkohol und versetzt die Lösung mit einem Tropfen Natronlauge, so erhält man eine intensiv grüne Färbung, welche nach einiger Zeit in Braun umschlägt. Trinitro-*m*-xylyl gibt in alkoholischer Lösung mit Natronlauge ebenfalls eine grüne Reaktion, während 2.4-Dinitrotoluol eine rein blaue und 2.4.6-Trinitrotoluol eine fuchsinrote, bald in braun übergehende Färbung liefert.

Beim Kochen mit wäßriger Natronlauge werden Trinitro-*m*-xylyl, 2.4-Dinitrotoluol und 2.4.6-Trinitrotoluol mit brauner Farbe gelöst. Dagegen verhalten sich 2.6-Dinitrotoluol und Trinitromesitylen sowohl beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, als auch, in alkoholischer Lösung mit Natronlauge versetzt, indifferent.

München, im August 1909.

¹⁾ Ann. d. Chem. **151**, 261.