

1.3-Phenylen-dibenzyl-disulfoxyd  
(Formel XVII, Alk =  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ).

Man löst 2 g Dibenzyläther in 20 ccm warmem Eisessig, kühlt rasch ab und setzt, ehe die Krystallisation beginnt, 1,5 ccm Perhydrof hinzu. Die Mischung bleibt unter Abkühlen 24 Stunden stehen, dann wird mit Wasser gefällt, nach dem Erstarren abfiltriert und getrocknet und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert.

Farblose, glänzende Krystalle vom Schmp.  $131^\circ$ , in Eisessig, Alkohol und Benzol leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

0.2234 g Sbst.: 0.2966 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_2$ . Ber. S 18.10. Gef. S 18.23.

1.3-Phenylen-dibenzyl-disulfon (Formel XVIII, Alk =  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ).

2 g Dibenzyläther werden in 15 ccm Eisessig in der Wärme gelöst, 3 ccm Perhydrof zugesetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich das Disulfon ausscheidet.

Schöne, tafelförmige Krystalle vom Schmp.  $229^\circ$ , in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

0.1846 g Sbst.: 0.2274 g  $\text{BaSO}_4$ .

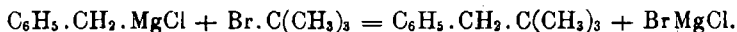
$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_4$ . Ber. S 16.60. Gef. 16.91.

462. Artur Bygdén: Über 1-Phenyl-2.2-dimethyl-propan,  
ein neues Amyl-benzol.

(Eingegangen am 21. November 1912.)

Da ich den Wunsch hatte, das Gegenstück in der Kohlenstoffreihe zu einem früher von mir beschriebenen Silicium-Kohlenwasserstoffe<sup>1)</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_3$  zu erhalten, unternahm ich die Darstellung dieses, soweit ich gefunden habe, vorher nicht bekannten Amylbenzols. Nach einigen vorbereitenden Versuchen fand ich, daß die nachstehend angegebene Methode zum Ziel führt.

Die Synthese wurde nach folgender Reaktion ausgeführt:



Eine aus 50 g Benzylchlorid, 9 g Magnesiumspänen und 300 ccm absolutem Äther bereitete Lösung von Benzyl-magnesiumchlorid wurde unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit durch eine Hebevorrichtung in einen mit 46.5 g Tertiärbutylbromid (Kahlbaum) und 100 ccm absolutem Äther beschickten Kolben tropfenweise übergeführt. Nach vollendetem Zusatz, der unter Schütteln und Kühlen stattfand, hatte die Lösung ein trübes Aussehen, und ein

<sup>1)</sup> B. 45, 712 [1912].

wenig festes Salz war ausgeschieden; eine weitere Veränderung konnte auch nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur nicht mehr beobachtet werden. Beim Sieden unter Rückfluß emulgierte sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit, indem sich Magnesiumsalze als ein dicker Brei abschieden. Das Sieden wurde mit Unterbrechungen während der Nachtstunden im ganzen 40 Stunden lang fortgesetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde dann der Äther durch Einsenken des Kolbens in warmes Wasser größtenteils abdestilliert. Nach dem Zurückgießen des Destillats über die hinterbliebene Salzmasse<sup>1)</sup> wurde diese durch vorsichtigen Zusatz von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser in Lösung gebracht, die ätherische Schicht abgehoben, der Äther abdestilliert und der erhaltene Rückstand nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat in folgende Schlußfraktionen zerteilt:

Fraktion I . . .	Sdp. 115—184°,	Gewicht 6.2 g
» II . . .	» 184—186°,	» 22.7 »
» III . . .	» 186—270°,	» 7.6 »
» IV . . .	» 270—360°,	» 4.4 ».

Der Vorlauf besaß einen deutlich wahrnehmbaren Geruch nach Toluol und dürfte gewiß ein wenig von diesem Kohlenwasserstoffe enthalten. Aus Fraktion IV krystallisierte nach einiger Zeit eine feste Verbindung, die nach Abpressen auf Tontellern und Umkrystallisieren aus Äther den Schmp. 51—53° zeigte. Es liegt also hier mit Sicherheit Dibenzyl vor. Die Menge davon betrug 1.2 g.

Von der Hauptfraktion II, die durch zweimalige Destillation über Natrium gereinigt war, wurde eine Portion vom Sdp. 184.8—185.4° (korr.) gesondert aufgefangen. Die Analyse ergab: C = 88.33%, H = 11.11%, während die für C<sub>11</sub>H<sub>16</sub> berechnete Zusammensetzung C = 89.11%, H = 10.89% ist. Ein anderer, aus Fraktion II entnommener Teil zeigte bei der Analyse noch größere Abweichung von den theoretischen Werten. Trotz eines ziemlich engen Siedebereichs enthält also das Produkt einen sauerstoffhaltigen Körper als Verunreinigung in nicht unbedeutender Menge. Eine Andeutung hiervon war schon beim Destillieren der Flüssigkeit über Natrium erhalten worden, denn das Metall wurde unter Gasentwicklung und Ausscheidung einer gelben amorphen Verbindung zum größten Teil aufgelöst.

<sup>1)</sup> Hierbei wurde ein Strom von gut getrocknetem Kohlendioxyd in die Flüssigkeit eingeleitet, um eventl. nicht umgesetztes Benzylmagnesiumchlorid in das Carboxylderivat überzuführen. Dieses ist als Phenylessigsäure nach Zusatz von Wasser leichter wegzuschaffen als sonst eventl. gebildetes Toluol. Das erhaltene Rohprodukt wurde daher mit starker Natronlauge geschüttelt, aber bei deren Neutralisation mit Chlorwasserstoffsäure trat keine Abscheidung von Phenylessigsäure ein. Die Behandlung mit CO<sub>2</sub> war also in diesem Falle unnötig.

Die Natriummenge war offenbar nicht genügend und die Siedezeit zu kurz, um dieses Nebenprodukt vollständig zurückzuhalten. Anstatt weiter mit Natrium zu kochen, was vielleicht auch schließlich zu einer reinen Substanz geführt hätte, wurde das Produkt mit konzentrierter Schwefelsäure im Scheidetrichter mehrmals geschüttelt. Unter ziemlich starker Erwärmung und Gelbbraunfärbung der Säure ging die Verunreinigung, deren Natur nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, in Lösung. Der Kohlenwasserstoff dagegen wurde nur wenig angegriffen und konnte als oben auf schwimmende Schicht abgetrennt werden. Nach zweimaligem Fraktionieren über Natrium, das jetzt ganz unangegriffen blieb, ging die Hauptmenge (ca. 15 g) zwischen 185—186° (korr.) über. Die Reinigung mit Schwefelsäure bewirkte also eine Erhöhung des Siedepunkts um etwa 1°, aber auch einen ziemlich großen Verlust an Material. Der Hauptteil siedete bei 185.6—186.0° (korr.) unter 757.6 mm Druck und wurde zur Analyse verwendet.

0.1524 g Sbst.: 0.4979 g CO<sub>2</sub>, 0.1489 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 89.11, H 10.89.

Gef. » 89.10, » 10.86.

Es liegt also ein Kohlenwasserstoff von der empirischen Zusammensetzung C<sub>11</sub>H<sub>16</sub> vor, der ohne Zweifel die gewünschte Konstitution besitzt. 1-Phenyl-2,2-dimethyl-propan, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, ist eine farblose, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit von  $d_{40}^{18.30} = 0.8581$  und  $n_D^{18.3} = 1.48837$ . M.-R. = 49.77, ber. 49.40. Sie hat einen angenehmen, stark aromatischen Geruch, der etwas an den des Anisöls erinnert; es gleicht in dieser Hinsicht dem entsprechenden, im Anfang dieses Aufsatzes erwähnten Silicium-Kohlenwasserstoffe.

Ein Versuch, bei dem 25 g Tertiärbutylbromid zur Verwendung kamen, lieferte nur 3.3 g Rohprodukt vom Sdp. 184.2—186.0° (korr.). In diesem Falle war das Reaktionsgemisch nur während 3 Stunden im Sieden gehalten worden, also bedeutend kürzer als bei der Hauptsynthese. Die Verwendung von Tertiärbutyljodid statt -bromid als Ausgangsmaterial gab eine noch schlechtere Ausbeute.

Unter den acht theoretisch möglichen Amylbenzolen ist das jetzt beschriebene das siebente mit Sicherheit bekannte. Es fehlt nur noch das 1-Phenyl-2-methyl-butan, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>, welches zwar von Tafel, Hahl und Jürgens<sup>1)</sup> in die Literatur eingeführt wurde, aber nach späteren Untersuchungen von Tafel<sup>2)</sup> zu streichen ist.

Die Konstitution und einige physikalische Konstanten der übrigen Amylbenzole sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Auch ist eine, wie ich glaube, vollständige Literaturangabe über die betreffenden Verbindungen beigelegt.

<sup>1)</sup> B. 40, 3317 [1907]; 42, 2556 [1909].    <sup>2)</sup> B. 45, 437 [1912].

Amylbenzole,  $C_8H_5 \cdot C_3H_7$ .

Z	Konstitution	Sdp. bei	mm Hg	d bei $t^{\circ}$	$n_D$ bei $t^{\circ}$	M.-R. ber. 49.40
1	1-Phenylpentan . . . . . $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	200.5—201.5° (unkorr.)	743	0.8662 20°	1.4943 20°	49.81
2	2-Phenylpentan . . . . . $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	191 — 193°	—	0.8594 $\frac{21^{\circ}}{4^{\circ}}$	1.4875 21°	49.62
3	3-Phenylpentan . . . . . $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$	187°	753	0.8755 $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$	1.4988 16°	49.62
4	1-Phenyl-2-methylbutan . . . . . $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$	—	—	—	—	—
5	2-Phenyl-2-methylbutan . . . . . $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	188.5—189.5° (korr.)	737	0.8657 $\frac{21.5^{\circ}}{4^{\circ}}$	1.49154 23°	49.69
6	3-Phenyl-2-methylbutan . . . . . $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$	188 — 189°	753	0.8672 $\frac{16^{\circ}}{4^{\circ}}$	1.4972 16°	50.00
7	4-Phenyl-2-methylbutan . . . . . $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3$	198 — 199° (korr.)	757	0.8627 $\frac{15.6^{\circ}}{4^{\circ}}$	1.4867 15.6°	49.36
8	1-Phenyl-2,2-dimethylpropan . . . . . $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$	185.6—186.0° (korr.)	757.6	0.8581 $\frac{18.3^{\circ}}{4^{\circ}}$	1.48837 18.3°	49.77

## Literaturangabe.

1. Siedepunkt nach Schramm: A. **218**, 388 [1883].  $d$  und  $n_D$  nach Braun und Deutsch: B. **45**, 2179 [1912].
2. Klages: B. **35**, 2644, 3509 [1902].
3. Klages: B. **36**, 3692 [1903]; Lippmann und Luginin: Z. **1867**, 666. Dafert: M. **4**, 153, 616 [1883].
4. Tafel und Hahl: B. **40**, 3317 [1907]. Tafel und Jürgens: B. **42**, 2556 [1909]. Tafel: B. **45**, 437 [1912]. Braun und Deutsch: B. **45**, 2178 [1912].
5. Siedepunkt nach Schramm: M. **9**, 623 [1888].  $d$  und  $n_D$  nach Gleditsch: Bl. [3] **35**, 1094 [1906]. Essner: Bl. [3] **36**, 212 [1881]. Friedel und Crafts: A. ch. [6] **1**, 454 [1884]. Konowaloff und Egoroff: C. **1899**, I 776. Anschütz und Beckerhoff: A. **327**, 223 [1903].
6. Klages: B. **36**, 3691 [1903]. Konowaloff und Egoroff: C. **1889**, I 776.
7. Klages: B. **37**, 2317 [1904]. Nach vielen älteren Angaben ist der Sdp. 193°. Tollens und Fittig: A. **129**, 369, **131**, 313 [1864]. Bigot und Fittig: A. **141**, 160 [1866]. Schramm: A. **218**, 390 [1883], M. **9**, 622 [1888].

Siehe auch Konowaloff und Egoroff: C. **1899**, I 766. — Das von Claus: J. pr. [2] **46**, 490 [1892], als Isoamylbenzol bezeichnete Produkt muß, nach der Analyse zu urteilen, ein anderer Kohlenwasserstoff sein. Zwar zeigen die gefundenen Zahlen mit den berechneten eine recht gute Übereinstimmung, aber die letzteren gelten nicht der Formel des Amylbenzols  $C_{11}H_{16}$ , sondern für einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{16}$ .

November 1911, Agrikulturchemisches Laboratorium, Experimentalfäktet bei Stockholm.

**463. A. Bistrzycki und Georg Przeworski:**  
**Die Konstitution der Verbindungen aus *o*-Diaminen und**  
 **$\alpha$ -Oxysäuren. Acetylierung von Benzimidazolen.**

(Eingegangen am 19. November 1912.)

Im Anschluß an seine Studien über die Bildung des Chinoxalinsringes<sup>1)</sup> ließ Hinsberg gemeinsam mit Autenrieth<sup>2)</sup> u. a. auch eine  $\alpha$ -Oxysäure, die Mandelsäure, auf *m,p*-Toluylendiamin einwirken. Es ergab sich dabei, daß diese Säure anscheinend nicht imstande ist, sich mit dem Diamin zu Phenyl-oxy-hydro-toluchinoxalin

<sup>1)</sup> A. **237**, 327 [1887]; vergl. auch **292**, 245 [1896].

<sup>2)</sup> B. **25**, 604 [1892].