

ferten 100 ccm einer 1-proz. wäßrig-alkalischen Phenol-Lösung, mit 3 g *m*-Nitrobenzoesäure-anhydrid längere Zeit bis 95° erhitzt und häufig geschüttelt, 0,6 g *m*-Nitrobenzoesäure-anhydrid = 25% Ausbeute, und 100 ccm einer 0,5-proz. wäßrigen Anilin-Lösung unter denselben Versuchsbedingungen 0,2 g *m*-Nitro-benzanilid, d. i. eine Ausbeute von 16% d. Th.

m-Nitro-benzoesäure-phenylester, $\text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOC}_6\text{H}_5$, ist im Unterschiede zum Anhydrid der *m*-Nitro-benzoesäure in Äther leicht löslich; er krystallisiert aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 99°. — 0,1372 g Subst.: 6,6 ccm N (14°, 737 mm). — $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$. Ber. N 5,76. Gef. N 5,72.

200. O. Kruber: Über aromatische Kohlenwasserstoffe des Urteers.

[Aus d. wissenschaftl. Laborat. d. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.,
Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 8. Mai 1924.)

Nach den bisherigen Ergebnissen der Urteer-Forschung sind aromatische Kohlenwasserstoffe in recht beträchtlicher Menge im Urteer vorhanden. Die ermittelten Einzelindividuen lassen jedoch nur der Menge, nicht aber auch der Art nach einen Unterschied des Urteers vom Kokereiteer erkennen, da sie allesamt auch in letzterem vorkommen. In vorliegender Untersuchung, welche auf Veranlassung von Hrn. Dr. Weißgerber unternommen wurde, gelang es nun, zunächst wenigstens drei aromatische Kohlenwasserstoffe zu ermitteln, welche im Kokereiteer nach den bisherigen Erfahrungen nicht enthalten sind, und die so auch eine Verschiedenheit des aromatischen Teiles der beiden Teerarten andeuten. Diese besteht nach den Ergebnissen dieser Arbeit darin, daß der Urteer Benzol-Derivate mit längeren Seitenketten enthält. Von Verbindungen dieser Art konnten das 1,2-Dimethyl-4-äthylbenzol (1-Äthyl-3,4-xylol) und das 1,2-Dimethyl-4-isopropylbenzol (2-Methyl-*p*-cymol) nachgewiesen und rein dargestellt werden. Ferner konnte in der untersuchten Urteer-Fraktion ein beträchtlicher Gehalt an methylierten Hydrindenen festgestellt werden, von denen eines in Gestalt des bisher noch unbekanntes 4-Methylhydrindens gewonnen wurde. Als Begleiter der neuen Urteer-Bestandteile wurde das auch im Kokereiteer enthaltene Durool ermittelt, außerdem im Vorlauf 2-Trimethylbenzole, Pseudocumol und Hemellitol, sowie Hydrinden.

Als Ausgangsmaterial diente der niedrigst siedende Anteil der sogen. Treiböl-Fraktion (Sdp. 190—300°), der zunächst mit verd. Lauge und Säure neutral gewaschen und dann mit längerer Kolonne bei vermindertem Druck langsam fraktioniert wurde. Die um 180—200° siedenden Fraktionen wurden vereinigt und 2-mal mit je 10% 66-grädiger Schwefelsäure gewaschen, um die ungesättigten und verharzenden Anteile in polymere Form überzuführen. Das dabei unangegriffene Öl wurde durch Abreiben von dem cumaronharz-ähnlichen Rückstande getrennt und erneut mit Kolonne im Vakuum destilliert. Bei der relativ beschränkten Menge Öl, welche zur Verfügung stand, ausgegangen wurde von 72 l, wurden so etwa 15 im Bereiche von 170—210° siedende Fraktionen von knapp je 1 l erhalten, die durch ihre verhältnismäßig engen Siedegrenzen von 4—6° die Gewähr für gründliche Fraktionierung boten. Sie waren farblos und zeigten das spez. Gew. 0,85—0,88 (15°). Beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure färbten sie sich nur noch schwach rötlich.

Zur Ermittlung und Reindarstellung von einzelnen Körpern aus dem sehr mannigfaltig zusammengesetzten Kohlenwasserstoff-Gemisch blieb nur der Weg über die Sulfonsäuren gangbar. Frühere Arbeiten ähnlicher Art hatten die oft überraschend große Verschiedenartigkeit der Sulfonsäuren untereinander ähnlicher Kohlenwasserstoffe kennen gelehrt hinsichtlich ihrer Entstehung, Löslichkeit und Spaltbarkeit. Um so größere Unterschiede im Verhalten der entstandenen Sulfonsäuren waren bei der Bearbeitung eines so vielseitig zusammengesetzten Gemisches, wie es die aromatischen Urteer-Kohlenwasserstoffe darstellen, zu erwarten. Diese Erwartung erfüllte sich in der Tat. Die substituierten Benzole erwiesen sich als verhältnismäßig schwer sulfurierbar, und aus den Sulfonsäuren ließen sich die Kohlenwasserstoffe ziemlich leicht wieder absprengen. Bei den substituierten Hydrindenen lagen die Verhältnisse umgekehrt. Waren diese Unterschiede auch nicht sehr scharf ausgeprägt, so konnte doch durch eine Verbindung von fraktionierter Sulfurierung der Kohlenwasserstoffe und fraktionierter Spaltung der erhaltenen Sulfonsäuren, soweit notwendig, zunächst eine Anreicherung der beiden Stoffklassen in den betreffenden Fraktionen erreicht werden, deren Bearbeitung schließlich zur Reindarstellung der eingangs genannten Einzelkörper führte.

Zum Nachweis und zur Gewinnung von

1.2-Dimethyl-4-äthyl-benzol (1-Äthyl-3.4-xylol)

war allerdings eine vorhergehende chemische Anreicherung des Kohlenwasserstoffes in der Fraktion 185—190° gar nicht erforderlich. Schon beim Destillieren des mit konz. Schwefelsäure gewaschenen Öles hatte sich den Siedegrenzen nach eine auffallende Materialanhäufung im Bereiche von 186—190° bemerkbar gemacht, welche sogleich zur Bearbeitung dieser Fraktion einlud.

450 g der genannten Fraktion wurden bei 50° 2-mal hintereinander mit je 200 g Schwefelsäure-Monohydrat 6 Stdn. durchgerührt. Die entstandenen flüssigen Sulfonsäuren wurden nach gutem Absitzen von unangegriffenem Öl und überschüssiger Säure getrennt und mit je 50 ccm Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisierte eine feste Sulfonsäure in derben Prismen aus, die abgesaugt und durch 3-maliges Umlösen aus 35-proz. Schwefelsäure in einheitlicher Form erhalten wurde (52 g). Ihr Natriumsalz bildet einheitliche, große, glänzende Blätter, die $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten (gef. Na 9.83, ber. Na 9.75).

Das Sulfamid, in der üblichen Weise aus dem Natriumsalz hergestellt, krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 126—127° (unkorr., gef. S 14.76, ber. S 15.02).

Der aus dem Natriumsalz abgespaltene Kohlenwasserstoff (16 g) siedet bei 189° und zeigt allen seinen Eigenschaften nach volle Übereinstimmung mit dem von Stahl¹⁾ erstmalig beschriebenen 1.2-Dimethyl-4-äthyl-benzol, $d_4^{20} = 0.8704$.

0.1327 g Sbst.: 0.4372 g CO₂, 0.1242 g H₂O.

C₁₀H₁₄. Ber. C 89.55, H 10.45. Gef. C 89.85, H 10.47.

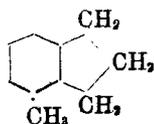
Sein Trinitroderivat bildet weiße, in Rosetten angeordnete Nadeln, Schmp. 121°. Das Tribromderivat wurde in feinen, weißen Nadeln erhalten, Schmp. 93°.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffes führte zur Trimellitsäure und bestätigte somit erneut seine Konstitution: 3 g des Kohlenwasserstoffes wurden mit 100 ccm Wasser versetzt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade bei tüchtigem

¹⁾ B. 23, 992 [1890].

Rühren mit gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. In 5 Stdn. wurden 20 g davon verbraucht. Aus dem angesäuerten Filtrate vom Braunstein wurden durch Ausäthern 2 g Trimellitsäure gewonnen. Schmp. 232° unter Aufschäumen. Die Mischprobe mit Trimellitsäure anderer Herkunft ergab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

4-Methyl-hydrinden.



Um 200° herum zeigte sich bei der Fraktionierung des Ausgangsöles ebenfalls eine starke Verengung der Siedegrenzen, welche zur Bearbeitung dieser Fraktion und damit zur Beobachtung der methylierten Hydrindene führte. Diese kommen allem Anschein nach in verhältnismäßig großer Menge in den um 200° siedenden Urteer-Fractionen vor. Es gelang, aus dem Gemisch der Isomeren den Körper der vorstehend angeführten Formel rein zu gewinnen und seine Konstitution sicherzustellen.

Ausgegangen wurde von einer Fraktion, welche in engen Grenzen von etwa 199—202° siedete und das spez. Gew. 0.88—0.89 (15°) zeigte. Durch Sulfurierung einer derartigen Fraktion mit einem Drittel ihres Gewichtes an Schwefelsäure-Monohydrat wurde zwar leicht ein Gemisch von festen Sulfonsäuren erhalten, aus dem durch mehrmaliges Umlösen aus 30—35-proz. Schwefelsäure aber nur mit sehr schlechter Ausbeute ein einheitlich aussehender Körper, eine Sulfonsäure des 4-Methyl-hydrindens, rein zu erhalten war. Die Ausbeute wurde besser nach vorhergehender Anreicherung der Hydrindene. Diese ist durch Sulfurieren des Ausgangsöles mit der gleichen Menge Monohydrat und Abblasen der erhaltenen rohen und vorher mit Wasser verdünnten Sulfonsäuren mit überhitztem Wasserdampf im Ölbade bei langsamer Steigerung der Temperatur von 130° auf 175° leicht zu erzielen, wobei für ständige Ergänzung des beim Abblasen übergehenden Wassers zu sorgen ist. Aus dem Gemisch der Sulfonsäuren werden Benzol-Kohlenwasserstoffe zuerst abgesprengt, wie schon das spez. Gew. (0.88—0.89) des zuerst übergegangenen Öles zeigt. Alsdann werden im Kühler kleine Mengen von Naphthalin sichtbar, worauf erst im deutlichen Abstände wesentlich später die Hydrindene folgen. Durch Abtrennung des Vorlaufes beim Abblasen läßt sich so leicht ein für die Gewinnung des 4-Methyl-hydrindens recht geeignetes Ausgangsmaterial vom spez. Gew. 0.93—0.94 (15°) gewinnen.

1400 g dieses Öles (spez. Gew. 0.936 (15°), aus 5 kg roher Fraktion gewonnen) wurden bei Zimmertemperatur 2-mal hintereinander mit je 400 g Monohydrat mehrere Stunden tüchtig durchgerührt. Die entstandenen flüssigen Sulfurierungsgemische wurden nach Abtrennung von Öl und überschüssiger Säure mit je 100 ccm Wasser versetzt, worauf beim Abkühlen Krystallisation eintrat. Die festen Sulfonsäuren, feine, glänzende, in Drusen angeordnete Nadeln, wurden abgesaugt, über die Calcium- in die Natriumsalze verwandelt und diese 3-mal aus Wasser umkrystallisiert. Es wurden so große, atlasglänzende Blätter erhalten (120 g), welche schon durch ihr Aussehen die Reinheit des daraus zu gewinnenden Kohlenwasserstoffes wahrscheinlich machten. Das Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser:

0.2286 g Sbst. verloren bei 120° 0.0158 g Wasser. — 0.2128 g Sbst. (wasserfrei): 0.0636 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{SNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 7.14. Gef. H_2O 6.91.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{SNa}$. Ber. Na 9.83. Gef. Na 9.68.

Das daraus in der üblichen Weise hergestellte Sulfamid bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol glänzend weiße Blättchen vom Schmp. 175°. In heißem Wasser löst es sich nur sehr schwer, in Alkohol leicht.

0.1508 g Sbst.: 0.3142 g CO₂, 0,0877 g H₂O. — 0.1344 g Sbst.: 0.1472 g Ba SO₄.
 C₁₀H₁₃O₂NS Ber. C 56.87, H 6.16, S 15.17. Gef. C 56.83, H 6.51, S 15.05.

Zur Absprengung des Kohlenwasserstoffes wurde das Natriumsalz mit 70-proz. Schwefelsäure übergossen und bei 160—170° Ölbadtemperatur mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Dabei ging das neue 4-Methylhydrinden als wenig bezeichnend riechendes Öl über. Ausbeute 36 g. Es siedet bei 203°. $d_4^{20} = 0.9350$.

0.1602 g Sbst.: 0.5329 g CO₂, 0,1355 g H₂O.

C₁₀H₁₂. Ber. C 90.91, H 9.09. Gef. C 90.72, H 9.47.

Das Tribromderivat des Kohlenwasserstoffes, durch Versetzen mit überschüssigem Brom bei Gegenwart eines Körnchens Jod erhalten, schmilzt bei 183°. Es wird aus Alkohol-Toluol in glänzend weißen Nadeln erhalten. In Alkohol ist es auch in der Hitze sehr schwer löslich.

0.2109 g Sbst.: 0.2538 g CO₂, 0,0470 g H₂O. — 0.1356 g Sbst.: 0.2070 g Ag Br.

C₁₀H₈Br₃. Ber. C 32.52, H 2.44, Br 65.05. Gef. C 32.82, H 2.49, Br 64.96.

Daß das oben angeführte Formelbild des neuen Kohlenwasserstoffes, welches ein in Nachbarstellung zum Fünfringe substituiertes Hydrinden darstellt, richtig ist, wird bewiesen durch das Ergebnis der Oxydation und der Dehydrierung. Jene führt zu der von Gräbe und Bossel²⁾ beschriebenen 2-Phenyl-glyoxyl-1.3-dicarbonensäure und weiter zur Hemimellitsäure, diese, im verzinnnten Eisenrohr³⁾ bei beginnender Hellrotglut ausgeführt, ergibt in der Hauptsache ein Gemisch von Methylindenen mit Inden. Das kürzlich von v. Braun, Hahn und Seemann⁴⁾ mitgeteilte negative Ergebnis von Dehydrierungsversuchen des Hydrindens läßt sich vermeiden, wenn man sich eines stark verzinnnten Eisenrohrs bedient und darauf achtet, daß der Zinnüberzug nicht durch Kohlenstoff-Belag unwirksam gemacht wird.

Oxydation des 4-Methylhydrindens.

3 g des Kohlenwasserstoffes wurden mit 100 ccm Wasser versetzt und unter heftigem Rühren bei Erwärmung auf dem Wasserbade mit pulverisiertem Kaliumpermanganat versetzt, von dem in 10 Stdn. 24 g verbraucht wurden. Der Braunstein wurde abfiltriert, das Filtrat angesäuert, mehrmals ausgeäthert und der zähflüssige Äther-Rückstand mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure verrieben, worauf Krystallisation eintrat. Die rohe Säure, 2 g, wurde 2-mal aus wenig verd. Schwefelsäure umkrystallisiert; sie bildet dann große, glänzende Prismen, die im Exsiccator verwilttern. Schmp. 238° (unter Aufschäumen).

0.1782 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.3296 g CO₂, 0,0437 g H₂O.

C₁₀H₆O₇. Ber. C 50.42, H 2.52. Gef. C 50.44, H 2.74.

0.5 g der Säure wurden nach der von ihren Entdeckern gegebenen Vorschrift weiter in wäßriger Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert, wobei Hemimellitsäure erhalten wurde. Schmp. 188—190° (unter Aufschäumen).

Dehydrierung des 4-Methylhydrindens.

(Bearbeitet von H. Kaffer.)

Um Material zu sparen, wurde die Dehydrierung zunächst an Hydrinden ausgearbeitet: 25 g davon wurden bei Schwachhellrotglut (etwa 650°) durch ein frisch verzinnntes und mit verzinnnten Raschig-Ringen

²⁾ A. 290, 206 [1896].

³⁾ Franz Fischer, Schrader und Zerbe, Ges. Abh. z. Kenntnis d. Kohle 6, 129 [1923].

⁴⁾ B. 55, 1689 [1922].

gefülltes Eisenrohr in langsamem Tempo (10 Tropfen in der Minute) geleitet. Dabei wurden neben 2 g Chrysen (Schmp. 250°) 20 g eines braunen Öles erhalten, dessen Fraktionierung nach Abtrennung von 2 g unter 170° übergehenden Vorlaufes 15 g Inden-Fraktion (176—185°) und 2 g eines harzigen Rückstandes ergab. Daß die Hauptfraktion tatsächlich aus Inden und nicht mehr aus Hydrinden bestand, zeigte ihr Verhalten gegen konz. Schwefelsäure, welche augenblicklich Verharzung bewirkte, ferner die Kondensation mit Benzaldehyd (Benzyliden-oxybenzyl-inden, Schmp. 135°) und die Pikrat-Bildung (Schmp. 98°).

Die Dehydrierung des Methyl-Homologen wurde ebenso vorgenommen. Hierbei waren die durch Vergasung entstehenden Verluste etwas größer, was bei der geringen Anzahl ausgeführter Versuche aber vielleicht auch auf Temperaturschwankungen (Überhitzung) zurückzuführen ist, und die Ermittlung der einzelnen Dehydrierungsprodukte war schwieriger, da gleichzeitig auch teilweise Abspaltung der Methylgruppe eintrat. Aus 19 g 4-Methyl-hydrinden wurden neben 1 g eines festen, höher als Chrysen schmelzenden Stoffes unbekannter Zusammensetzung 12,5 g Öl erhalten, welches beim Destillieren wieder etwas Vorlauf (1,5 g von 160—170°), dann die Hauptfraktion (6 g von 180—200°) und 2 g Nachlauf (bis 210°) ergab. Letzterer verharzt mit konz. Schwefelsäure ebenso wie die Hauptfraktion vollkommen. Aus dieser wurde durch erneute Fraktionierung eine Inden- und eine Methyl-inden-Fraktion herausgetrennt. Durch Kondensation mit Benzaldehyd wurde aus ersterer das bekannte Benzyliden-oxybenzyl-inden, aus letzterer ein Gemisch von orangeroten, festen, amorphen Kondensationsprodukten erhalten, aus dem sich nach Behandeln mit Wasserdampf und Umlösen aus Alkohol ein sehr schön in goldgelben Blättern krystallisierender Körper vom Schmp. 93° gewinnen ließ (0,6 g):

0,1380 g Subst.: 0,4736 g CO₂, 0,0753 g H₂O.

C₁₇H₁₄. Ber. C 93,58, H 6,42. Gef. C 93,60, H 6,11.

Der Analyse und seiner Entstehung nach stellt er die Benzyliden-Verbindung entweder des 4- oder 7-Methyl-indens dar.

Pseudocumol, Hemellitit, Hydrinden.

Unter Benutzung der bei der Herausarbeitung des 4-Methyl-hydrindens gemachten Erfahrungen konnte das Hydrinden selbst im Urteer recht leicht aufgefunden werden, wenn es auch der Menge nach bei weitem nicht die Rolle im Urteer spielt wie seine methylierten Homologen. Aus derselben Fraktion ließen sich während des Suchens nach Hydrinden ohne besondere Schwierigkeiten zwei Benzol-Homologe, das Pseudocumol und das Hemellitit, ermitteln und durch Derivate charakterisieren:

900 g einer zu 90% zwischen 170 und 180° siedenden Fraktion vom spez. Gew. 0,86 (15°) wurden ganz in der Weise, wie bei Gewinnung des 1,2-Dimethyl-4-äthylbenzols beschrieben, 4-mal hintereinander mit je 250 g Monohydrat bei Zimmertemperatur behandelt. Aus der ersten und zweiten Sulfurierung gelang es durch 3-maliges Umlösen aus verd. Schwefelsäure, 80 und 60 g einer einheitlich in derben Prismen krystallisierenden Sulfonsäure zu gewinnen, welche sich als reine Pseudocumol-sulfonsäure erwies (Schmp. des in Nadeln krystallisierenden Sulfamids 179—180°) und beim Abblasen 40 g des reinen Kohlenwasserstoffes lieferte ($d_4^{20} = 0,8744$, Sdp. 169—170°). Schmp. des lange Nadeln bildenden Tribromderivats: 225—226°.

Auch die dritte Sulfurierung ergab eine feste, schön krystallisierende Sulfonsäure, aus der jedoch kein einheitlicher Körper gewonnen werden konnte, während aus der vierten nur flüssige Sulfonsäuren erhalten wurden. Diese lieferten beim Abblasen das für den Hydrinden-Nachweis geeignete Ausgangsmaterial (s. u.).

Die beim Reinigen der Pseudocumol-sulfonsäure erhaltenen Filtrate, flüssige Sulfonsäuren, wurden mit überhitztem Wasserdampf abgeblasen. Dabei wurden 120 g von 176—180° siedenden Öles erhalten (spez. Gew. 0,895 bei 15°). Dieses wurde bei Zimmer-

temperatur mit 60 g Monohydrat behandelt und ergab nach Abtrennung von unangegriffenem Öl und unverbrauchter Säure auf Wasserzusatz eine in glänzenden Platten krystallisierende Sulfonsäure. Sie wurde abgesaugt und in das Natriumsalz übergeführt, welches nach 2-maligem Umlösen in großen, glänzenden Blättern erhalten wurde (10 g). Das daraus hergestellte Sulfamid, weiße Blättchen aus Alkohol, schmilzt bei 194° (ber. S 16.08, gef. S 16.45). Der aus dem Natriumsalz abgesprengte Kohlenwasserstoff (3 g) erwies sich als reines Hemellitot ($d_4^{20} = 0.8844$, Sdp. 179—180°). Tribromderivat: lange, weiße Nadeln vom Schmp. 241°⁵⁾ (ber. Br 67.23, gef. Br 67.45).

Zum Nachweis des Hydrindens wurden die oben erwähnten flüssigen Sulfonsäuren, das Produkt der vierten Sulfurierung der Fraktion 170—180°, nach Verdünnung mit Wasser im Ölbad bei langsamer Temperatursteigerung von 130 auf 175° mit überhitztem Wasserdampf abgeblasen. Dabei wurden erhalten bis 155°: 35 g (spez. Gew. 0.8794, 15°), bis 165°: 33 g (spez. Gew. 0.9077, 15°), bis 175°: 10 g (spez. Gew. 0.9101, 15°). Die beiden letzten Teile wurden zusammen im Scheidetrichter $\frac{1}{2}$ Stde. mit 20 g Monohydrat durchgeschüttelt. Die entstandenen Sulfonsäuren wurden über die Calcium- in die Natriumsalze verwandelt. Nach 2-maligem Umlösen aus Wasser wurden glänzende Blättchen erhalten, 3 g. Das daraus hergestellte Sulfamid, schwertförmige, glänzende Krystalle, schmilzt bei 135°. Mischprobe mit Hydrinden-sulfamid anderer Herkunft ergab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

1.2-Dimethyl-4-isopropyl-benzol (2-Methyl-*p*-cymol).

Dieser Kohlenwasserstoff wurde vor einer Reihe von Jahren von Klages und Sommer⁶⁾ aus Methyl-menthatrien hergestellt. Die von den beiden Forschern gegebene Beschreibung der α -Sulfonsäure des Kohlenwasserstoffes und des von ihnen daraus gewonnenen Sulfanilids erleichterte die Aufklärung der Konstitution dieses Begleiters des 4-Methyl-hydrindens.

Als substituiertes Benzol gab dieser sich schon durch sein niedriges spez. Gewicht zu erkennen. Bei der Nitrierung lieferte er ein krystallisiertes Trinitroderivat. Die Bromierung bei Gegenwart von Aluminium führte zum Tetrabrom-*o*-xylol unter Abspaltung der längsten Seitenkette. Diese konnte dem analytischen Befunde nach nur eine Propyl- oder Isopropylgruppe sein. Auf die letztere ließ der verhältnismäßig niedrige Siedepunkt des neuen Kohlenwasserstoffes schließen. Alle bekannten *n*-Propylxylene sieden 7—10° höher. Die Sulfonsäure, mittels welcher, wie weiter unten beschrieben wird, die Isolierung des Kohlenwasserstoffes erfolgte, zeigte durchaus die Eigenschaften der α -Sulfonsäure des 2-Methyl-*p*-cymols. Das daraus hergestellte Sulfanilid hatte den gleichen Schmelzpunkt. Da die Oxidation des Kohlenwasserstoffes mit verd. Salpetersäure 1.2-Dimethylbenzol-4-carbonsäure ergab, kann hinsichtlich seiner Konstitution kein Zweifel mehr übrig bleiben.

Seiner Menge nach ist der Kohlenwasserstoff nicht gerade einer der Hauptkörper der um 200° siedenden Urteer-Fraktion, jedoch kann er nach den bei seiner Gewinnung gemachten Beobachtungen auch nicht in besonders kleiner Menge im Urteer vorkommen. Seine Anwesenheit machte sich bemerkbar nach mehrfacher Anreicherung der schwerer sulfurierbaren und aus den Sulfonsäuren leichter abspaltbaren Begleiter des 4-Methyl-hydrindens. Er konnte auf Grund der Schwerlöslichkeit und der großen Krystallisationsfähigkeit seiner Sulfonsäure rein erhalten werden:

Durch 3-malige Abtrennung des Vorlaufes beim Abblasen der flüssigen Sulfonsäuren, welche bei der Darstellung des 4-Methyl-hydrindens entfielen, wurden 665 g

⁵⁾ B. 47, 1018 [1914].

⁶⁾ B. 39, 2311 [1906].

Kohlenwasserstoffe vom spez. Gew. 0.865 (15^o) erhalten. Sie wurden 4-mal hintereinander mit je 150 g Monohydrat behandelt, zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei 50 und 60^o. Unangegriffen blieben dabei 175 g Kohlenwasserstoffe, die dann das spez. Gew. 0.910 (15^o) zeigten. Die Produkte der dritten und vierten Sulfurierung wurden nach mehrtätigem Stehen in der Kälte breiartig fest. Die festen Ausscheidungen wurden abgesaugt (36 g). Durch 2-maliges Umlösen aus verd. Schwefelsäure wurden 19 g einer in 3—4 cm langen Nadeln krystallisierenden Sulfonsäure erhalten, die durch ihre einheitliche Krystallform schon die Gewähr für Reinheit boten. Das daraus hergestellte Natriumsalz bildet lange Nadeln, die beim Erwärmen in Krystallwasser schmelzen und dann zu einer asbest-glänzenden Masse erstarren.

0.2035 g Sbst. (wasserfrei): 0.0560 g Na₂SO₄.

C₁₁H₁₅SO₃Na. Ber. Na 9.20. Gef. Na 8.91.

Das daraus hergestellte Sulfamid krystallisiert aus verd. Alkohol in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 160—161^o. In heißem Wasser ist es sehr schwer, in Alkohol leicht löslich.

0.1314 g Sbst.: 0.1374 g BaSO₄. — C₁₁H₁₇O₂N.S. Ber. S 14.10. Gef. S 14.37.

Das Sulfanilid wurde nach Umlösen aus Alkohol in großen, schrägseitigen Prismen erhalten. Es schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben von Klages und Sommer (l. c.) bei 186^o.

Der aus dem Natriumsalz abgesprengte Kohlenwasserstoff (6 g) siedet bei 199^o. Wasserhelles Öl von eigenartig pfefferminz-ähnlichem Geruch ($d_4^{20} = 0.8710$).

0.1367 g Sbst.: 0.4468 g CO₂, 0.1369 g H₂O.

C₁₁H₁₆. Ber. C 89.19, H 10.81. Gef. C 89.14, H 11.21.

Die Bromierung des Kohlenwasserstoffes bei Gegenwart von Aluminium unter Kühlung ergab unter Abspaltung der Isopropylgruppe Tetrabrom-*o*-xylol. Schmp. 260^o. Mischprobe mit aus reinem *o*-Xylol hergestelltem Tetrabromderivat gleichen Schmelzpunktes ergab Übereinstimmung.

0.2 g des Kohlenwasserstoffes lieferten bei Behandlung mit überschüssiger Nitriersäure unter mäßiger Kühlung 0.2 g eines nach Umlösen aus Alkohol in kurzen, glänzenden Prismen vom Schmp. 119^o krystallisierenden Trinitrokörpers.

0.0978 g Sbst.: 13.2 ccm N (18^o, 750 mm). — C₁₁H₁₃O₆N₃. Ber. N 14.84. Gef. N 15.25.

Zur Oxydation wurden 1.5 g des Kohlenwasserstoffes mit 100 ccm 10-proz. Salpetersäure unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 30-stdg. Reaktionsdauer waren etwa $\frac{2}{3}$ des Öles in Lösung gegangen. Beim Abkühlen schieden sich weiße Krystalle aus, die abgesaugt wurden. Nach Umkrystallisieren aus verd. Alkohol wurde die Säure in kurzen, farblosen Prismen vom Schmp. 164—165^o erhalten. Ausbeute 0.5 g.

0.1992 g Sbst. verbrauchten 13.2 ccm n_{10}^20 -NaOH; ber. 13.28 n_{10}^20 -NaOH.

Zum Vergleich wurde die nämliche Säure in derselben Weise aus dem oben beschriebenen 1.2-Dimethyl-4-äthyl-benzol hergestellt. Mischprobe ergab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Noch mehr wie das homologe Cymol besitzt das

D u r o l

die Eigenschaft, sich schwer sulfurieren und aus seiner Sulfonsäure sich leicht wieder abspalten zu lassen. Es sammelte sich daher bei dem geschilderten Anreicherungsverfahren unter den Kohlenwasserstoffen an, aus denen das 1.2-Dimethyl-4-isopropyl-benzol gewonnen wurde, und konnte wiederholt in Substanz rein erhalten werden.

Trotz vielfacher in dieser Richtung mit genügend Ausgangsmaterial angestellter Versuche gelang es aber nicht, ein größeres Quantum des Kohlenwasserstoffes rein darzustellen. Die Annahme dürfte daher nicht fehlgehen, daß der Kohlenwasserstoff nur in verhältnismäßig kleiner Menge im Urteer vorhanden ist und unter seinen Begleitern eine Art Sonderstellung einnimmt, welche seinen Nachweis erleichtert.

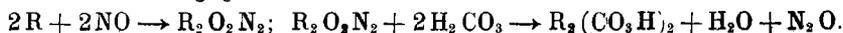
Folgender Versuch lieferte verhältnismäßig glatt den reinen Kohlenwasserstoff direkt aus der neutralen, nur durch Vorwäsche von ungesättigten Anteilen befreiten Urteerfraktion, die zu 90% zwischen 194 und 200° siedete: 168 g der Fraktion wurden im Scheidetrichter mit der gleichen Gewichtsmenge Monohydrat 1½ Stdn. tüchtig durchgeschüttelt. Nach längerem Absitzen wurden die entstandenen Sulfonsäuren abgezogen und das unangegriffene Öl (80 g) nochmals ebenso lange mit 100 g Monohydrat geschüttelt. Es blieben dann noch 60 g Öl übrig, welche von der dünnen, flüssigen Schicht entstandener Sulfonsäuren abgehoben wurden. Diese schieden nach kurzem Stehen glänzende Krystallblätter aus, deren Menge sich auf Zusatz von 20 ccm Wasser noch vermehrte. Dabei trat Erwärmung auf etwa 60° ein. Die festen Ausscheidungen wurden abgesaugt. Sie erwiesen sich durch Schmp. (82–83°) und Mischprobe als reines Duroil (1 g). Beim Behandeln der durchgesaugten flüssigen Sulfonsäuren mit überhitztem Wasserdampf wurde eine weitere kleine Menge des festen Kohlenwasserstoffes im Kühler als vorübergehend erstarrende Kruste sichtbar.

201. Ernst Weitz und Wilhelm Vollmer: Eine neue Darstellungweise von Natriumhyponitrit.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 23. April 1924.)

Wie Weitz und Th. König¹⁾ kürzlich mitgeteilt haben, entstehen bei der Einwirkung von NO + CO₂ auf freie (Di-)Pyridinium-Radikale neben N₂O die zugehörigen (Di-)Pyridinium-bicarbonate. Diese Produkte wurden aufgefaßt als Spaltstücke der (Di-)Pyridinium-hyponitrite, die primär durch Addition von NO an die »metallähnlichen« Radikale, über unbekannte Nitrosometalle hinweg gebildet sein sollten:



Eine analoge Entstehung von Hyponitriten, nämlich durch Einwirkung von NO auf die Lösungen²⁾ der Alkali- und Erdalkalimetalle in flüssigem Ammoniak (sog. Na-Ammonium usw.), z. B. $2Na(NH_3)_x + 2NO \rightarrow Na_2O_2N_2 + 2xNH_3$, ist tatsächlich schon vor längerer Zeit von Joannis³⁾ beschrieben worden. Da neuerdings aber die Schlüsse dieses Autors angezweifelt worden sind⁴⁾, haben wir den Versuch mit dem Na-Ammonium nachgeprüft, worüber zunächst kurz berichtet sei:

¹⁾ B. 55, 2866 [1922].

²⁾ Die aus diesen Lösungen in festem Zustand isolierten NH₃-Verbindungen der Erdalkalimetalle, z. B. Ca(NH₃)₆, werden als echte komplexe Metallradikale aufgefaßt (Kraus, Am. Soc. 30, 653 [1908], W. Biltz, Z. El. Ch. 26, 374 [1920], W. Biltz und Hüttig, Z. a. Ch. 114, 241 [1920]). In den Lösungen der Alkalimetalle darf man wohl ähnliche NH₃-Komplexe annehmen, selbst wenn feste Verbindungen daraus bisher noch nicht einwandfrei erhalten worden sind (vergl. Ruff und Zedner, B. 41, 1953 [1908], über die Verbindung Na(NH₃)₅). Gegen das verschiedentlich angenommene Vorliegen kolloidaler Lösungen spricht die beobachtete Dampfdruck-Erniedrigung und das Fehlen jeglicher Ausflockungserscheinungen.

³⁾ C. r. 118, 713 [1894]; A. ch. [8] 7, 96 [1906]. — Einfache Addition von NO an flüssiges K- oder Na-Amalgam gelingt nach Hantzsch und Kaufmann, A. 292, 320 [1896], nicht. Hier sei auch die Angabe von Wieland, B. 36, 2566 [1903], erwähnt, daß Hyponitrit aus gewissen Nitrosoverbindungen mit der Gruppe —(NO)₂—, z. B. dem Styrolpseudonitrosit, durch bloße Alkohololyse mit Na-Alkoholat entstehen kann:



⁴⁾ vergl. Fr. Ephraim, Anorg. Chemie, 1922.