

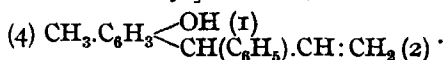
Natronlauge aus und reinigte durch Vakuum-Destillation, die 13 g (86% der berechneten Menge) an völlig konstant siedendem Produkt ergab.

0.1279 g Sbst.: 0.4003 g CO₂, 0.0745 g H₂O.

C₁₅H₁₄O. Ber. C 85.67, H 6.71. Gef. C 85.38, H 6.67.

Farbloses Öl von angenehmem Blumengeruch, in Kältemischung nicht erstarrend; Sdp. bei 13 mm 167–168°, bei 760 mm 306°. Demnach verschieden von dem aus dem isomeren Phenol entstehenden Cumaran oder Chroman, das bei 41° schmilzt und bei 332° siedet.

Umlagerung des *p*-Kresol-cinnamyläthers zu *o*-[α -Phenylallyl]-kresol,



Die Umlagerung ergab mit guter Ausbeute (70%) ein Phenol von folgenden Eigenschaften: sirupöses, in Kältemischung nicht erstarrendes Öl vom Sdp. 191° (12.5 mm).

Das daraus dargestellte Phenylcarbaminat schoß aus heißem Benzol-Benzin in feinen Nadeln vom Schmp. 113.5–114.5° an.

0.3348 g Sbst.: 11.2 ccm N (15°, 755 mm). — C₉H₁₁O₂N. Ber. N 4.08. Gef. N 3.94.

Das Phenol ist also verschieden von dem früher beschriebenen *o*-[γ -Phenylallyl]-*p*-kresol, das bei 218° (13 mm) siedet und dessen Phenylcarbaminat bei 125° schmilzt.

53. Julius v. Braun und Otto Engel: *Meta-Ringschlüsse in der Benzolreihe (III).*

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 17. Dezember 1924.)

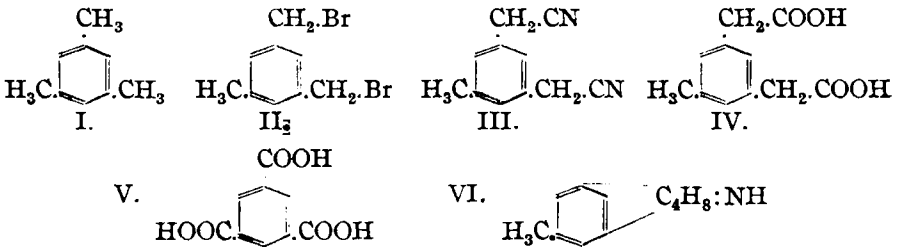
Vor einiger Zeit¹⁾ hatte der eine von uns in Gemeinschaft mit L. Karpf und W. v. Garn die überraschende Beobachtung gemacht, daß man vom *m*-Xylylencyanid, C₆H₄(CH₂.CN)₂, aus durch Reduktion erst zu einem sekundären Mono-imin C₆H₄:C₂H₈:NH und weiterhin durch den Hofmannschen Abbau zu einem ungesättigten und schließlich zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff (C₆H₄:C₄H₆ und C₆H₄:C₄H₈) gelangen kann, in denen die stickstoffhaltige resp. die stickstofffreie Kette ringförmig an zwei *meta*-ständige Kohlenstoffatome des Benzolkerns gebunden sein muß; denn eine andere Erklärung der Zusammensetzung und des chemischen Verhaltens dieser Reihe von Stoffen scheint gar nicht möglich zu sein.

Bei der weiteren Untersuchung dieser *meta*-Ringschlußfrage haben wir einerseits den oben genannten ungesättigten Kohlenwasserstoff C₆H₄:C₄H₆ und insbesondere sein gut kristallisierendes Brom-Anlagerungsprodukt C₆H₄:C₄H₆Br₂ einer genauen Untersuchung unterzogen (über die dabei erhaltenen Resultate soll etwas später berichtet werden), und wir haben auf der andern Seite uns die Frage vorgelegt, ob es nicht möglich sei, die mit dem *m*-Xylylencyanid als Ausgangsmaterial gewonnene Reihe von Verbindungen in einer homologen Reihe zu reproduzieren.

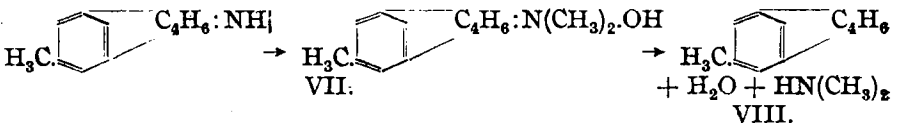
Die sich hier bietende Auswahl an Ausgangsmaterial ist ganz außerordentlich beschränkt; denn bei keinem der vielen Benzol-Kohlenwasser-

¹⁾ B. 53, 98 [1920].

stoffe, die zwei Methylgruppen in *meta*-Stellung zueinander tragen und außerdem noch an irgendeiner Stelle einen dritten Alkylrest aufweisen, liegt eine Möglichkeit vor, zwei Bromatome derart in das Molekül einzuführen, daß ausschließlich nur die zwei *meta*-ständigen Methylgruppen substituiert werden, ohne daß das Brom daneben noch andere Stellen des Moleküls aufsucht. Eine Ausnahme bildet nur das Mesitylen (I), von dem aus es möglich ist, zu dem reinen ω, ω' -Dibrom-mesitylen (II) zu gelangen. Als wir nun mit diesem Dibromid als Ausgangsmaterial unsere früheren Versuche wiederholten, kamen wir zu einem vollkommen ähnlichen Ergebnis. Das aus dem Bromid mit Leichtigkeit darstellbare Cyanid (III), von dessen Einheitlichkeit wir uns durch Umwandlung in die zugehörige 5-Methyl-phenylen-diessigsäure-1.3 (IV) und deren restlosen Abbau zur Benzol-1.3.5-tricarbonsäure (Trimesinsäure) (V) überzeugten, liefert mit Natrium und Alkohol, wie das *meta*-Xylylencyanid neben dem durch normale Reduktion entstehenden Diamin, das wir aber der kleinen Menge wegen nicht näher untersuchten, als Hauptprodukt ein Mono-amin $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : \text{C}_4\text{H}_8 : \text{NH}$, welches sekundärer Natur ist, gesättigten Charakter hat, und da es bei der Oxydation die Trimesinsäure liefert, die Kette $\text{C}_4\text{H}_8 : \text{NH}$ ringförmig an zwei *meta*-Kohlenstoffatome des Benzolkerns gebunden enthalten muß (VI).



Wie das aus *meta*-Xylylencyanid erhaltene Mono-amin erleidet die neue Base nach der erschöpfenden Methylierung (VII) dieselbe neuartige Veränderung; es wird unter Herausspaltung von Dimethylamin in einen Kohlenwasserstoff $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : \text{C}_4\text{H}_8$ verwandelt, der sich wiederum glatt zur Trimesinsäure oxydieren läßt, in dem Komplex C_4H_8 nur eine einzige doppelte Bindung enthält und folglich diesen Komplex ringförmig an zwei *meta*-Kohlenstoffatome des Benzolkerns gebunden enthalten muß (VIII).



Wie der seiner Zeit aus dem *meta*-Xylylencyanid erhaltene Kohlenwasserstoff zeichnet sich die neue Verbindung, die auch zu reiner Trimesinsäure abgebaut werden kann, durch eine außerordentlich hohe Molekularrefraktion aus und liefert in gleicher Weise mit Brom ein schön krystallisiertes Dibromid $\text{C}_6\text{H}_4 : \text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$.

Ob der Ringkette C_4H_8 eine normale oder eine verzweigte Struktur zukommt, ist hier im Augenblick noch ebensowenig entschieden, wie für den methyl-ärmeren Kohlenwasserstoff aus *meta*-Xylol. Diese Frage erscheint uns aber von untergeordneter Bedeutung gegenüber dem an einem zweiten Beispiel geführten Nachweis, daß man durch eine Reihe einfach und glatt

verlaufender Reaktionen von offenen Benzolderivaten zu Stoffen gelangen kann, die kaum eine andere Deutung als die von *meta*-ständig an den Benzolkern angegliederten Ringen zulassen.

Beschreibung der Versuche.

Die Bromierung des Mesitylens zum ω, ω' -Dibrom-mesitylen (II) haben wir vorgezogen statt in einer Operation²⁾ in zwei Stufen durchzuführen, da die so erhaltenen Ausbeuten wesentlich besser sind, wenn sie immerhin noch zu wünschen übrig lassen. In zum Sieden erhitztes Mesitylen wurde mit Hilfe eines Kohlensäurestromes 1 Mol. Brom in Gasform eingeleitet und das unter 18 mm bei 65—150° siedende Reaktionsprodukt ein zweites Mal in derselben Weise bei 130° mit 1 Mol. Brom behandelt. Beim Fraktionieren erhält man eine bei 80—150° (18 mm) und eine bei 150—185° siedende Fraktion. Die erstere wird noch einmal mit ungefähr 1 Mol. Brom bromiert, der von 150—185° siedende Teil mit der gleichsiedenden, zuerst erhaltenen Fraktion vereinigt, stark abgekühlt, abgesaugt und gut abgepreßt. Aus 1 kg Mesitylen, das man zweckmäßig in Portionen zu 50 g verarbeitet, erhält man auf die Weise 280 g, d. h. 12% d. Th. an fast reinem Dibromid, dessen Schmelzpunkt (62—63°) nur unwesentlich tiefer als der des ganz reinen Produktes (66°) liegt. Wie wir uns überzeugt haben, kann man auf das verlustreiche Umkrystallisieren, das den Schmelzpunkt noch um 3° erhöht, verzichten.

Dinitril der 5-Methyl-phenylen-1.3-diessigsäure (III).

Mit etwas mehr als 2 Mol. Cyankalium setzt sich das ω, ω' -Dibrom-mesitylen in alkoholisch-wäßriger Lösung sehr schnell zu dem in der Überschrift genannten Nitril um, das unter 14 mm bei 224—225° siedet, sssr schnell erstarrt und dann bei 73° schmilzt. Ausbeute 50%.

0.1644 g Sbst.: 0.4655 g CO₂, 0.0905 g H₂O. — 0.1534 g Sbst.: 22.3 ccm N (24°, 752 mm).

C₁₁H₁₀N₂. Ber. C 77.61, H 5.92, N 16.47. Gef. C 77.43, H 6.17, N 16.53.

Beim Verseifen mit konz. Salzsäure im Rohr geht das Nitril sehr glatt in die

5-Methyl-phenylen-1.3-diessigsäure (IV)

über, die sich leicht in Alkohol und Äther, ziemlich leicht auch in heißem Wasser löst, gut aus Wasser umkrystallisiert werden kann und bei 173° schmilzt.

0.1591 g Sbst.: 0.3692 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₄. Ber. C 63.44, H 5.81. Gef. C 63.30, H 5.71.

Beim 8-stdg. Erhitzen im Rohr auf 160—170° mit der 5-fachen Menge mäßig konz. Salpetersäure geht die Säure über in die reine Trimesinsäure, die man durch Eindampfen des Rohrinhalts zur Trockne und Umkrystallisieren aus wenig Wasser fassen kann.

0.1398 g Sbst.: 0.2627 g CO₂, 0.0358 g H₂O.

C₆H₄O₆. Ber. C 51.43, H 2.87. Gef. C 51.27, H 2.97.

Sie wurde außer durch ihren erst oberhalb von 300° liegenden Zersetzungspunkt, durch ihr sehr schwer lösliches Bariumsalz und durch ihren durch Veresterung mit Salzsäure und Äthylalkohol gewonnenen Äthylester vom Schmp. 133° identifiziert.

²⁾ vergl. Beilstein (4. Aufl.) V, 409.

0.1184 g Subst.: 0.2651 g CO₂, 0.0668 g H₂O.

C₁₅H₁₈O₆. Ber. C 61.21, H 6.17. Gef. C 61.08, H 6.28.

Mono-amin C₁₁H₁₄:NH (VI).

Reduziert man das Nitril der Methyl-phenylen-diessigsäure mit der doppelten Gewichtsmenge Natrium in absol. Alkohol, macht unter Kühlung salzsauer, treibt den Alkohol mit Wasserdampf ab und versetzt mit Alkali, so erhält man ein basisches Öl, das unter 13 mm nach einem ganz geringfügigen Vorlauf der Hauptmenge nach bei 109—113° siedet und nur in ganz geringer Menge ein höher siedendes Destillat liefert. Dieses letztere, das möglicherweise das der normalen Reduktion des Dinitrils entsprechende Diamin enthält, haben wir wegen zu geringer Ausbeute noch nicht untersuchen können. Das Hauptprodukt, das sich beim nochmaligen Destillieren unter 13 mm völlig konstant bei 110—111° verflüchtigt, stellt eine in Wasser wenig lösliche, basisch riechende, an der Luft stark Kohlensäure anziehende Flüssigkeit dar und ist um die Elemente des Ammoniaks ärmer als das normalerweise zu erwartende Diamin. Die Ausbeute beträgt 25% des Nitrils, demnach rund 1.5% des zum Ausgangspunkt dienenden Mesitylens.

0.1968 g Subst.: 0.5895 g CO₂, 0.1677 g H₂O.

C₁₁H₁₅N. Ber. C 81.93, H 9.38. Gef. C 81.72, H 9.53.

Mit salpetriger Säure liefert das Amin zum Zeichen seiner sekundären Natur eine gelbe, ölige Nitrosoverbindung, mit Alkali und Benzolsulfchlorid ein alkali-unlösliches, leider nicht krystallisierendes Benzolsulfoderivat, mit Alkali und überschüssigem Jodmethyl vereinigt es sich beim Erwärmen sehr schnell zu einem fest ausfallenden, in Alkali schwer löslichen Jodmethylat, das um 2 Kohlenstoffatome reicher ist, gut aus Alkohol umkrystallisiert werden kann und bei 253° schmilzt.

0.1551 g Subst.: 0.2806 g CO₂, 0.0888 g H₂O. — 0.1025 g Subst.: 0.0762 g AgJ.

C₁₃H₂₀NJ. Ber. C 49.22, H 6.36, J 40.08. Gef. C 49.36, H 6.40, J 40.17.

Das dem Jodmethylat entsprechende Platinsalz ist in Wasser kaum löslich und zersetzt sich bei 233°.

0.1722 g Subst.: 0.0418 g Pt. — C₂₆H₄₀N₂Cl₃Pt. Ber. Pt 24.19. Gef. Pt 24.30.

Durch Oxydation mit Salpetersäure konnten wir auch aus der Base die völlig einheitliche Trimesinsäure erhalten.

Kohlenwasserstoff C₁₁H₁₂ (VIII).

Wird das quartäre Jodmethylat mit Silberoxyd umgesetzt und die bis zur Sirupkonsistenz eingedunstete Lösung der Ammoniumbase (VII) im Vakuum erhitzt, so destilliert unter Aufschäumen mit dem Wasser ein leicht bewegliches Öl über, während gleichzeitig Dimethylamin in Strömen entweicht und in einer vor der Wasserstrahlpumpe eingeschalteten, gut gekühlten Flasche mit Salzsäure aufgefangen werden kann. Es wurde durch sein charakteristisches, bei 218° schmelzendes Platinsalz identifiziert. Das in der Vorlage neben Wasser kondensierte Produkt siedet nach gutem Trocknen ohne Vor- und Nachlauf unter 14 mm bei 71—72° und erweist sich stickstoff-frei.

0.1777 g Subst.: 0.5981 g CO₂, 0.1322 g H₂O.

C₁₁H₁₂. Ber. C 91.61, H 8.39. Gef. C 91.83, H 8.33.

Der Kohlenwasserstoff, der einen an Terpene erinnernden Geruch besitzt, ist leicht beweglich, entfärbt momentan Permanganat, besitzt die Dichte (d_4^{20}) 0.9012 und zeigt die Lichtbrechung $n_D^{20} = 1.5371$, woraus sich die Molekularrefraktion zu 49.96 ergibt, während sich für eine Verbindung C₁₁H₁₂

mit vier doppelten Bindungen der Wert 46.70 berechnet. Wir haben hier dasselbe überaus große Inkrement vor uns, wie es seiner Zeit auch für den aus *m*-Xylylencyanid gewonnenen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ festgestellt worden war.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure konnte aus dem Kohlenwasserstoff wiederum reine Trimesinsäure (ber. C 51.43, H 2.86; gef. C 51.25, H 2.91), die wir überdies durch den Äthylester identifizierten, gewonnen werden. Daß in ihm neben den drei Benzol-Doppelbindungen sich nur noch eine doppelte Bindung befindet, konnte durch die Brom-Anlagerung bewiesen werden, welche scharf nach Zugabe von 2 At. Brom (in Schwefelkohlenstoff-Lösung) beendet ist. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man ein festes, aus Alkohol-Petroläther außerordentlich gut in Nadeln krystallisierendes Dibromid, das bei 90° schmilzt.

0.1410 g Sbst.: 0.2252 g CO_2 , 0.0492 g H_2O . — 0.1430 g Sbst.: 0.1769 g AgBr. $C_{11}H_{12}Br_2$. Ber. C 43.44, H 3.98, Br 52.58. Gef. C 43.58, H 3.91, Br 52.66.

Wie in der um eine Methylgruppe ärmeren Reihe, so dürfte auch hier das Dibromid wohl den nächsten Angriffspunkt bilden, um über den Bau des Kohlenwasserstoffs $C_{11}H_{12}$ restlosen Aufschluß zu bekommen.

54. H. Gelissen und P. H. Hermans: Über neue Synthesen mittels organischer Peroxyde, I. Mitteilung: Die Einwirkung des Dibenzoylperoxyds und einiger seiner Derivate auf siedendes Benzol.

(Eingegangen am 1. Dezember 1924.)

Im Jahre 1864 fand Brodie¹⁾, daß Dibenzoylperoxyd, $C_6H_5CO.O.O.COC_6H_5$, sich beim Erhitzen unter Verpuffung zersetzt. Wurde es aber mit Sand gemischt, so fing die Zersetzung bei 85° an und verlief regelmäßig unter Entwicklung von nahezu 1 Äquivalent Kohlensäure (gef. 18.6 und 18.18% des Peroxyd-Gewichtes, ber. 18.18%). Die zurückbleibende Substanz sollte deshalb der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_2$ des Phenylbenzoates entsprechen. Mit Ausnahme einer geringen Menge Benzoesäure konnte Brodie aber keinen gut definierten Körper aus dem Rückstande isolieren. Wir dürfen daraus schließen, daß die Zersetzung des Peroxyds keinesfalls durch die Gleichung (a) wiedergegeben wird: $C_6H_5CO.O.O.COC_6H_5 \rightarrow C_6H_5CO.OC_6H_5 + CO_2$ (a).

Im Jahre 1923 wurde die pyrogene Zersetzung des Dibenzoylperoxyds von Fichter und Fritsch²⁾ untersucht, die es in einer Stahlbombe erhitzen. Bei der unter schwacher Detonation verlaufenden Zersetzung erhielten sie etwa 1.6 Äquivalente Kohlensäure und eine zähe Schmiere, aus der sie ungefähr 0.4 Äquivalente Diphenyl, etwas Benzoesäure und geringe Mengen einer Substanz isolierten, die vielleicht *p, p'*-Diphenylbenzol (Terphenyl) war. Phenylbenzoat wurde nicht gefunden. Fritsch³⁾ schloß daraus, daß die Zersetzung des Superoxyds hauptsächlich nach der Reaktion (b): $C_6H_5CO.O.O.COC_6H_5 \rightarrow C_6H_5.C_6H_5 + 2CO_2$ (b) vor sich geht und die Reaktion (a) nicht stattfindet. Wir müssen aber darauf hinweisen, daß der Grund, auf welchen hin auf das Fehlen des Phenylbenzoates geschlossen wurde, anfechtbar ist. Die Tatsache, daß beim Kochen des Reaktionspro-

¹⁾ A. Suppl. III, 208.

²⁾ Helv. 1923, 335.

³⁾ Dissertation, Basel 1923.