

Über räumliche Behinderung chemischer Reaktionen.

IV. Mitteilung:

Dipseudocumylmethan

von

F. Wenzel.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1914.)

Während Methylenchlorid mit Mesitylen gut reagiert, wie in der zweiten Mitteilung gezeigt worden ist, konnte es auffallenderweise mit Pseudocumol nur schwer kondensiert werden. Leicht konnte dagegen das gesuchte Dipseudocumylmethan aus Pseudocumol und Methylal¹ mit Schwefelsäure in Eisessiglösung erhalten werden.

Zur Charakterisierung dieser Substanz wurde ihr Verhalten gegen Brom und Salpetersäure studiert; in beiden Fällen wurden wohl charakterisierte Derivate erhalten, welche jedoch der Voraussetzung nicht völlig entsprachen. Bei der Bromierung war ein Di- oder Tetraprodukt zu erwarten; in der Tat entstand ein Tribromderivat, dessen Konstitution trotz diesbezüglicher Versuche nicht völlig aufgeklärt werden konnte. Bei der Nitrierung entstand nicht ein einfaches Nitroprodukt, sondern in Analogie mit den Beobachtungen von R. Kugel¹ am Dimesitylmethan das Oxim des Tetranitrodipseudocumylmethans. Da das Dipseudocumylmethan aus Pseudocumol und Methylal

¹ II. Mitteilung.

mit guter Ausbeute bequem erhalten werden konnte, sollte ein Weg ausgearbeitet werden, um von diesem zum Dipseudocumylketon zu gelangen. Die Versuche hatten jedoch nicht den erwünschten Erfolg, da bisher stets entweder das Ausgangsmaterial unverändert blieb oder aber Oxydation der Seitenketten eintrat. Die erhaltenen Produkte wurden zunächst nicht weiter untersucht.

Da allem Anschein nach die Wasserstoffatome der Methylengruppe in ihrer Oxydierbarkeit von denen der Methylgruppen sich nicht wesentlich unterscheiden, wurde der Versuch gemacht, durch Ausnützung einer Doppelbindung an der Methylengruppe die Oxydation an dieser Stelle zu erleichtern. Zu dem Zwecke wurde Pseudocumol mit Bromhydrat zum Dipseudocumyltribromäthan kondensiert. Die Bromierung desselben ergab ein Dibromprodukt und brachte dadurch eine Stütze für die Annahme, daß in dem früher erwähnten Tribromdipseudocumylmethan ein Brom in der Methylengruppe eingetreten war. Durch Behandeln mit alkoholischem Kali konnte das Dipseudocumyltribromäthan in das Dipseudocumyldibromäthylen übergeführt werden, von welchem zu erwarten war, daß es sich leicht zu Dipseudocumylketon oxydieren lassen würde. Der Versuch ließ jedoch auch hier im Stiche. Schließlich wurde noch der Stammkörper des Dipseudocumyltribromäthans, das Dipseudocumyläthan dargestellt.

Experimenteller Teil

von

Gustav Brada.

Um zum Dipseudocumylmethan zu gelangen, konnten zwei bekannte Synthesemethoden angewendet werden: Die Friedel-Crafts'sche Synthese und die v. Baeyer'sche.

Darstellung des Dipseudocumylmethans nach Friedel-Crafts.

Die Begründer dieser so erfolgreichen Synthese versuchten einige Kohlenwasserstoffe mit Methylenchlorid zu kondensieren

und gelangten leicht zu erwarteten Methanderivaten.¹ Bei der Kondensation des Pseudocumols mit Methylenchlorid ging jedoch die Reaktion nicht in diesem Sinne vor sich,² sondern es hatte sich neben Durol auch Tetramethyl- und Hexamethylanthracen gebildet, während der gewünschte Kohlenwasserstoff nicht vorhanden war. Im Laufe meiner Arbeit wiederholte ich diese Reaktion und hielt mich genau an die Arbeit von Friedel und Crafts, konnte jedoch nur feststellen, daß sich kein Dipseudocumylmethan gebildet hatte, sondern mit Wasserdämpfen ein Körper überging, der mit Dipseudocumylmethan beim Schmelzen eine Depression gab, bei 80° schmolz und am Wasserbad sich sofort verflüchtigte. Offenbar hatte sich auch hier Durol gebildet. Auch Schwarz³ konnte bei der Einwirkung des Benzols auf Methylenchlorid infolge der heftigen Einwirkung kein Diphenylmethan erhalten, indem sich hauptsächlich Triphenylmethan und Toluol bildete. Auch Wobisch, der sich vor mir mit Dipseudocumylketon beschäftigt hatte und durch dessen Reduktion mit Jodwasserstoffsäure das Dipseudocumylmethan erhalten hatte, versuchte dieses nach der Friedel-Crafts-Synthese darzustellen. Er arbeitete in der Kälte ohne Verdünnung (siehe die folgende Mitteilung). Auch er erhielt negative Resultate. Ich schlug deshalb den Weg ein, den Elbs in seiner Abhandlung: »Beiträge zur Kenntnis aromatischer Ketone«⁴ empfiehlt. Er weist auf die vorteilhafte Wirkung eines Verdünnungsmittels hin, welches eine Zersetzung und Verharzung, ebenso auch zu heftige Einwirkung verhütet. Schon Gustavson⁵ hat die vorteilhafte Wirkung erkannt und sie zum erstenmale angewendet und Anschütz⁶ nahm diese Methode wieder auf und erhielt beim Stylbenbromid auf Benzol nach Friedel und Crafts fast quantitative Ausbeute an Tetraphenyläthan, während ohne Verdünnungsmittel neben harzigen Produkten Triphenylmethan entstand.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 20, Ref. 812.

² Ann. de chim. et de phys., 6, XI, 265.

³ Ber. der Deutschen chem. Ges., 14, 1526.

⁴ Journ. f. prakt. Chem., 33, 181.

⁵ Ann. der Chemie, 172, 174.

⁶ Ann. der Chemie, 235, 208.

Bei der Darstellung ging ich im wesentlichen nach Elbs¹ vor. 20 g Pseudocumol und 20 g Methylenchlorid wurden so lange mit Schwefelkohlenstoff verdünnt, bis klare Lösung eintrat, dann Aluminiumchlorid (ungefähr 20 g) nach und nach eingetragen. Die Reaktion trat schon in der Kälte ein und wurde am Wasserbad zu Ende geführt. Nach dem Zersetzen mit Wasser wurde der Schwefelkohlenstoff abgeblasen und das Kondensationsprodukt einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen. Die Fraktion, die bei 12 mm Vakuum zwischen 160 bis 200° übergang, wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Der Körper zeigte einen Schmelzpunkt von 90 bis 95° und ergab mit dem inzwischen nach Baeyer dargestellten Dipseudocumylmethan keine Depression, wodurch man diesen wohl als den erwarteten Körper ansprechen darf. Die Ausbeute war gering.

Darstellung des Dipseudocumylmethans nach Baeyer.

Da die Ausbeute des Dipseudocumylmethans nach Friedel und Crafts viel zu wünschen übrig ließ und sehr viel Zeit in Anspruch nahm, wurde im Laufe der Arbeit nur die Darstellungsweise nach Baeyer benützt.

Der glänzende Versuch von Baeyer² mit Mesitylen und Methylendiacetat ließ erwarten, daß die Reaktion mit Pseudocumol und Methylal auch ziemlich quantitativ vor sich gehen werde. Die ersten Versuche machte ich nach der Vorschrift von Baeyer³ und Weiler,⁴ die sich nur unwesentlich voneinander unterscheiden; als ich aber bemerkte, daß die Reaktion, wenn ich nach dieser Vorschrift arbeitete, ziemlich rasch verlief und dabei bedeutende Verharzungen eintraten, arbeitete ich nach der ersten Vorschrift von Baeyer⁵ mit einer geringen Abänderung.

Wenn man 2 Mol Pseudocumol und 1 Mol Methylal (Pseudocumol in geringem Überschuß erhöht die Ausbeute)

¹ L. c.

² Ber. d. Deutschen chem. Ges., 5, 1098.

³ Ber. d. Deutschen chem. Ges., 6, 220.

⁴ Ber. d. Deutschen chem. Ges., 7, 1181.

⁵ Ber. d. Deutschen chem. Ges., 5, 1098.

mit Eisessig in 20facher Gewichtsmenge des angewendeten Pseudocumols verdünnt und in dieses Gemisch langsam, ohne daß dabei eine Erwärmung eintritt, ein Gemisch, bestehend aus gleichen Volumteilen konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig, in kleinen Portionen zufließen läßt, färbt sich die Flüssigkeit rosarot. Nach der Vorschrift v. Baeyer und Weiler wurde solange Eisessig-Schwefelsäure hinzugefügt, bis sich der größte Teil des Pseudocumols ölig abschied. Nach 4 bis 5 Stunden, indem das Reaktionsgemisch von Zeit zu Zeit kräftig geschüttelt wurde, beginnt die ölige Schichte fest zu werden und es scheiden sich feste Klumpen von dem erwarteten Dipseudocumylmethan aus. Nach 24 Stunden gab ich noch einmal Eisessig-Schwefelsäure hinzu und ließ es 24 Stunden weiter reagieren. Es scheiden sich die letzten Anteile des noch nicht in Reaktion getretenen Gemisches aus. Das feste Produkt wurde abgesaugt und mit viel kaltem Wasser gewaschen. Ich versuchte es sofort aus Alkohol umzukristallisieren, was jedoch mit den größten Verlusten verbunden ist, da die harzigen Bestandteile zu hartnäckig der Substanz anhaften und selbst nach vielfachem Umkristallisieren sich nur schwer entfernen lassen. Ich verließ daher diesen Weg und unterwarf das Reaktionsprodukt einer Vakuumdestillation. Das Dipseudocumylmethan destilliert bei 189 bis 190° bei 12 *mm* Vakuum rein über und zeigt nach ein- bis zweimaligem Umkristallisieren konstanten Schmelzpunkt. Bei gewöhnlichem Druck geht das Dipseudocumylmethan bei einer Temperatur, die über 350° liegt, unzersetzt über. Mit Wasserdämpfen ist es nur schwer flüchtig (in einem Tag ging beim gespannten Wasserdampf ungefähr 1 *g* über). Am Wasserbad sublimiert es in schönen, wasserhellen; oft 3 *cm* langen Nadeln, die sich büschelförmig anordnen. Es ist in Benzol, Chloroform, Ligroin und Äther schon in der Kälte sehr leicht löslich, im kalten Alkohol wenig löslich. Aus diesem kristallisiert es in feinen, schneeweißen, glänzenden Nadeln. Die ätherische Lösung fluoresziert ein wenig. Das Dipseudocumylmethan gibt keine Pikrinsäureverbindung und schmilzt bei 99°, wird jedoch schon bei 95° weich, ein Umstand, der sich durch wiederholtes Umkristallisieren nicht beheben ließ. Aber auch

der von Baeyer¹ beschriebene homologe Kohlenwasserstoff, das Dimesitylmethan, wird vor dem Schmelzen weich und schmilzt bei 130°. Ausbeute betrug 60 bis 70% der Theorie. Die Elementaranalyse ergab das erwartete Dipseudocumylmethan.

- I. 0·2148 g Substanz gaben 0·7117 g CO₂ und 0·1852 g H₂O.
 II. 0·2991 g Substanz gaben 0·9925 g CO₂ und 0·2505 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{19}H_{24}$	I	II
C	90·48	90·37	90·50
H	9·52	9·67	9·39

Darstellung des Tetranitrodipseudocumylketoxims.

Die Nitrierung des Dipseudocumylmethans ging nicht mit solcher Leichtigkeit vor sich wie bei analogen Kohlenwasserstoffen. Zwar löste sich das Dipseudocumylmethan in kalter, rauchender Salpetersäure, so daß zeitweise gekühlt werden mußte, aber das Produkt war harzig und konnte trotz aller Bemühungen nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Auch in Eisessiglösung ließ sich der Körper in der Wärme nicht nitrieren. Schließlich versuchte ich mit rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1·45) und konzentrierter Schwefelsäure zu nitrieren. Der Versuch gelang.

5 g reines Dipseudocumylmethan wurden in kleinen Portionen in ein Gemisch rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure (Salpetersäure 50 cm³, Schwefelsäure 100 cm³) eingetragen. Dann wurde das Reaktionsgemisch am Wasserbad solange erwärmt, bis sich ein großer Teil eines weißlichgelben Körpers ausschied. Die Reaktion war am Wasserbad in einer halben Stunde vollendet. Das Reaktionsprodukt wurde vorsichtig ins kalte Wasser gegossen, wobei sich reichlich weißlichgelbe Flocken ausschieden. Einen Tag im Wasser gelassen, wurde der Niederschlag abgesaugt und die wässrige Lösung ausgeäthert. Das Produkt ließ sich aus

¹ L. c.

heißem Alkohol schön umkrystallisieren; nach einmaligem Umkrystallisieren zeigte die Substanz scharfen Schmelzpunkt, der bei weiterem Umkrystallisieren konstant blieb. Der Körper schmilzt bei 186 bis 187°, ist im Wasser wenig löslich; aus heißem Alkohol, worin er wenig löslich ist, krystallisiert er beim Erkalten in kurzen, fast weißen Nadeln. Er ist leicht löslich in Benzol und mit Wasserdämpfen wenig flüchtig. Die Stickstoffbestimmung ergab, daß ein Tetranitrodipseudocumylketoxim vorliegt.

0·2178 g Substanz gaben 29·5 cm^3 N bei 20° und 744 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_9N_5$	Gefunden
N.....	15·15	15·17

Der Versuch, die Substanz zu verbrennen, mißlang, da die Substanz, mit Bleichromat gemischt, trotz aller Vorsicht bei der Verbrennung explodierte, wodurch keine verlässlichen Resultate sich erhalten ließen.

Um die $=NOH$ -Gruppe nachzuweisen, wurde der erwähnte Körper mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid zu acetylieren versucht. 4 Stunden gekocht, wurde das Produkt in Wasser gegossen, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt zeigte, daß das Ausgangsmaterial vorlag, was noch durch einen Mischschmelzpunkt bestätigt wurde. Es hatte sich kein Acetylprodukt gebildet.

Darstellung des Tribromdipseudocumylmethans.

5 g Dipseudocumylmethan wurden in der Wärme in Eisessig gelöst. In diese auf 50° abgekühlte Lösung wurden 8 Mol Brom mit geringem Überschuß langsam eingetragen. Sofort ging die Bromierung unter großer Wärmeentwicklung vor sich, so daß die Reaktion durch Kühlung gemäßigt werden mußte. Zugleich fiel ein weißer Niederschlag aus. Die Reaktion wurde am Wasserbad zu Ende geführt, das ausgefallene Bromprodukt abgesaugt, mit Wasser und mit Alkohol gewaschen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther war die Substanz

rein und schmolz bei 207 bis 208°. Das Tribromdipseudocumylmethan krystallisiert aus Petroläther in glänzend weißen, kurzen Nadeln. Es ist in Eisessig und Alkohol fast unlöslich, in Petroläther in der Wärme ziemlich leicht löslich, in Benzol und Chloroform schon in der Kälte leicht löslich. Aus Benzol-Alkohol krystallisiert es nach längerem Stehen in langen Nadeln. Die Analyse ergab, daß ein Tribromderivat vorlag.

I. 0·3382 g Substanz gaben nach Carius 0·3944 g Ag Br.

II. 0·2188 g Substanz gaben nach Carius 0·2465 g Ag Br.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	<u>C₁₉H₂₁Br₃</u>	I	II
Br.....	49·08	49·62	47·95

Durch eintägiges Kochen des Tribromdipseudocumylmethans mit alkoholischem Kali konnte kein Bromkali abgespalten werden. Ich versuchte dadurch, daß ich das Tribromdipseudocumylmethan im Einschlußrohr 2 Tage mit alkoholischem Kali erhitzte, ein Br, das sich höchst wahrscheinlich in der Methylengruppe befindet, abzuspalten, konnte jedoch keine Bromabspaltung konstatieren. Das Dipseudocumylmethan löst sich erst in der Wärme in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfosäure, die nicht isoliert wurde.

Oxydation des Dipseudocumylmethans.

Wiederholt wurden Diphenylmethanderivate (Zinke, *Annalen*, 159, 377; Weiler, *Berl. Ber.*, VII, 1183) mit Erfolg mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu den entsprechenden Ketonen oxydiert. Bei Dipseudocumylmethan ließ sich diese Methode nicht anwenden, weil es einerseits mit Wasserdämpfen flüchtig ist, andererseits aber am Wasserbad leicht sublimiert, so daß ich auf diese Weise keinen Erfolg erzielen konnte. Wiederholt wurde der Versuch gemacht, in Eisessig mit Kaliumbichromat zu oxydieren. Da die Oxydation in der Kälte nicht eintrat, mußte sie in der Wärme ausgeführt werden, wobei

sich jedoch der Eisessig vollständig oxydierte und nach fünf-tägigem Kochen wurde nur das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Bei diesen Schwierigkeiten, die sich bei der Oxydation ergaben, mußte daran gedacht werden, ein Lösungsmittel zu finden, das mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist und worin die Substanz sehr leicht löslich ist. Als solches erwies sich chemisch reines Pyridin. Das Dipseudocumylmethan wurde 5 Tage am Wasserbad mit CrO_3 (etwas über die theoretische Menge) oxydiert, das Pyridin wurde dann abgeblasen, die wässrige Lösung mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Aus Alkohol umkrystallisiert, wurde die Substanz durch Mischschmelzpunkte als Ausgangsmaterial identifiziert. Bei der Oxydation hatten sich Säuren gebildet, die aus der alkalischen Lösung sich durch Ansäuern fällen ließen, jedoch nicht näher untersucht wurden.

Darstellung des Dipseudocumoltribromäthans.

Mit Chloral und Chloralhydrat wurden wiederholt von Baeyer und seinen Schülern (Baeyer, Berl. Ber., V., 1098; Karl O. Fischer, Berl. Ber., VII., 1191) und von Elbs (J. p., 47, 48) Kondensationen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen versucht. Sie verliefen viel glatter als die Kondensationen mit Acetaldehyd. Mit Bromal und den aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde nur eine Kondensation von Goldschmied¹ versucht. Da die Oxydation des Dipseudocumylmethans nicht gelang, veranlaßte mich die Notiz von Elbs,² der glatt durch Oxydation der Dipseudocumyldichloräthylendisulfosäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu dem entsprechenden Keton gelangte, diesen Weg weiter zu verfolgen, um auf diese Weise zum symmetrischen Keton zu gelangen. Da im allgemeinen das Bromatom beweglicher ist als das Chloratom, wurde nicht mit Chloralhydrat die Kondensation versucht, sondern mit Bromalhydrat, die um so mehr Interesse hatte, da eine solche mit aromatischen Kohlenwasserstoffen sich nicht

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 6, 988.

² Journ. für prakt. Chemie, 47, 48.

vorfand, sondern nur die erwähnte Arbeit mit Bromal. Dabei suchte ich von unserem Dipseudocumyltribromäthan einige Derivate darzustellen, um den Körper genauer charakterisieren zu können.

Kondensation des Pseudocumols mit Bromalhydrat.

2 Mole Pseudokumol und 1 Mol Bromalhydrat wurden solange mit Eisessig versetzt, bis klare Lösung entstand. Dann wurde sehr langsam konzentrierte Schwefelsäure zugefügt, bis das Pseudocumol sich ölig abschied. Die Flüssigkeit färbte sich rosarot, später braunrot. Das Reaktionsgemisch wurde unter häufigem Schütteln in einem Tag fest. Nach einem Tag wurde noch konzentrierte Schwefelsäure zugefügt, und zwar ungefähr in demselben Volumen und wieder einen Tag stehen gelassen, wobei sich noch ziemlich große Mengen des Kondensationsproduktes abschieden. Die Vorschrift von Elbs (J. pr., 47, 48), der konzentrierte Schwefelsäure ohne Verdünnung empfiehlt, läßt sich bei Bromalhydrat nicht gut verwenden, da die Kondensation viel zu rasch vor sich geht und infolge der größeren Verharzung die Ausbeute geringer wird. Das feste, rosarot gefärbte Kondensationsprodukt wurde auf Glaswolle abgesaugt, ohne die Lösung vorher zu verdünnen und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert, das schon beim ersten Umkrystallisieren in weißen, glänzenden, 1 bis 2 *cm* langen Nadeln ausfällt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren war unser Dipseudocumyltribromäthan analysenrein und zeigte konstanten Schmelzpunkt 141 bis 142°. Die Laugen zu verarbeiten, lohnt sich nicht, da sie fast nur harzige Produkte enthalten. In heißem Alkohol und Eisessig leicht löslich, krystallisiert daraus in schönen Nadeln. Es ist in Benzol, Petroläther, Chloroform und Äther leicht löslich. Die Analyse ergab, daß sich das erwartete Kondensationsprodukt wirklich gebildet hatte:

- I. 0·2362 *g* Substanz gaben 0·4161 *g* CO₂ und 0·0991 *g* H₂O.
- II. 0·2842 *g* Substanz gaben nach Carius 0·3153 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{23}Br_3$	Gefunden
C	47·71	48·04
H	4·57	4·68
II.		
Br	47·71	47·21

Nitrierungsversuche.

Nitriert man mit überschüssiger rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure, geht die Reaktion erst in der Wärme vor sich, wobei sich das Dipseudocumyltribromäthan vollständig löst. Die Reaktion wurde am Wasserbad in 5 bis 6 Stunden zu Ende geführt. Der Nitrokörper wurde als weißlich-gelber Niederschlag mit Wasser ausgefällt. Trotz aller Bemühungen konnte es mir aber nicht gelingen, den Körper umzukristallisieren, weshalb von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen werden mußte.

Darstellung des Dibromdipseudocumyltribromäthans.

2 g Dipseudocumyltribromäthan wurden in heißem Eisessig gelöst und langsam 8 Mol Brom zutropfen gelassen. Nach einigen Tagen entstand ein Produkt, das aus der Eisessiglösung in glänzenden Blättchen ausfiel. Es ist in heißem Eisessig sehr schwer löslich, leichter in Essigäther und Petroläther, woraus es in kleinen, oktaederförmigen Krystallen ausfällt. In Alkohol ist die Substanz unlöslich; sie schmilzt bei 188 bis 191°. Die Analyse ergab, daß ein Dibromderivat vorlag.

0·3204 g Substanz gaben 0·4510 g AgBr nach Carius.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{21}Br_5$	Gefunden
Br	60·51	59·90

Darstellung des Dipseudocumyldibromäthylens.

Bei allen Arbeiten, in welchen Trichlor- oder Tribromäthanderivate dargestellt wurden, ging mit alkoholischem Kali

nur ein Halogen zu entfernen (O. Fischer, Berl. Ber., VII., 1191; G. Goldschmiedt, VI., 986). Dies war auch bei Dipseudocumyltribromäthan zu erwarten. Dieses wurde 1 bis 2 Stunden am Wasserbad mit überschüssigem alkoholischem Kali gekocht. Das Produkt wurde mit viel Wasser gefällt und unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert, woraus es nach längerem Stehen in kurzen dicken Prismen krystallisiert. Es ist leicht in Benzol, Petroläther und Äther löslich und schmilzt bei 100 bis 102°.

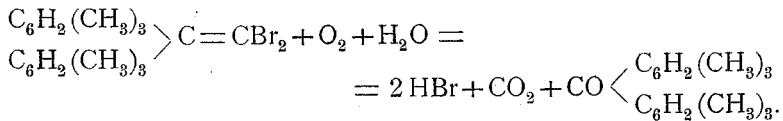
0·3440 g Substanz gaben nach Carius 0·3036 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{22}Br_2$	Gefunden
Br.....	37·91	37·55

Oxydation des Dipseudocumyldibromäthylens mit Kaliumpermanganat.

Dipseudocumyldibromäthylen wurde im wässrigen Pyridin gelöst, mit Natriumcarbonat und mit der theoretischen Menge von Kaliumpermanganat versetzt, indem ich erwartete, daß die Oxydation analog wie bei Elbs¹ nach folgender Gleichung vor sich gehen werde:



Schon in der Kälte trat die Oxydation ein; das Gemisch erwärmte sich von selbst bis auf 30 bis 40°. Doch bei weiterem Zufügen von Kaliumpermanganat trat immer wieder eine Entfärbung ein, so daß ich schon daraus schließen mußte, daß die Oxydation nicht im Sinne der erwähnten Gleichung vor sich ging, sondern daß die Seitenketten aboxydiert wurden. Die Lösung wurde ausgeäthert und das Produkt aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die Mischschmelzpunkte

¹ Journ. für prakt. Chem., 47, 48.

der einzelnen Fraktionen zeigten, daß nur Ausgangsmaterial in den Äther gegangen ist; aus der wässrigen Lösung jedoch, die nach Abfiltrieren des Braunsteins eingeeengt wurde, ließen sich durch Ansäuern Säuren ausfällen, die zunächst nicht weiter untersucht wurden.

Darstellung des unsymmetrischen Dipseudocumyläthans.

Mit der Darstellung des Dipseudocumyltribromäthans beschäftigt, war es auch von Interesse, den Stammkohlenwasserstoff desselben, das Dipseudocumyläthan, das schon von Elbs¹ erhalten wurde, genauer zu charakterisieren und den Schmelzpunkt auch richtig zu stellen. Elbs erhielt es beim Reduzieren des Dipseudocumyltrichloräthans mit Zinkstaub als Nebenprodukt. Der Schmelzpunkt der nicht genügend gereinigten Substanz lag bei 117 bis 120°. Ich stellte diese Verbindung nach Baeyer mit Acetaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure dar, wobei ich mich im wesentlichen nach der Vorschrift von O. Fischer² hielt. In 250 g konzentrierter Schwefelsäure, die auf -5° abgekühlt war, wurden 2·5 g Paraldehyd langsam zutropfen gelassen und dann 5 g Pseudocumol eingetragen. Die Temperatur blieb dabei konstant. Das Gemisch nahm eine dunkelrote Färbung an und bei häufigem Schütteln, begann sich das Dipseudocumyläthan in rötlich weißen Körnern abzuscheiden. In 2 Stunden war die Reaktion vollendet. Während dieser Zeit wurde immer gekühlt. Mit Wasser verdünnt, wurde das rohe Kondensationsprodukt abgesaugt und sehr oft aus Alkohol umkrystallisiert. Schließlich erhielt ich einen rein weißen, in glänzenden kurzen Prismen krystallisierten Kohlenwasserstoff, der bei 126 bis 127° schmolz. Der Kohlenwasserstoff ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Dabei will ich noch bemerken, daß die erwähnte Kondensation, allerdings in schlechterer Ausbeute auch mit 75prozentiger Schwefelsäure vor sich geht, doch scheidet sich der Kohlenwasserstoff nach 2 bis 3 Tagen ab. Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

¹ Journ. für prakt. Chem., 47, 51 und 54.

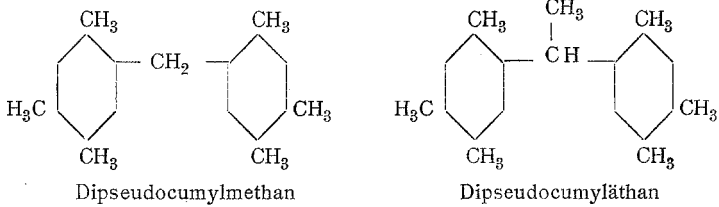
² Ber. der Deutsch. chem. Ges., 7, 1193.

- I. 0·2557 g Substanz gaben 0·8449 g CO₂ und 0·2260 g H₂O.
 II. 0·2380 g Substanz gaben 0·7873 g CO₂ und 0·2089 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₀ H ₂₆	I.	II.
C	90·22	90·12	90·22
H	9·77	9·91	9·84

Die Konstitution der beschriebenen Kohlenwasserstoffe ist wohl folgende:



Der Brückenkohlenstoff wird statt jenes Wasserstoffatoms ins Pseudocumol eintreten, welches das reaktionsfähigste und wenigst behinderte ist; es ist dies jene Stelle, welche zu einer Methylgruppe in Ortho-, zu einer zweiten in Parastellung sich befindet, wie aus zahlreichen Arbeiten (Eckermann, Ann., 244, 54; Claus, Berl. Ber., 20, 1377; Eibs, Journ. für prakt. Chem., 35, 491; 47, 48) über Pseudocumol hervorgeht, in denen die Stellung der neu eintretenden Substituenten unzweifelhaft erwiesen werden konnte.