

Über die Alkylierung aromatischer Verbindungen

Von

Hans Meyer und Konrad Bernhauer

Aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Vor längerer Zeit haben wir die Ursache des eigentümlichen Geruches von durch Oxydation des Toluols erhaltener Benzoesäure zu ergründen versucht.

Bei der Aufarbeitung der Rückstände von der technischen Darstellung dieser Säure mittels Chromsäure-Schwefelsäure fanden wir in großen Mengen Anthrachinon sowie *o*- und *p*-Phenyltolylketon. Letztere beiden Substanzen haften in Spuren der Benzoesäure hartnäckig an und bedingen ihren unangenehmen Geruch.

Das Auftreten dieser beiden Ketone sowie des sekundär entstehenden Anthrachinons war nicht besonders überraschend, da ja bereits Weiler¹ bei der Oxydation von Toluol mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein *o*- und *p*-Phenyltolylmethan beobachtet hatte.

Es erschien uns aber immerhin interessant zu untersuchen, ob eine Kondensation des als primäres Oxydationsprodukt des Toluols auftretenden Benzylalkohols im Sinne der Diphenylmethansynthesen von Viktor Meyer² zu erzielen sei, wenn bei Abwesenheit eines Oxydationsmittels mit wässriger Schwefelsäure und nicht, wie sonst üblich, unter Anwendung von Eisessig als Verdünnungsmittel für die Schwefelsäure gearbeitet wird.

Wir machten nun die überraschende Beobachtung, daß nicht nur in diesem Falle und nicht nur bei Kondensationen mit Benzylalkohol, sondern auch bei einer Reihe aliphatischer primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole, bei Hexahydrophenol usw., die Einführung des Alkylrestes in den Benzolkern mittels verdünnter Schwefelsäure sehr leicht gelingt.

Mit Methylalkohol allerdings versagt dieses Verfahren und bei Anwendung von Äthylalkohol bietet es keine Vorteile. Aber die höheren Alkohole lassen sich nach dieser Methode in ausgezeichneter Weise zur Gewinnung vieler bisher schwer oder gar nicht zugänglicher Substanzen verwerten.

¹ Ber. D. chem. G. 33, 1900, S. 464.

² V. Meyer und C. Wurster, Ber. D. ch. G. 6, 1873, S. 963.

Die neue Methode bietet auch den Vorteil gegenüber der Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure, daß Verharzung fast immer vermieden wird und die in vielen Fällen störende Sulfonierung unterbleibt.

Zur Ausführung wird meist das Gemisch der Ausgangsubstanzen in etwa 70–80%ige Schwefelsäure innerhalb 3 bis 5 Stunden unter kräftigem Rühren eintropfen gelassen. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen am besten bei 70–80° Badtemperatur, kann aber in manchen Fällen, z. B. bei Kondensationen mit Benzylalkohol, bis auf 40° herabgesetzt werden.

In Fällen, wo der aromatische Stoff nicht in Alkohol löslich ist, wird nur der letztere zutropfen gelassen und die zweite Reaktionskomponente entweder auf einmal oder partienweise in die Schwefelsäure eingetragen.

Zu rasches Einbringen des Alkohols ist zu vermeiden, da sonst Selbstkondensation des letzteren die Ausbeute schmälern kann.

Unter den primären Alkoholen nimmt der Benzylalkohol eine Ausnahmestelle ein, denn alle übrigen primären Alkohole liefern Derivate des zugehörigen sekundären oder tertiären Alkohols. So führt Verwendung von primärem Propylalkohol zu Isopropylderivaten, von normalem Butylalkohol zu sekundären Butylderivaten und des primären Isobutylalkohols zu tertiären Butylderivaten. Es ist daher beispielsweise für die Gewinnung von Isopropylprodukten die direkte Verwendung von Isopropylalkohol vorzuziehen.

Was die Erklärung des Reaktionsmechanismus anbelangt, so ist wohl die intermediäre Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe und Anlagerung von Schwefelsäure an die entstandene Doppelbindung unter Bildung von Alkylschwefelsäuren anzunehmen, die sich dann mit der aromatischen Verbindung umsetzen.

Die jeweilige Bildung der sekundären bzw. tertiären Alkylschwefelsäuren wird verständlich, wenn man die größere Reaktionsfähigkeit des wasserstoffärmeren Kohlenstoffatoms berücksichtigt.

Diese Annahme bietet auch eine Erklärung dafür, daß der Methylalkohol nicht zur Reaktion gebracht werden kann und daß der Äthylalkohol nur bei höherer Temperatur (unter Druck bei 170°) in Reaktion tritt.

Was die Zahl der eintretenden Alkylgruppen anbelangt, so hat man es in weitgehendem Maße in der Hand, ob man vorwiegend Mono-, Di- oder Polyalkylierung erreichen will.

Die Stellen, an denen der Eintritt der Alkylgruppen in den aromatischen Kern erfolgt, lassen sich auch zumeist voraussagen. In der Benzolreihe tritt der zweite Alkylrest in der Hauptmenge in *p*-Stellung, daneben wird in geringem Ausmaße *o*-Substitution beobachtet. Auch Hydroxylgruppen dirigieren in *p*-Stellung. Bei

Anwesenheit beider Gruppen überwiegt der Einfluß des Hydroxyls. So wurden aus *o*- oder *m*-Kresol zur OH-Gruppe in *p*-Stellung substituierte Alkylderivate gewonnen. In Gegenwart einer Karboxylgruppe dirigiert die Hydroxylgruppe gleichfalls in *p*-Stellung (Alkylsalizylsäuren). Ist die *p*-Stellung besetzt und sind gleichzeitig stark negativierende Gruppen vorhanden, wie z. B. beim *p*-Dichlorbenzol oder beim *p*-Kresol, so findet überhaupt keine Alkylierung statt. *p*-Xylol liefert nur schlechte Ausbeuten an Alkylderivaten. Die Nitro- und Aminogruppe ist ebenfalls der Reaktion nicht günstig. Doch kann der Einfluß der Nitrogruppe durch den Eintritt von positivierenden Alkylgruppen wettgemacht werden (Nitrotoluol). In der Benzolreihe wirkt auch der Eintritt einer Sulfogruppe der Alkylierbarkeit entgegen. Auch hier wird Reaktionsfähigkeit erzielt, wenn eine Alkylgruppe im Benzolkern vorhanden ist. So kann man Toluolsulfosäure alkylieren, nicht aber Benzolsulfosäure.

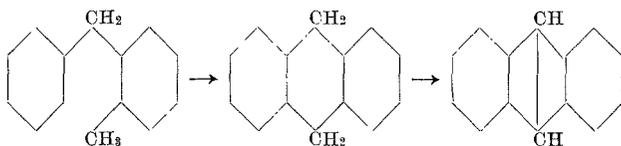
In der Naphthalinreihe geht der Reaktion fast stets Sulfurierung voraus und daher ist es hier auch insbesondere die Sulfogruppe, die auf die Stellung der Alkylgruppen Einfluß nimmt. Beispielsweise wird aus α -Naphthalinsulfosäure vorwiegend ein β -Isopropyl-naphthalin erhalten und aus β -Sulfosäure ein α -Derivat.

Im übrigen sind die Verhältnisse beim Naphthalin recht kompliziert. Es konnten bisher nur einige Regelmäßigkeiten beobachtet werden.

Die Reaktion ist bis zu einem gewissen Grade umkehrbar. Namentlich Zyklohexylgruppen werden durch 70%ige Schwefelsäure bei 70° leicht wieder abgespalten.

Die niedriger molekularen aliphatischen Alkohole scheinen unter diesen Umständen größere Stabilität zu bedingen, doch ist die interessante und für die Praxis der Methoxylbestimmung wichtige Beobachtung gemacht worden, daß bei gewissen Naphthalinderivaten die Alkylreste durch siedende Jodwasserstoffsäure zum Teil vom Kern abgelöst werden.

Bei den Kondensationen von Benzylalkohol mit Toluol und den Xylole werden auch in sekundärer Reaktion Anthrazen und Methylanthrazene gebildet, indem die zuerst entstandenen Dihydroprodukte unter dem Einfluß der Schwefelsäure Wasserstoff verlieren. Diese Reaktion verläuft mit großer Leichtigkeit und kann zur Darstellung von Alkylanthrazenen Bedeutung erlangen:



Zur Konstitutionsbestimmung der erhaltenen Alkylderivate

ist man meist gezwungen, sie in die zugehörigen Karbonsäuren überzuführen.

Es hat sich dabei gezeigt, daß der Abbau längerer Seitenketten oft große Schwierigkeiten macht. Kaliumpermanganat reagiert entweder gar nicht oder führt zu völliger Zerstörung des Moleküls.

In der Benzolreihe gelingt die Oxydation meist gut mit Chromsäure-Schwefelsäure. Dabei lassen sich öfters Ketone als Zwischenprodukte fassen. So wurde aus Isopropyl- und sekundärem Butylbenzol Azetophenon in einer Ausbeute von 65—70% erhalten.

In der Naphthalinreihe führten nur Oxydationen mit verdünnter Salpetersäure (etwa 5%ig) zum Ziele, aber auch in diesem Falle sind die Ausbeuten schlecht. Mehr als zwei Alkylgruppen lassen sich überhaupt nicht in Karboxyle überführen. Auf diese Art wurden verschiedene Isopropyl-naphthalinmono- und -dikarbonsäuren gewonnen.

In der Benzolreihe bewährte sich verdünnte Salpetersäure nicht so gut, da hiebei meist auch Nitrierung stattfindet.

Besonders resistente Substanzen, z. B. Tetraisopropyl-naphthalin, wurden mit Salpetersäure unter Zusatz von Brom oxydiert.

Bekannt ist die starke Netz Wirkung der alkylierten Naphthalinsulfosäuren, welche als Nekal usw. in der Praxis Verwendung finden. Auf dieses Thema soll hier nicht näher eingegangen werden, doch sei betont, daß die Netzfähigkeit von der Stellung der Sulfogruppe und der Alkylgruppen, sowie von der Zahl und Art der Alkylreste abhängig ist und daß es auch andere Ringsysteme gibt, die Netzfähigkeit besitzen, welche zum Teil die der Naphthalinderivate noch übertrifft.

Sehr bemerkenswert sind auch die hydrotropen Eigenschaften der Alkylderivate. Besonders in der Naphthalinreihe wurde beobachtet, daß die alkylierten Sulfosäuren, bzw. deren Salze in hohem Maße befähigt sind, Kohlenwasserstoffe in wässriger Lösung zu bringen. Dies machte sich bei den Versuchen zur Trennung der einzelnen Sulfosäuren sehr unliebsam bemerkbar. Als Beispiel für die Hydrotropie der alkylierten Substanzen diene nachfolgende Tabelle. Es wurde die Menge von Zyklohexylalkohol bestimmt, die 10 cm^3 einer wässrigen Lösung der hydrotropen Substanzen klar aufzunehmen vermochte.

10 cm^3 Wasser lösen 0.36 cm^3 Zyklohexylalkohol.

	20%	10%	1%	
Na-Phenolat	5.8	0.38	0.36	cm^3 Hexylalkohol
Na- <i>p</i> -tert. Butylphenolat	11.0	2.1	0.36	„ „
Na-Salizylat	—	0.7	0.36	„ „
Na-Isopropylsalizylat	—	9.32	0.72	„ „
Naphthalinsulfosäure	4.6	—	0.36	„ „
Diisopropyl-naphthalinsulfosäure	—	—	0.50	„ „
Diisopropyl-naphthalinsulfosaures K.	—	—	0.64	„ „

Versuchsteil.

Alkylierung des Benzols.

Benzylalkohol.

Zu 300 cm^3 70%iger Schwefelsäure wurden bei 40° Badtemperatur innerhalb drei Stunden unter kräftigem Rühren 30 g Benzol und 20 g Benzylalkohol tropfen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Pottasche durchgeschüttelt und fraktioniert. Es wurden so 14 g unverändertes Benzol und 25 g Kondensationsprodukte gewonnen. Bei der Fraktionierung wurde eine Hauptfraktion von $255\text{--}260^\circ$ Siedepunkt erhalten, die in der Kälte erstarrte. Schmelzpunkt 23° . Die Substanz wurde als Diphenylmethan durch Oxydation zu Benzophenon und durch Überführung in Dinitrodiphenylmethan identifiziert.

Aus der Fraktion $300\text{--}370^\circ$ kristallisierte ein Produkt, das nach dem Umlösen aus Isopropylalkohol den Schmelzpunkt 83° zeigte.

$0\cdot2135\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot7209\text{ g CO}_2$, $0\cdot1339\text{ g H}_2\text{O}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}$. Ber. C $93\cdot0$, H $7\cdot0\%$.

Gef. C $92\cdot1$, H $7\cdot0\%$.

Die Substanz ist sonach als *p*-Dibenzylbenzol* anzusprechen, was noch durch die Darstellung von Derivaten erhärtet wurde.

p-Dibenzoylbenzol wurde durch Oxydation mittels Chromsäure in Eisessig erhalten und schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol bei $159\text{--}160^\circ$.

$0\cdot3141\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot9639\text{ g CO}_2$, $0\cdot1325\text{ g H}_2\text{O}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C $88\cdot9$, H $4\cdot9\%$.

Gef. C $88\cdot6$, H $4\cdot8\%$.

Dinitro-*p*-dibenzoylbenzol, nach dem Reinigen mit Äther und Umkristallisieren aus Alkohol, Schmelzpunkt 146° .

$0\cdot1621\text{ g}$ Substanz gaben $11\cdot8\text{ cm}^3\text{ N}$ ($t = 24^\circ$, $b = 732\text{ mm}$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N $8\cdot0\%$.

Gef. N $8\cdot0\%$.

Isopropylalkohol.

Isopropylbenzol. Bei Anwendung von 400 cm^3 80%iger Schwefelsäure für 50 g Benzol und 38 g Isopropylalkohol wurden in 3—4 Stunden bei 65° Badtemperatur gegen 80% an Kondensationsprodukten erhalten.

Zwecks Herstellung des Kumols wurde unter sonst gleichen Versuchsbedingungen nur die Hälfte Isopropylalkohol

* V. Meyer und Wurster, Ber. D. ch. G. 6, 1873, S. 963.

† Zinke, Ber. D. ch. G. 6, 1873, S. 119, durch Einwirkung von Zink auf Benzylchlorid und Benzol.

‡ Basler, Ber. D. ch. G. 16, 1883, S. 2716.

angewendet. Das Kumol wurde unter Anwendung eines Widmer'schen Aufsatzes herausfraktioniert. Siedepunkt 150—153°. Zur Identifizierung wurde mit Chromsäure-Eisessig und Schwefelsäure in Azetophenon übergeführt. Ausbeute 65%.

Kumoldisulfosäure. Kumoldampf wurde in auf 240° erhitzte konzentrierte Schwefelsäure eingeleitet. Das Bariumsalz gab folgende Analysenzahlen:

0·185 g Substanz gaben 0·1094 g BaSO₄
 0·1496 g „ „ 0·0842 g BaSO₄.
 C₉H₁₀O₆S₂Ba. Ber. Ba 33·1%.
 Gef. Ba 34·1, 33·1%.

Durch Verschmelzen der Disulfosäure mit Kaliumhydroxyd¹ bei 330—340° wurde ein Dioxykumol gewonnen, das durch Vakuumsublimation und nachfolgendes Kristallisieren aus Benzol in Form perlmutterglänzender Schuppen vom Schmelzpunkt 108—109° erhalten wurde.

0·1500 g Substanz gaben 0·3909 g CO₂, 0·106 g H₂O.
 C₉H₁₂O₂. Ber. C 71·0, H 8·0%.
 Gef. C 71·2, H 7·9%.

Die Substanz zeigte in wässriger oder alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid Violettfärbung.

Benzoylderivat. Aus Alkohol Schuppen vom Schmelzpunkt 114—115°.

0·1500 g Substanz gaben 0·42 g CO₂, 0·075 g H₂O.
 C₉H₁₀O₂(C₆H₅O)₂. Ber. C 76·6, H 5·6%.
 Gef. C 76·4, H 5·5%.

Um die höher alkylierten Produkte kennenzulernen, wurden 600 g Benzol (in Portionen zu je 150 g) mit 920 g Isopropylalkohol und insgesamt 4800 cm³ 80%iger Schwefelsäure bei 65° je fünf Stunden digeriert. An Alkylprodukten wurden im ganzen 916 g erhalten. Davon waren 127 g Kumol (Siedepunkt 150—155°), 262 g Diisopropylbenzol (Siedepunkt 205—210°) und 73 g Triisopropylbenzol (Siedepunkt 225—230°). Der Rest verteilte sich auf die Zwischenfraktionen und höher alkylierten Produkte (Siedepunkt bis 280°).

p-Diisopropylbenzol⁶. Bei der Oxydation der Fraktion 225—230° mit Chromsäure-Schwefelsäure und Eisessig entstand Terephthalsäure; mit verdünnter Salpetersäure wurde eine Nitrokarbonsäure erhalten.

Bei der Oxydation des 1,3,4-Triisopropylbenzols⁷ mit Salpetersäure (*d* = 1·16) wurde eine Isopropylbenzoldikarbonsäure erhalten, die nach dem Reinigen mit Benzol über 300° schmolz.

⁶ Mittels Aluminiumchlorids wurde nur das *o*- und *m*-Produkt gewonnen. Uhlhorn, Ber. D. ch. G. 23, 1890, S. 3142.

⁷ Mittels Aluminiumchlorids wurde 1, 3, 5-Triisopropylbenzol erhalten. Gustavson, J. prakt. Chem. (2) 72, 1905, S. 63.

0·857 g Substanz verbr. $72\cdot8 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ NaOH}$ ($f = 1\cdot098$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Mol.-Gew. Ber. 208.
Gef. 209·5.

Mit Normalpropylalkohol wurden dieselben Substanzen gewonnen.

Isobutylalkohol.

Bei der Verwendung von molaren Mengen Benzol und Isobutylalkohol (17 g Benzol, 16 g Isobutylalkohol), 400 cm^3 Schwefelsäure von 80% und vierstündigem Rühren bei 70° wurden 97% des angewendeten Alkohols in Reaktion gebracht. Die beste Ausbeute an Monobutylbenzol wurde mit 70%iger Säure bei 70° erhalten. Je höher die Temperatur und je größer die Konzentration der Schwefelsäure war, um so mehr Dialkylprodukte wurden gebildet. Steigerung der Konzentration der Schwefelsäure über 80% oder der Temperatur über 80° führte zu einer Verschlechterung der Ausbeute durch Verharzung. Die Reaktionsprodukte wurden durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gewonnen und fraktioniert.

Tertiäres Butylbenzol. Siedepunkt $166\text{--}168^\circ$. Angenehm riechende Flüssigkeit.

0·2031 g Substanz gaben $0\cdot6643 \text{ g CO}_2$, $0\cdot1942 \text{ g H}_2\text{O}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$. Ber. C 89·5, H 10·4%.
Gef. C 89·2, H 10·7%.

Zur Identifizierung wurde nach den Angaben von Schramm⁸ das Bromderivat dargestellt. Siedepunkt 225 bis 230° , Schmelzpunkt 13° .

Tertiäres *p*-Dibutylbenzol. Aus der Fraktion $200\text{--}250^\circ$ durch Ausfrieren erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 76° .

0·1993 g Substanz gaben $0\cdot6445 \text{ g CO}_2$, $0\cdot2084 \text{ g H}_2\text{O}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}$. Ber. C 88·4, H 11·6%.
Gef. C 88·2, H 11·7%.

Mit Trimethylkarbinol wurden dieselben Produkte gewonnen.

Sekundärer Butylalkohol.



Bei der Anwendung dieses sowie des primären Normalbutylalkohols wurden identische Reaktionsprodukte erhalten.

Sekundäres Butylbenzol. Siedepunkt $169\cdot5\text{--}170\cdot5^\circ$.

⁸ Monatsh. Chem. 9, 1888, S. 615, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 97, 1888, S. 615, mittels Aluminiumchlorids.

⁹ Boedeker, Bull. soc. chim. (3) 34, 1904, S. 969, mittels rauchender Schwefelsäure.

0·2111 g Substanz gaben 0·6896 g CO₂, 0·2004 g H₂O.

C₁₀H₁₄. Ber. C 89·3, H 10·4%.

Gef. C 89·1, H 10·6%.

Die Substanz ist identisch mit dem von Schramm¹⁰ nach Friedel-Crafts hergestellten Produkt. Sie lieferte ein auch im Kältegemisch nicht erstarrendes Bromderivat. Durch Oxydation des sekundären Butylbenzols mit Chromsäure, Eisessig und Schwefelsäure wurden 70% Azetophenon erhalten.

Sekundäres *p*-Dibutylbenzol ging im Siedeintervall 230—240° über.

0·2876 g Substanz gaben 0·9221 g CO₂, 0·3238 g H₂O

0·3469 g " " 1·1173 g CO₂, 0·3999 g H₂O.

C₁₄H₂₀. Ber. C 88·4, H 11·6%.

Gef. C 87·4, 87·8, H 12·6, 12·9%.

Bei der Oxydation wurde vornehmlich Terephthalsäure erhalten, die durch ihren Methylester (Schmelzpunkt 143°) charakterisiert wurde. Daneben entstanden Spuren von *o*-Phthalsäure. Das Produkt besteht also im wesentlichen aus der *p*-Verbindung neben kleinen Mengen des *o*-Derivates.

Zyklohexylalkohol.

Bei der Kondensation von 48 g Benzol und 60 g Zyklohexylalkohol mit 400 cm³ 80%iger Schwefelsäure bei 70° wurden 55 g Alkylderivate erhalten.

Phenylzyklohexan. Siedepunkt 236—238°, Schmelzpunkt 7—8°. Mit dem von Kursanow¹¹ erstmalig dargestellten Produkt identisch.

Dizyklohexylbenzol wurde in kleiner Menge aus der Fraktion 330—340° in festem Zustand isoliert, aber noch nicht näher untersucht.

Alkylierung des Toluols.

Benzylalkohol.

Für je 100 g Toluol und 40 g Benzylalkohol kamen 1200 cm³ 70%ige Schwefelsäure in Anwendung. Die Darstellungsweise der Alkylderivate erfolgte in gleicher Weise wie beim Benzol. Aus 600 g Toluol wurden 556 g Reaktionsprodukte vom Siedepunkt 270 bis 400° erhalten.

Phenyl-*p*-tolylmethan. Von 275—285°, die Hauptmenge konstant mit Siedepunkt 279°¹². Die Oxydation ergab *p*-Benzoylbenzoesäure. Schmelzpunkt 191—192° aus Alkohol.

¹⁰ Monatsh. Chem. 9, 1888, S. 621, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 97, 1888, S. 621.

¹¹ Liebigs Ann. 318, 1901, S. 309, nach Friedel-Crafts.

¹² Zincke, Liebigs Ann. 161, 1872, S. 93, mittels Zinkstaubes.

0·2145 g Substanz gaben 0·5834 g CO₂, 0·0845 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₃. Ber. C 74·3, H 4·4%.

Gef. C 74·2, H 4·4%.

o-Benzoylbenzoesäure konnte nicht aufgefunden werden. Zur weiteren Identifizierung des Phenyl-*p*-tolylmethans wurde das Dinitroderivat nach Zincke¹³ dargestellt. Schmelzpunkt 137° aus Benzol.

0·1991 g Substanz gaben 17·7 cm³ N (*t* = 21°, *b* = 749 mm).

C₁₄H₁₂O₄N₂. Ber. N 10·0%.

Gef. N 10·0%.

Anthrazen wurde aus den höheren Fraktionen in großer Menge gewonnen. Schmelzpunkt 213°.

0·2134 g Substanz gaben 0·7370 g CO₂, 0·1070 g H₂O.

C₁₄H₁₀. Ber. C 94·3, H 5·6%.

Gef. C 94·2, H 5·6%.

Durch Oxydation der Substanz wurde Anthrachinon mit dem Schmelzpunkt 273° erhalten.

Aus Benzylalkohol allein wurde unter analogen Versuchsbedingungen nur ein harzartiger Körper erhalten¹⁴, der noch näher untersucht wird.

Isopropylalkohol.

Es wurde in gleicher Weise gearbeitet, wie bei der Alkylierung des Benzols. Auf 400 cm³ 80%ige Schwefelsäure wurden 40 g Toluol und 25 g Isopropylalkohol angewendet. Gesamtausbeute an Alkylprodukten 70%. Man kann die Ausbeute durch Variation der Versuchsbedingungen noch erhöhen, doch sind dann die Mengen des Monoderivats weniger beträchtlich.

Zymol. Es wurden 35% ganz reines, bei 175° siedendes Zymol erhalten. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure resultierte Terephthalsäure und *p*-Toluylsäure neben geringen Mengen öligere Produkte. Die Säuren wurden durch Analyse und Esterbildung charakterisiert. An Terephthalsäure wurden 75%, an Toluylsäure 10% erhalten. Wenn man nicht, wie zur möglichst vollständigen Oxydation des Zymols, bei 100°, sondern nur bei 60° 6 Stunden lang oxydiert, so werden bei 117—120° siedendes *p*-Methylazetophenon und bei 135—138° siedender *p*-Azetobenzaldehyd erhalten. (Siedepunkte im Vakuum der Wasserstrahlpumpe.)

p-Methylazetophenon. Angenehm riechendes Öl.

0·2784 g Substanz gaben 0·8230 g CO₂, 0·193 g H₂O.

C₉H₁₀O. Ber. C 80·6, H 7·8%.

Gef. C 80·7, H 7·8%.

Phenylhydrazon. Farblose Prismen, Schmelzpunkt 97°. Sehr leicht zersetzlich.

¹³ Ber. D. ch. G. 5, 1872, S. 684.

¹⁴ Cannizzaro, Liebigs Ann. 92, 1854, S. 114 Wegscheider, Monatsh. Chem. 27, 1900, S. 634, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 109, 1900, S. 634.

0.3456 g Substanz gaben 23.5 cm³ N ($t = 18^{\circ}$, $b = 745$ mm).

C₁₅H₁₅N₂. Ber. N 12.6%.

Gef. N 12.9%.

Oxim¹⁵. Farblose, glänzende Kristalle, Schmelzpunkt 86 bis 87°.

0.2568 g Substanz gaben 12.7 cm³ N ($t = 18^{\circ}$, $b = 740$ mm).

C₉H₁₁ON. Ber. N 9.4%.

Gef. N 9.1%.

p-Azetobenzaldehyd. Angenehm riechendes Öl.

0.3047 g Substanz gaben 0.8113 g CO₂, 0.0154 g H₂O.

C₉H₈O₂. Ber. C 73.0, H 5.4%.

Gef. C 72.6, H 5.5%.

Phenylhydrazon. Feine farblose Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 121°.

0.2037 g Substanz gaben 18.48 cm³ N ($t = 20^{\circ}$, $b = 735$ mm).

C₂₁H₁₈N₄. Ber. N 17.3%.

Gef. N 16.9%.

Oxim. Kleine farblose Blättchen, Schmelzpunkt 177°.

0.2714 g Substanz gaben 22.9 cm³ ($t = 20^{\circ}$, $b = 735$ mm).

C₉H₁₀O₂N₂. Ber. N 15.7%.

Gef. N 15.6%.

Aus den höheren Fraktionen der Alkylierung konnten keine einheitlichen Substanzen abgeschieden werden. Die Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure ergab in der Hauptsache Hemimellithsäure, Schmelzpunkt 190°. Dimethylester, Schmelzpunkt 142°. Daneben wurden kleine Mengen Trimellithsäure, Schmelzpunkt 211°, erhalten.

Isobutylalkohol.

Die besten Ausbeuten wurden auch hier mit 80%iger Schwefelsäure bei 70° erzielt.

p-Tertiär-butyltoluol. Siedepunkt 185—190°. Zur Charakterisierung wurde das Dinitroderivat dargestellt. Schmelzpunkt 94—95° aus Alkohol. Die Substanz riecht schwach nach Moschus. Sie ist identisch mit dem von Bialobrzesky¹⁶ aus *p*-Tertiär-butyltoluol erhaltenen Produkt.

0.1687 g Substanz gaben 20.8 cm³ N ($t = 21^{\circ}$, $b = 739$ mm).

C₁₁H₁₄(NO₂)₂. Ber. N 13.6%.

Gef. N 13.6%.

Die Untersuchung der höher butylierten Toluole ist noch nicht abgeschlossen.

Sekundärer Butylalkohol.

Die Ausbeute an Alkylprodukten war etwas geringer als beim Benzol.

¹⁵ Widmann und Bladin, Ber. D. ch. G. 19, 1833, S. 537.

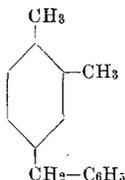
¹⁶ Ber. D. ch. G. 30, 1897, S. 1773.

Sekundär-*p*-butyltoluol, Siedepunkt 200—205°. Bei der Oxydation wurde ausschließlich Terephthalsäure erhalten.

Alkylierung des *o*-Xylols.

Benzylalkohol.

Aus 200 *g* *o*-Xylol wurden 190 *g* Reaktionsprodukte erhalten.
m-Benzyl-*o*-xylol.



Die Fraktion 280—320° wurde mit Chromsäure-Schwefelsäure oxydiert. Es konnte so Trimellithsäure gewonnen werden. Schmelzpunkt 218° aus Alkohol.

0·2854 *g* Substanz verbr. 5·9 *cm*³ *n*/10 Lauge (*f* = 0·700).

$C_9H_6O_6$. Mol.-Gew. Ber. 210.

Gef. 207.

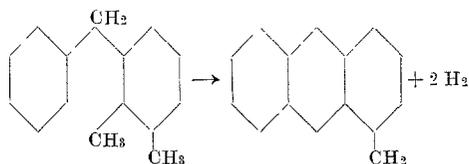
α -Methylantrazen. Aus den Fraktionen 380—460°, Schmelzpunkt 199°. Die Oxydation ergab Anthrachinonkarbonsäure, Schmelzpunkt 292°.

0·0023 *g* Substanz verbr. 1·70 *cm*³ *n*/10 Lauge (*f* = 0·700).

$C_{13}H_8O_4$. Mol.-Gew. Ber. 252.

Gef. 253.

Das α -Methylantrazen ist offenbar nach der Gleichung



aus dem *o*-Benzyl-*o*-xylol entstanden.

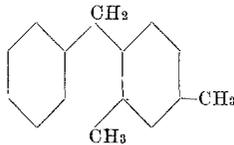
Alkylierung des *m*-Xylols.

Benzylalkohol.

Aus 200 *g* *m*-Xylol wurden 175 *g* an Kondensationsprodukten erhalten.

o-Benzyl-*m*-xylol¹⁷

¹⁷ Zincke, Ber. D. ch. G. 5, 1872, S. 799, mittels Zinkstaubes.



ging zwischen 290—320° über. Es entstand in relativ geringer Menge, da die Hauptmenge in das Anthrazenderivat übergeht (siehe unten). Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wurde daraus *o*-Benzoylisophthalsäure¹⁸ erhalten, Schmelzpunkt 279° (aus Toluol).

Säurechlorid, farblose Kristalle, Schmelzpunkt 165°.

Dimethylester, Nadeln vom Schmelzpunkt 117° (Zincke und Blatzberger, l. c.).

Nitrophenyl-*m*-xylylmethan. Mit Salpetersäure ($d = 1.4$) bei 4—5° erhalten, zeigte nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 115°; schwachgelbe Nadeln.

0.1132 g Substanz gaben 5.72 cm³ N ($t = 24^\circ$, $b = 732$ mm).

C₁₅H₁₅O₂N. Ber. N 5.7%.

Gef. N 5.5%.

β -Methylanthrazen wurde aus den Anteilen vom Siedepunkt 360—405° erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Sublimieren farblose, fluoreszierende Blättchen vom Schmelzpunkt 199°. Die durch Oxydation daraus erhaltene Anthrachinon- β -karbonsäure zeigte den Schmelzpunkt 284°.

0.066 g Substanz verbr. 3.8 cm³ n/10 Lauge ($f = 0.70$).

C₁₅H₈O₄. Mol.-Gew. Ber. 252.

Gef. 250.

Säurechlorid, Nadeln (aus Benzol), Schmelzpunkt 147°.

Äthylester, Nadeln, Schmelzpunkt 147°.

Alkylierung des *p*-Xylols.

Benzylalkohol.

Aus 200 g *p*-Xylol wurden 146 g an Reaktionsprodukten erhalten.

Phenyl-*p*-xylylmethan¹⁹ ging zwischen 280—340° über. Zur Identifizierung wurde oxydiert. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Benzoylterephthalsäure lag bei 284°. Schmelzpunkt des Dimethylesters 99—100°²⁰.

β -Methylanthrazen wurde in reichlicher Menge erhalten.

0.1432 g Substanz gaben 0.4919 g CO₂, 0.0779 g H₂O.

C₁₅H₁₂. Ber. C 93.7, H 6.3%.

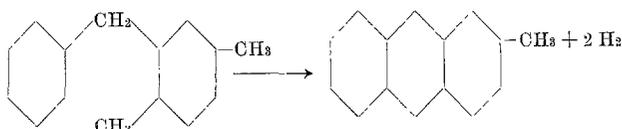
Gef. C 93.6, H 6.2%.

¹⁸ Zincke und Blatzberger, Ber. D. ch. G. 9, 1876, S. 1762.

¹⁹ Zincke, Ber. D. ch. G. 5, 1872, S. 799, mittels Zinkstaubes.

²⁰ Weber, Jahrber. Chem. 1878, S. 402.

Das β -Methylanthrazen ist offenbar aus einem Teil des Phenylxylylmethans nach der Gleichung



entstanden.

Alkylierung des Phenols.

Benzylalkohol.

Bei der Verarbeitung von 300 *g* Phenol wurden 265 *g* Kondensationsprodukte erhalten.

p-Benzylphenol²¹ ging in der Hauptmenge bei 308° über und erstarrte in der Kälte fast vollständig. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther Schmelzpunkt 83°.

0·2145 *g* Substanz gaben 0·6661 *g* CO₂, 0·1037 *g* H₂O.

C₁₃H₁₂O. Ber. C 84·7, H 5·4%.

Gef. C 84·6, H 5·2%.

Nitroderivat, dargestellt nach Rennie²¹, goldgelbe Nadeln, Schmelzpunkt 74°.

0·1321 *g* Substanz gaben 7·2 *cm*³ N (*t* = 24°, *b* = 732 *mm*).

C₁₃H₁₂O₃N. Ber. N 6·1%.

Gef. N 6·1%.

Die flüssig gebliebenen Anteile der Kondensationsprodukte wurden nach Rennie (l. c.) sulfuriert und das Bariumsalz der *p*-Benzylphenolsulfosäure und das Kaliumsalz der *o*-Benzylphenolsulfosäure dargestellt.

o-Benzylphenol. Das Dinitroderivat wurde aus dem *o*-benzylsulfosaurem Kalium über die Nitrosulfosäure gewonnen. Schmelzpunkt 81–82° (aus Alkohol).

Isobutylalkohol.

Unter Anwendung von 70%iger Schwefelsäure bei 80° wurden 80% Alkylprodukte gewonnen.

Tertiäres Butylphenol. Beim Fraktionieren erstarrte die Hauptmenge des Reaktionsproduktes. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser wurden Nadeln vom Schmelzpunkt 98° erhalten.

0·2341 *g* Substanz gaben 0·6850 *g* CO₂, 0·1986 *g* H₂O.

C₁₀H₁₄O. Ber. C 80·0, H 9·3%.

Gef. C 79·8, H 9·5%.

Die Substanz ist mit dem von Liebmann²² durch Chlorzinkkondensation erhaltenen Produkt identisch.

²¹ Soc. *Ch.*, 1832, S. 34, mittels Benzylchlorids und Zinks.

²² Ber. D. ch. G. *14*, 1836, S. 1842.

Sekundärer Butylalkohol.

Die Trennung der beiden entstandenen sekundären Butylphenole machte zunächst Schwierigkeiten, weil das feste *p*-Derivat in der *o*-Verbindung außerordentlich leicht löslich ist. Es wurde deshalb sekundäres Butylbenzol nach den Angaben von Estreicher²³ sulfoniert und die erhaltene Sulfosäure mit Kali verschmolzen. Das so gewonnene reine *p*-Butylphenol erstarrte sofort nach dem Destillieren und zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 53—54°. Nach dem Impfen mit diesem Präparate konnte auch aus dem Einwirkungsprodukt des sekundären Butylalkohols auf Phenol in der Kälte eine reichliche Menge des sekundären *p*-Butylphenols abgetrennt werden, doch blieb immerhin ein beträchtlicher Anteil in der *o*-Verbindung gelöst.

Zyklohexylalkohol.

Die Kondensation wird am besten mit 70%iger Schwefelsäure bei 80° ausgeführt.

p-Zyklohexylphenol scheidet sich bei der Wasserdampfdestillation in Form haarförmiger Kristalle aus. Ausbeute 50%. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol Schmelzpunkt 133°²⁴.

0·1835 *g* Substanz gaben 0·5477 *g* CO₂, 0·1542 *g* H₂O.

C₁₂H₁₆O. Ber. C 81·8, H 9·0%.

Gef. C 81·4, H 9·4%.

Benzoylderivat, Schmelzpunkt 118·5° (aus Methylalkohol).

0·1253 *g* Substanz gaben 0·3722 *g* CO₂, 0·0828 *g* H₂O.

C₁₂H₂₀O₂. Ber. C 81·4, H 7·1%.

Gef. C 81·0, H 7·4%.

Methyläther, mittels Dimethylsulfats dargestellt, Schmelzpunkt 59° (aus Alkohol).

0·4431 *g* Substanz gaben 0·6311 *g* AgJ.

C₁₃H₁₈O. Ber. OCH₃ 18·6%.

Gef. OCH₃ 18·8%.

Methylzyklohexylalkohol.

Bei der Kondensation von 20 *g* Phenol und 24 *g* Hexanol mit 400 *cm*³ 80%iger Schwefelsäure bei 70° (5 Stunden) wurden durch Wasserdampfdestillation 25·5 *g* einer kristallisierten Substanz erhalten. Es muß sehr gut gerührt werden und die Badtemperatur darf 70° nicht überschreiten. Vor der Wasserdampfdestillation ist mit dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen.

²³ Ber. D. ch. G. 33, 1900, S. 436.

²⁴ Kursanow, Liebigs Ann. 318, 1901, S. 325, dargestellt über das Phenylzyklohexan.

p-Methylzyklohexylphenol. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig Schmelzpunkt 110—111°. Lange Nadeln.

0·1650 g Substanz gaben 0·5059 g CO₂, 0·1135 g H₂O.

C₁₃H₁₅O. Ber. C 83·9, H 7·5%.

Gef. C 83·6, H 7·7%.

Benzoylderivat, Schmelzpunkt 87° (aus Alkohol).

0·1136 g Substanz gaben 0·3382 g CO₂, 0·0731 g H₂O.

C₂₀H₂₂O₂. Ber. C 80·2, H 7·5%.

Gef. C 81·2, H 7·2%.

Methyläther, mittels Dimethylsulfats hergestellt, Schmelzpunkt 41° (aus Alkohol).

0·1791 g Substanz gaben 0·2076 g AgJ.

C₁₃H₂₀O. Ber. OCH₃ 15·0%.

Gef. OCH₃ 15·3%.

Bei der Oxydation wurde zur Einleitung der Reaktion etwas rohes Azeton zugesetzt und dann mit 5%iger Permanganatlösung erst in der Kälte digeriert und dann noch 3 Stunden gekocht. Die erhaltene Anissäure schmolz nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 183°.

Beim Versuche, das Methylzyklohexylphenol mit Silbersulfat zu dehydrieren, wurde Aufspaltung des Moleküls unter Bildung von Phenol und Tetrahydrotoluol (Siedepunkt 104°) beobachtet. Letzteres zeigte die charakteristische Farbenreaktion mit alkoholischer Schwefelsäure und gab die erwarteten Analysenzahlen.

0·1712 g Substanz gaben 0·5467 g CO₂, 0·1883 g H₂O.

C₇H₁₂. Ber. C 87·5, H 12·5%.

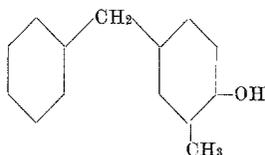
Gef. C 87·1, H 12·3%.

Auch durch verdünnte Schwefelsäure tritt Aufspaltung des Methylzyklohexylphenols (und ebenso des Zyklohexylphenols) ein. 5 g wurden mit 70%iger Schwefelsäure 5 Stunden bei 70° gerührt. 0·8 g unveränderte Substanz wurden zurückgewonnen, 2·2 g gingen beim Destillieren zwischen 120—220° über und erwiesen sich im wesentlichen als Phenol. 0·8 g wurden als Harz isoliert. Die Schwefelsäure zeigte intensive himbeerrote Färbung, was auf die Anwesenheit von Dihydrotoluol hinweist.

Alkylierung des *o*-Kresols.

Benzylalkohol.

Aus den Anteilen, die zwischen 300—360° übergegangen waren, konnte durch Ausfrieren Benzyl-*o*-kresol



erhalten werden. Nach dem Vermischen dieser Fraktion mit Petroläther wurden noch weitere Mengen davon erhalten. Die Substanz wurde aus Petroläther umkristallisiert, indem die bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung bei -20° ausgefroren wurde. Lange, farblose Spieße, Schmelzpunkt 35° .

Oxalsäureester. Aus Alkohol farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 109° .

0·1012 g Substanz gaben 0·4574 g CO_2 , 0·0489 g H_2O .

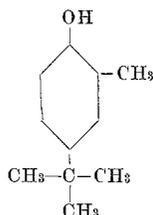
$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Ber. C 79·6, H 5·7%.

Gef. C 80·0, H 5·4%.

Benzoylderivat. Schmelzpunkt 115° (aus Alkohol), weiße Nadeln.

Isobutylalkohol.

Aus der bei $230-240^{\circ}$ übergehenden Hauptfraktion wurde tertiäres *p*-Butyl-*o*-kresol vom Siedepunkt $235-237^{\circ}$ abgetrennt²⁵.



0·2012 g Substanz gaben 0·5902 g CO_2 , 0·1834 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}$. Ber. C 80·4, H 9·8%.

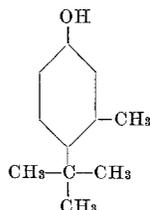
Gef. C 80·0, H 10·2%.

Nitroderivat, Schmelzpunkt $85-86^{\circ}$ (aus Alkohol).

Alkylierung des *m*-Kresols.

Isobutylalkohol.

Das in analoger Weise erhaltene tertiäre Butyl-*m*-kresol



²⁵ Baur, Ber. D. ch. G. 27, 1894, S. 1614; mittels Chlorzinks.

ging zwischen 230—240° über und gab ebenso wie das von *Baur* (l. c.) mittels Chlorzinks erhaltene Produkt nur ein öliges Nitroderivat.

Isopropylalkohol.

Neben höher siedenden Bestandteilen wurde in der Hauptmenge eine bei 210—260° siedende Fraktion erhalten, die nach einigen Tagen erstarrte. Beim Umkristallisieren aus Wasser wurden farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 114° erhalten; der Siedepunkt lag jetzt bei 238°.

0·2086 g Substanz gaben 0·5921 g CO₂, 0·1738 g H₂O.

C₁₀H₁₄O. Ber. C 80·0, H 9·3%.

Gef. C 79·7, H 9·6%.

Die Substanz ist als 3-Methyl-4-isopropylphenol anzusprechen und offenbar mit dem von *Mazzara*²⁶ nach der *Friedel-Crafts*schen Synthese in flüssiger Form erhaltenen Produkt identisch.

Nitrosoderivat, aus Benzol und Chloroform, gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 165—167° (unter Zersetzung).

Methyläther, Siedepunkt 215—220°.

0·4831 g Substanz gaben 0·7001 g AgJ.

C₁₁H₁₆O. Ber. OCH₃ 18·9%.

Gef. OCH₃ 19·1%.

p-Kresol ließ sich nicht alkylieren.

Alkylierung des Resorzins.

Isopropylalkohol.

Mit 70%iger Schwefelsäure bei 80° wurden etwa 50% Reaktionsprodukte erhalten. Die Wasserdampfdestillation lieferte ein unlösliches Öl, das in der Kälte kristallinisch erstarrte. Das wässrige Filtrat wurde ausgeäthert und der Rückstand fraktioniert.

Isopropylresorzin. Die Hauptfraktion (265—285°) erstarrte in der Kälte. Nach dem Waschen mit Petroläther und Sublimieren im Vakuum der Wasserstrahlpumpe (120—125° Badtemperatur) wurde aus verdünntem Eisessig umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 105°.

Die Substanz ist aller Wahrscheinlichkeit nach 1,3-Dioxy-4-isopropylbenzol. Sie ließ sich weder veräthern noch benzoylieren. Eisenchlorid gab schwache Grünfärbung.

0·1676 g Substanz gaben 0·4390 g CO₂, 0·1249 g H₂O.

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71·0, H 8·0%.

Gef. C 71·4, H 8·3%.

²⁶ Gazz. chim. 12, 1882, S. 505.

Diisopropylresorzin. Der bei der Wasserdampfdestillation erhaltene wasserunlösliche Bestandteil wurde nach dem Waschen mit Petroläther aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Kleine Rhomben vom Schmelzpunkt 162°. Die reine Substanz ist in Lauge farblos löslich und gibt keine Reaktion mit Eisenchlorid.

0·1317 g Substanz gaben 0·3563 g CO₂, 0·1127 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₂. Ber. C 74·2, H 9·3%.

Gef. C 73·8, H 9·6%.

Die Substanz ist als 1,3-Dioxy-4,6-diisopropylbenzol anzusehen. Sie konnte ebenfalls nicht veräthert oder benzoyliert werden. Die Menge des Diproduktes überwog stets diejenige des Monoderivates.

Bei der Isopropylierung des Monomethyläthers des Resorzins wurde ein Öl erhalten, das durch Schütteln mit 10%iger Kalilauge in einen löslichen und einen unlöslichen Teil getrennt werden konnte.

Monomethyläther des Diisopropylresorzins. Der in Kalilauge unlösliche Anteil kristallisierte aus Alkohol in atlasglänzenden verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 123°.

0·2668 g Substanz gaben 0·3296 AgJ.

C₁₃H₂₀O₂. Ber. OCH₃ 15·9%.

Gef. OCH₃ 16·3%.

Die Isopropylierung des Dimethyläthers des Resorzins lieferte in der Hauptmenge einen in Lauge unlöslichen Anteil, der durch wiederholtes Ausfrieren und Destillieren (250 bis 270°) Kristalle lieferte, die nach dem Umlösen aus Methylalkohol schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 41° bildeten und sich als Dimethyläther des Diisopropylresorzins erwiesen.

0·1012 g Substanz gaben 0·2146 g AgJ.

C₁₄H₂₂O₂. Ber. OCH₃ 27·9%.

Gef. OCH₃ 28·0%.

Das flüssige Produkt vom Siedepunkt 245—250° erwies sich als Dimethyläther des Monoisopropylresorzins.

0·1675 g Substanz gaben 0·4349 g AgJ.

C₁₁H₁₆O₂. Ber. OCH₃ 34·4%.

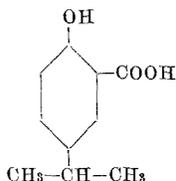
Gef. OCH₃ 34·3%.

Alkylierung der Salizylsäure.

Isopropylalkohol.

Zu 4 l 80%iger Schwefelsäure wurden innerhalb 5 Stunden bei 75° Badtemperatur 150 g fein gepulverte Salizylsäure eingetragen und in der gleichen Zeit 150 g Isopropylalkohol zutropfen

gelassen. Durch Absaugen und Waschen mit Wasser wurden 90 g *p*-Isopropylsalizylsäure



erhalten, die mit Wasser ausgekocht und aus Eisessig und etwas Wasser unter Zusatz von Tierkohle wiederholt umkristallisiert wurde. Harte, prismatische Kristalle vom Schmelzpunkt 116° ²⁷. Die Reinigung der Substanz gelingt auch gut durch Vakuumsublimation (Wasserstrahlpumpe, 135° Badtemperatur). Die Isopropylsalizylsäure gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid ultramarinblaue Färbung.

0.3982 Substanz verbr. 15.25 cm^3 $n/10$ Lauge ($f = 0.1453$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Mol.-Gew. Ber. 180.

Gef. 178.6.

Azetylisopropylsalizylsäure, dargestellt durch Erhitzen von 3 g Isopropylsalizylsäure mit 4.5 g Essigsäureanhydrid während 2 Stunden auf 150° . Öl, das erst nach mehrtägigem Stehen in der Kälte erstarrt. Nach dem Waschen mit kaltem Petroläther und Umkristallisieren aus diesem, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 63.5° .

0.1784 g Substanz gaben 0.4292 g CO_2 , 0.1014 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 65.3, H 6.6%.

Gef. C 65.6, H 6.6%.

Isopropylsalizylsäurephenylester. 7 g Isopropylsalizylsäure wurden mit 4 g Phenol bei 120° zusammengeschmolzen und während der allmählichen Eintragung von 2 g Phosphoroxychlorid auf 150° erwärmt und bei dieser Temperatur 3–4 Stunden belassen. Das Reaktionsprodukt erstarrte nach dem Verreiben mit Petroläther und längerem Stehen zu einem festen Kuchen, der mit Sodalösung und dann mit Petroläther gewaschen wurde. Körnige Kristalle vom Schmelzpunkte 43° . Es konnte kein geeignetes Kristallisationsmittel gefunden werden.

0.1517 g Substanz gaben 0.4170 g CO_2 , 0.0879 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 75.0, H 6.3%.

Gef. C 75.0, H 6.5%.

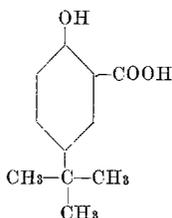
Der Isopropylsalizylsäuremethylester wurde nur in öligem Form erhalten.

²⁷ Paterno und Mazzara, Gazz. chim. 8, 1878, S. 389; nach der Kolbeschen Synthese.

Isobutylalkohol.

Die Alkylierung wurde bei 70° durchgeführt. Die Ausbeute an rohem Reaktionsprodukt betrug 80%.

Tertiäre Butylsalizylsäure²⁸,



durch Auskochen des Rohproduktes mit sehr viel Wasser gewonnen, kristallisiert in der Kälte in feinen langen Nadeln, aus verdünntem Eisessig in langen Spießeln vom Schmelzpunkt 151°. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung intensive Blaufärbung.

0·4399 g Substanz verbr. 16·81 cm³ n/10 Lauge ($f = 1·453$).

C₁₁H₁₄O₃. Mol.-Gew. Ber. 194.
Gef. 193·5.

Methylester, Schmelzpunkt 54°²⁸.

0·1265 g Substanz gaben 0·1168 g AgJ.

C₁₂H₁₆O₃. Ber. OCH₃ 14·9%.
Gef. OCH₃ 15·4%.

Phenylester, Schmelzpunkt 68° (aus Methylalkohol²⁹).

Gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion.

0·1170 g Substanz gaben 0·3151 g CO₂, 0·0637 g H₂O.

C₁₇H₁₈O₃. Ber. C 75·5, H 6·7%.
Gef. C 75·2, H 6·1%.

Das Azetylderivat wurde in gleicher Weise wie das Isopropylspirin dargestellt und bildet aus Petroläther Blättchen vom Schmelzpunkt 128°.

0·0776 g Substanz gaben 0·1888 CO₂, 0·0466 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₄. Ber. C 66·1, H 6·8%.
Gef. C 66·4, H 6·7%.

Mit Trimethylkarbinol wurden die gleichen Resultate erhalten.

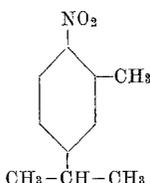
Alkylierung von *o*-Nitrotoluol.

Isopropylalkohol.

Die Alkylierung wurde mit 85%iger Schwefelsäure bei 80° durchgeführt. Die Ausbeute an Alkylprodukten betrug etwa 80%.

²⁸ Dobrzycki, J. prakt. Chem. (2) 33, 1887, S. 392; nach der Kolbeschen Synthese.

Isopropyl-*o*-nitrotoluol, Siedepunkt 230—240°.



0·3125 *g* Substanz gaben 0·7755 *g* CO₂, 0·2260 *g* H₂O
 0·1342 *g* „ „ 9·8 *cm*³ N (*t* = 24°, *b* = 731 *mm*).
 C₉H₁₅NO₂. Ber. C 66·1, H 8·2, N 8·0%.
 Gef. C 66·1, H 8·1, N 8·0%.

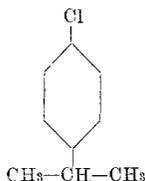
Versuche zur Reduktion des Nitrokörpers mißlingen.

Alkylierung des Chlorbenzols.

Isopropylalkohol.

Aus 115 *g* Chlorbenzol wurden mittels 80%iger Schwefelsäure bei 70° 112 *g* Reaktionsprodukte erhalten.

p-Chlorkumol, Siedepunkt 190—195°²⁹.



Die Oxydation mit Salpetersäure (*d* = 1·2) führte zu *p*-Chlorbenzoesäure. Aus Alkohol und wenig Äther Blättchen vom Schmelzpunkt 243°.

0·1872 *g* Substanz verbr. 12 *cm*³ *n*/10 Lauge (*f* = 0·978).
 C₇H₅O₂Cl. Mol.-Gew. Ber. 156·5.
 Gef. 160.

Alkylierung des Naphthalins.

Isopropylalkohol.

Zu einem Gemenge von 500 *cm*³ 80%iger Schwefelsäure und 60 *g* Naphthalin wurden unter lebhaftem Rühren im Verlaufe von 2½ Stunden 45 *g* Isopropylalkohol bei 80° Badtemperatur zutropfen gelassen und dann noch eine weitere halbe Stunde bei der gleichen Temperatur gerührt.

Es stellte sich heraus, daß unter diesen Bedingungen das Naphthalin bzw. die Alkyl-naphthaline zum größten Teil sulfuriert werden. Bei späteren Versuchen wurde deshalb öfter von reiner α -Naphthalinsulfosäure ausgegangen und hiebei dieselben Resul-

²⁹ Genoesse, Bull. (3) 9, 1893, S. 223; durch Chlorieren von Kumol.

tate erhalten. Wie die Verhältnissen sich ändern, wenn man die Naphthalin- β -sulfosäure alkyliert, wird weiter unten beschrieben werden.

Zur Gewinnung der Kohlenwasserstoffe wurde die Schwefelsäure auf einen Gehalt von 60% verdünnt und mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Die übergegangenen Öle wurden dann nochmals mit ungespanntem Wasserdampf behandelt, wobei die Hauptmenge des unveränderten Naphthalins abgeblasen wurde. Die zurückgebliebenen Öle wurden unter Anwendung eines Aufsatzes viermal im Vakuum der Wasserstrahlpumpe fraktioniert, dadurch der Rest des Naphthalins entfernt und eine ziemlich weitgehende Zerlegung des Produktes in Einzelbestandteile erreicht. Insgesamt wurden 1046 g Öl gewonnen. Die Fraktionen 144–149° (265 g) erwiesen sich als Monoisopropylnaphthaline, die Fraktionen zwischen 166–180° (407 g) als Diisopropylnaphthaline, die zwischen 188–201° (146 g) als Triisopropylnaphthaline, aus den höchsten Fraktionen wurde ein festes Tetraisopropylnaphthalin erhalten.

Zur Identifizierung wurden die verschiedensten Oxydationsmittel benutzt, von denen aber nur 5%ige Salpetersäure zum Ziele führte³⁰. Die Kohlenwasserstoffe wurden mit einem Überschuß an Salpetersäure 110–130 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und dann heiß filtriert. Beim Erkalten fielen die entstandenen Säuren in gelblichen Flocken aus. Durch Eindampfen des Filtrates konnte noch ein weiterer Anteil gewonnen werden. Ausbeute 3–4%. Der schmierige Anteil, von dem in der Hitze abfiltriert worden war, wurde mit überhitztem Wasserdampf von geringen Mengen Öl befreit, der Rückstand in Lauge gelöst und mit Salzsäure die zuerst ausfallenden, dunkel gefärbten, nitrierten Säuren entfernt. Dann wurden die hellen, nicht nitrierten Säuren gefällt. Ausbeute 10–20%, Gesamtausbeute demnach höchstens 24%. Bei den höher siedenden Fraktionen noch wesentlich geringer.

Aus der ersten Fraktion des Kohlenwasserstoffgemisches vom Siedepunkt 144–149° (im Vakuum der Wasserstrahlpumpe) wurde bei der Oxydation ein Gemenge von α - und β -Naphthoesäure erhalten, das in bekannter Weise durch fraktionierte Kristallisation der Kalziumsalze getrennt wurde. Es wurden aus der Fraktion 144–147° 75% β -Naphthoesäure, aus der Fraktion 147 bis 149° 90% β -Naphthoesäure gewonnen. Von der α -Naphthoesäure dementsprechend 25% bzw. weniger als 10%. Zur Reingewinnung der Isopropylnaphthaline wurden sie in die α -Sulfosäuren verwandelt, indem je 10 g Kohlenwasserstoff mit 20 g 96%iger Schwefelsäure unter starkem Rühren eine halbe Stunde auf 40 bis 45° erwärmt wurde. Hierbei entstand ein weißer Kristallbrei, der durch Zufügen von etwas warmem Wasser gelöst wurde.

³⁰ Siehe auch Roux, Ann. chim. (6) 12, 1887, S. 315.

Beim Erkalten schieden sich die Sulfosäuren in farblosen Nadeln ab. Durch Waschen mit Benzol oder Äther wurde die 4-Isopropyl-naphthalin-1-sulfosäure extrahiert. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels verblieb sie in Form glänzender Blättchen.

Kaliumsalz.

0·5216 g Substanz gaben 0·1568 g K_2SO_4 .

$C_{13}H_{13}SO_4K$. Ber. K 13·5%.

Gef. K 13·5%.

Anilinsalz, durch Lösen von 2·35 g Sulfosäure in 1 g reinem Anilin und Versetzen mit 10 cm^3 Wasser erhalten, bildet silberglänzende Blättchen. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser Schmelzpunkt 190° unter Zersetzung.

4-Isopropyl-1-naphthol. 5 g Sulfosäure wurden mit 15 g Kaliumhydroxyd und $\frac{1}{2} cm^3$ Wasser bei 240—255° verschmolzen. Das entstandene Naphthol destillierte bei 304—309°. Nach dem Umkristallisieren aus Hexahydrotoluol bildet es lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 72°.

Bis-4-isopropyl-naphthalinindigo wurde durch Oxydation des Naphthols mit Eisenchlorid gewonnen. Die schwarzblaue Substanz löst sich in Chloroform mit rotvioletter Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt mit dunkelgrüner Farbe auf, die später in Dunkelrot übergeht³¹.

Bei der Diazotierung wurde ein gelbroter, alkaliunlöslicher Farbstoff erhalten. Diese Reaktionen stimmen mit der Annahme einer *p*-ständigen Alkylgruppe überein.

α -Isopropyl-naphthalin. Bei der Untersuchung über die Abspaltbarkeit der Sulfogruppen aus Naphthalinderivaten haben wir die Beobachtung gemacht, daß sowohl die α -, als auch die β -Naphthalinsulfosäure mit Natriumamalgam oder Aluminiumgriß in alkalischer Lösung gespalten werden können. Ebenso verhalten sich die alkylierten Naphthalin- α -sulfosäuren, während die β -Sulfosäuren unter diesen Umständen beständig sind. Es wurde daher aus der 4-Isopropyl-naphthalin-1-sulfosäure durch Kochen mit Natriumamalgam und Wasser der Kohlenwasserstoff abgeschieden. Das α -Isopropyl-naphthalin siedet im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 144—147°. Es bildet ein farbloses Öl.

0·2200 g Substanz gaben 0·7370 g CO_2 , 0·1700 g H_2O .

$C_{13}H_{14}$. Ber. C 91·7, H 8·3%.

Gef. C 91·6, H 8·7%.

β -Isopropyl-naphthalin³², farbloses Öl.

β -Isopropyl-naphthalin- α -sulfosäure. Nach dem wie oben beschriebenen Abtrennen ihres Isomeren erhalten

³¹ Alberti, Liebigs Ann. 450, 1926, S. 304.

³² Roux, l. c., nach Friedel-Crafts.

und aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 137°. Farblose Nadeln.

Kaliumsalz, perlmutterglänzende Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich.

0·3461 g Substanz gaben 0·1034 g K_2SO_4

0·2486 g " " 0·0752 g K_2SO_4 .

$C_{13}H_{13}SO_3K$. Ber. K 13·5%.

Gef. K 13·4, 13·6%.

Anilinsalz. Wie das Derivat der isomeren Säure dargestellt. Zu Rosetten vereinigte Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt 209—210° unter Zersetzung.

Sulfochlorid, 5 g Kaliumsalz wurden mit 5 g Phosphor-pentachlorid bis zum Schmelzen geschüttelt und nach halbstündigem Stehen auf dem Wasserbad in kaltes Wasser gegossen. Nadeln vom Schmelzpunkt 61° (aus Alkohol).

Sulfamid, 3 g Sulfochlorid wurden in überschüssigem wässrigem Ammoniak eine Stunde am Wasserbad erwärmt. Blättchen vom Schmelzpunkt 140° (aus Benzol).

0·3762 g Substanz gaben 18·1 cm^3 N ($t = 20^\circ$, $b = 754$ mm).

$C_{13}H_{13}SO_2NH_2$. Ber. N 5·6%.

Gef. N 5·6%.

2-Isopropyl-1-naphthol. Durch Verschmelzen des Kaliumsalzes bei 160° erhalten. Das Naphthol ging bei 30 mm Druck zwischen 207—209° über. Das hellgelbe, glasig erstarrte Destillat wurde durch Verreiben mit Hexahydrotoluol rasch kristallinisch. Blättchen vom Schmelzpunkt 65—66° (aus Ligroin). 40 g Kaliumsalz ergaben 14 g. An der Luft färbt sich das Naphthol rasch rotbraun. Eisenchlorid gibt Violettfärbung (Flocken, in Äther mit rotvioletter Farbe löslich).

0·0985 g Substanz gaben 0·3010 g CO_2 , 0·0681 g H_2O .

$C_{13}H_{14}O$. Ber. C 83·9, H 7·5%.

Gef. C 83·3, H 7·7%.

Benzoylderivat. Durch Lösen von 2 g Naphthol in 15 g Pyridin und Schütteln unter Kühlung mit 2 g Benzoylchlorid. Kleine Kristalle vom Schmelzpunkt 121° aus Ligroin, feine weiße Nadeln aus Alkohol.

0·2608 g Substanz gaben 0·7895 g CO_2 , 0·1312 g H_2O .

$C_{20}H_{17}O_2$. Ber. C 83·0, H 5·9%.

Gef. C 82·6, H 5·6%.

Bis-2-isopropyl-naphthalinlignon. Durch Oxydation in alkoholischer Lösung mit gesättigter Eisenchlorid-lösung. Dunkelroter Farbstoff, in Äther mit rotvioletter und in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich.

Durch Diazotierung des Naphthols wurde ein in Alkali lös-

licher, bordeauxroter Farbstoff erhalten, was nach Weißgeber und Kruber³³ für *o*-Substitution spricht.

2-Isopropyl-1-naphtholmethylether. Mit Dimethylsulfat erhalten. Siedepunkt 217—222° bei 50—55 mm. Der Äther wurde mit 5%iger Salpetersäure eine Woche lang unter Rückflußkühlung gekocht. Die von stickstoffhaltigen Verunreinigungen befreite Säure zeigte nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 186—187° der 1,2-Oxynaphthoesäure. Daneben wurde auch die Äthersäure vom Schmelzpunkt 127°³⁴ erhalten.

2-Isopropyl-naphthalin-1-karbonsäure. 10 g isopropyl-naphthalinsulfosaures Kalium wurden mit der gleichen Menge Zyankalium fein verrieben und in einem lebhaften Kohlendioxidstrom destilliert. Das Nitril ging als farblose Flüssigkeit über. Es erwies sich als sehr schwer verseifbar. Die nach 60stündigem Kochen mit 40%iger alkoholischer Lauge erhaltene Säure wurde, nach dem Entfernen des unverseiften Nitrils durch Ausschütteln mit Äther, mittels Salzsäure abgeschieden und in Äther aufgenommen. Farblose, harte Prismen vom Schmelzpunkt 146°.

1,6-Diisopropyl-naphthalin wurde aus den Fraktionen 164—176° (Vakuum der Wasserstrahlpumpe) durch Ausfrieren und fraktioniertes Destillieren erhalten. Seidenglänzende Blättchen aus Alkohol, Schmelzpunkt 52°.

0·2920 g Substanz gaben 0·9685 g CO₂, 0·2475 g H₂O.

C₁₆H₂₀. Ber. C 90·5, H 9·5%.

Gef. C 90·5, H 9·5%.

Über die Darstellung dieser Substanz aus einer Sulfosäure siehe weiter unten.

Bei der Oxydation von 30 g Kohlenwasserstoff mit 2050 cm³ 5%iger Salpetersäure wurden nach 144stündigem Kochen Karbonsäuren erhalten, die mit Methylalkohol und Schwefelsäure verestert wurden.

1,6-Naphthalindikarbonsäuredimethylester. Nach oftmaligem Umkristallisieren aus Äthylalkohol, Methylalkohol und Benzol erreichte der Ester den konstanten Schmelzpunkt 98—98·5°.

3·092 mg Substanz gaben 5·833 mg AgJ.

C₁₄H₁₂O₄. Ber. OCH₃ 25·4%.

Gef. OCH₃ 24·9%.

1- (oder 6-) Isopropyl-naphthalin-6- (oder 1-) karbonsäuremethylester wurde aus dem schmierigen Anteil von der Reinigung der Dikarbonsäure durch Veresterung erhalten. Siedepunkt 323—327°. Der Ester erstarrte erst nach wochenlangem Stehen in der Kälte. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet er große durchsichtige Kristalle.

³³ Ber. D. ch. G. 52, 1919, S. 350.

³⁴ Hübner, Monatsh. Chem. 15, 1894, S. 733, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 163, 1894, S. 735.

2·299 mg Substanz gaben 2·637 mg AgJ.

$C_{15}H_{15}O_2$. Ber. OCH_3 14·2%.
Gef. OCH_3 15·2%.

2,6- und 2,7-Diisopropyl-naphthalin wurden in der Fraktion 176—178° (Wasserstrahlpumpe) aufgefunden. 120 g dieser Fraktion wurden mit 8200 cm³ 5%iger Salpetersäure 150 Stunden unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Aus dem schmierigen, unlöslichen Anteil wurden 14 g und aus dem Filtrat 6 g Karbonsäuren erhalten. Die aus letzterem Anteil erhaltenen Methylester konnten durch fraktionierte Kristallisation in einen in Alkohol schwer löslichen Anteil, schöne Täfelchen vom Schmelzpunkt 187° (aus Benzol), und in einen leicht löslichen Anteil getrennt werden, der nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol und Benzol lange Nadeln vom Schmelzpunkt 128 bis 131° bildete. Im ersteren Falle handelte es sich offenbar um den 2,6-Naphthalindikarbonsäuredimethylester³⁵, im zweiten um den 2,7-Dikarbonsäuredimethylester³⁵. Letztere Substanz lieferte bei der Methoxylbestimmung annähernd die erwarteten Werte.

3·299 mg Substanz gaben 6·004 mg AgJ

3·206 mg „ „ 5·993 mg AgJ.

$C_{14}H_{12}O_4$. Ber. OCH_3 25·4%.
Gef. OCH_3 24·7, 24·7%.

Die Ester aus dem schmierigen Anteil der Karbonsäuren gingen zwischen 326—333° über. Beim Ausfrieren konnte wieder 2,6-Naphthalindikarbonsäuredimethylester gewonnen werden.

Bei der Veresterung der Säuren aus den Fraktionen 150 bis 174° (Wasserstrahlpumpe) wurde neben flüssigen Produkten auch ein fester Isopropylmonokarbonsäuremethylester isoliert, der nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol und Benzol perlmutterglänzende Blättchen mit blaugrüner Fluoreszenz vom Schmelzpunkt 73—74° bildete.

2·812 mg Substanz gaben 2·999 mg AgJ.

$C_{15}H_{16}O_2$. Ber. OCH_3 14·2%.
Gef. OCH_3 14·1%.

Bei der Veresterung der Säuren aus den Fraktionen von 170—188° wurden die bereits erwähnten Dimethylester vom Schmelzpunkt 128—131° und 187°, daneben aber auch flüssige Ester erhalten.

Triisopropyl-naphthalin. Bei der Oxydation der Fraktion 188—201° (Wasserstrahlpumpe) und Veresterung der gewonnenen Karbonsäuren wurden zwei feste Isopropyl-naphthalindikarbonsäuredimethylester gewonnen. Der in Alkohol schwer lösliche Ester bildete derbe Kristalle vom Schmelzpunkt 192°.

³⁵ Kauler und Thien, Ber. D. ch. G. 40, 1907, S. 3259.

2·320 mg Substanz gaben 3·841 mg AgJ

2·635 mg „ „ 4·08 mg AgJ.

$C_{17}H_{17}O_4$. Ber. OCH_3 21·7%.

Gef. OCH_3 21·8, 20·6%.

Der in Alkohol leichter lösliche Ester wurde in langen Prismen vom Schmelzpunkt 132—134° erhalten.

3·012 mg Substanz gaben 5·008 mg AgJ.

$C_{17}H_{18}O_4$. Ber. OCH_3 21·7%.

Gef. OCH_3 22·0%.

Die bei der Veresterung erhaltenen flüssigen Produkte wurden im Vakuum der Wasserstrahlpumpe fraktioniert destilliert und erwiesen sich als ein Gemisch von Diisopropyl-naphthalinkarbonsäuremethylestern. Siedepunkt 200—240°.

0·1345 g der Fraktion von 206—215° gaben 0·1095 g AgJ.

$C_{18}H_{22}O_3$. Ber. OCH_3 11·5%.

Gef. OCH_3 11·5%.

Aus diesem Gemisch ließ sich ein Ester isolieren, der konstant bei 206° (Vakuum der Wasserstrahlpumpe) überging.

0·0848 g Substanz gaben 0·075 g AgJ.

$C_{18}H_{22}O_2$. Ber. OCH_3 11·5%.

Gef. OCH_3 11·7%.

Durch Verseifen dieser Ester mit alkoholischer Lauge wurden Karbonsäuren gewonnen, die über 300° schmolzen und nach Abspaltung der Karboxylgruppe flüssigbleibende Diisopropyl-naphthaline ergaben.

Tetraisopropyl-naphthalin. Bei der Isopropylierung des Naphthalins wurde stets ein Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 127° erhalten, der unter den folgenden Versuchsbedingungen in größerer Menge entsteht.

300 g Naphthalin werden mit 600 g konzentrierter Schwefelsäure bei 80° sulfoniert und sodann bei 120° 300 g Isopropylalkohol innerhalb zehn Stunden unter Rühren zutropfen gelassen. Nach dem Abtrennen der Schwefelsäure wird das Reaktionsprodukt in der sechsfachen Menge Wasser gelöst. Nach einigen Tagen wird der in feinen Kristallen abgeschiedene Kohlenwasserstoff abfiltriert, getrocknet und aus Alkohol, dann aus Azeton umkristallisiert. Ausbeute an reinem Produkt 20 g.

0·2730 g Substanz gaben 0·8910 g CO_2 , 0·2635 g H_2O .

$C_{22}H_{32}$. Ber. C 89·0, H 10·8%.

Gef. C 89·1, H 10·9%.

Diisopropyl-naphthalindikarbonsäure. 20 g Tetraisopropyl-naphthalin wurden mit 150 cm^3 Salpetersäure ($d = 1·3$) und 1200 cm^3 Wasser nach Zusatz von einigen Kubikzentimetern Brom eine Woche unter Rückflußkühlung gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde in Sodalösung aufgenommen, harzige

Verunreinigungen durch Ausäthern entfernt, die Säuren mit Salzsäure abgeschieden, über die Kalksalze gereinigt und so schließlich eine schwach gelbliche Substanz gewonnen, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erst über 300° schmolz.

0·0758 g Substanz verbr. 4·3 cm³ n/10 NaOH ($f = 1$)
 0·1086 g „ gaben 0·2866 g CO₂, 0·0643 g H₂O.
 C₁₈H₂₀O₄. Mol.-Gew. Ber. 300.
 Gef. 301.
 Ber. C 72·0, H 6·7%.
 Gef. C 72·0, G 6·6%.

Nitroderivat, 5 g des Tetraisopropyl-naphthalins wurden mit 20 cm³ Salpetersäure ($d = 1·3$) und 20 cm³ konzentrierter Schwefelsäure bei 40° digeriert. Kleine, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 201° (aus Eisessig).

0·2770 g Substanz gaben N 10·7 cm³ ($t = 21^{\circ}$, $b = 750$ mm).
 C₂₂H₃₁O₂N. Ber. N 4·1%.
 Gef. N 4·4%.

Aus den bei der Gewinnung des Tetraisopropyl-naphthalins verbleibenden alkylierten Sulfosäuren konnten gut kristallisierte Natrium- und Kupfersalze dargestellt werden, die sich als Derivate von Tri- und Tetraisopropyl-naphthalin- β -sulfosäure erwiesen. Zu deren Trennung wurde daher die Alkylierung von β -Naphthalinsulfosäure studiert.

1,6-Diisopropyl-naphthalin-3- (oder 7-) sulfosäure. Je 100 g reine β -Naphthalinsulfosäure wurden auf 120° erhitzt und unter Rühren ein Gemisch von 180 g Isopropylalkohol und 130 g konzentrierter Schwefelsäure innerhalb zwölf Stunden zutropfen gelassen. Nach dem Lösen der Reaktionsprodukte in der sechsfachen Menge Wasser wurde mit Kalilauge (1:3) neutralisiert. Nach längerem Stehen wurden die abgeschiedenen Kristalle durch Filtration gewonnen, von anhaftendem Tetraisopropyl-naphthalin durch Wasserdampfdestillation getrennt und mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Flache Nadeln oder Blättchen. Die Ausbeute an reinem Kaliumsalz betrug 17% des Alkylierungsgemisches.

0·2008 g Substanz verloren bei 110° 0·0098 g H₂O
 0·2635 g „ gaben 0·0645 g K₂SO₄.
 C₁₆H₁₆SO₃K·H₂O. Ber. H₂O 5·2%.
 Gef. H₂O 4·9%.
 Ber. K 11·3%.
 Gef. K 11·2%.

Durch Erwärmen des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure (3:1) wurde die freie Sulfosäure abgeschieden und aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert. Sie läßt sich auch durch heißes Benzol reinigen. Ihre Salze sind in kaltem Wasser schwer löslich. Dargestellt wurden das Ammonium-, Natrium-, Kalium-,

Barium-, Kalzium-, Magnesium-, Eisen-, Anilin- und *o*-Toluidinsalz. Das letztere wurde, aus Wasser fraktioniert, kristallisiert. Alle Fraktionen erwiesen sich als einheitlich. Lange, farblose Nadeln, Schmelzpunkt 215—216°.

0·4647 g Substanz verbr. 10·9 cm³ n/10 NaOH, ($f = 1·1497$)²⁶.

C₁₆H₁₉SO₃·C₇H₇NH₂. Mol.-Gew. Ber. 399.

Gef. 400.

Sulfoc hlorid, Schmelzpunkt 71° (aus Methylalkohol).

0·3462 g Substanz gaben 0·1543 g AgCl.

C₁₆H₁₉SO₂Cl. Ber. Cl 11·4%.

Gef. Cl 11·0%.

Sulfamid. Kleine Kristalle vom Schmelzpunkt 179—180° (aus Benzol).

0·2904 g Substanz gaben 12·4 cm³ N ($t = 20^{\circ}$, $b = 754$ mm).

C₁₆H₁₉SO₂NH₂. Ber. N 4·8%.

Gef. N 4·9%.

Hydrazid. Glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 130 bis 132° unter Zersetzung.

Methyl ester, Schmelzpunkt 77° (aus Ligroin).

0·1972 g Substanz gaben 0·1528 g BaSO₄.

C₁₆H₁₉SO₃CH₃. Ber. S 10·4%.

Gef. S 10·6%.

1,6-Diisopropyl- β -naphthol. Durch Kalischmelze bei 310—320° erhalten. Siedepunkt im Vakuum der Wasserstrahlpumpe 224—230°. Die zunächst glasig erstarrte Masse wurde durch Verreiben mit Hexahydrotoluol kristallinisch. In den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Schmelzpunkt 90°. Eisenchlorid gab keine Färbung.

Methyläther. Große, rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 59° (aus Methylalkohol).

0·2018 g Substanz gaben 0·6208 g CO₂, 0·1640 g H₂O.

C₁₇H₂₃O. Ber. C 84·3, H 9·1%.

Gef. C 83·9, H 9·1%.

Es stellte sich heraus, daß hier sowie in einzelnen anderen Fällen in der Naphthalinreihe, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure ein Teil der Alkylgruppe abgespalten wird. Dies wurde dadurch nachgewiesen, daß das bei der Methoxylbestimmung erhaltene Jodsilber-Silbernitratdoppelsalz abfiltriert und aus dem Filtrat nach dem Entfernen des Silbers mit Salzsäure nach der Methode von Deniges³⁷ mit Mercurisulfatlösung längere Zeit gekocht wurde. Es schied sich der für Isopropylalkohol charakteristische, schwarzbaune Niederschlag ab. Daher lieferten Meth-

²⁶ Forster und Keyworth, Journ. Indian Chem. Soc. 43, 1924, S. 165.

³⁷ Compt. rend. 126, 1898, S. 1043 und 1277.

oxylbestimmungen, ebenso wie beim Sulfosäuremethylester, zu hohe und schwankende Werte.

Benzoylderivat. Dargestellt in Pyridinlösung unter Kühlung. Kleine, rhombische Täfelchen vom Schmelzpunkt 99° (aus Ligroin).

0·1628 g Substanz gaben 0·4931 g CO₂, 0·1046 g H₂O.

C₂₃H₂₄O₂. Ber. C 83·1, H 7·2%.

Gef. C 82·6, H 7·2%.

1,6-Diisopropyl-naphthalin. Die Abspaltung der Sulfogruppe gelang durch Destillation des Kaliumsalzes mit Phosphorsäure und überhitztem Wasserdampf (300°). Ausbeute 50%. Die Substanz erwies sich mit dem schon weiter oben beschriebenen 1,6-Diisopropyl-naphthalin identisch. Schmelzpunkt 52°.

0·2662 g Substanz gaben 0·8830 g CO₂, 0·2144 g H₂O.

C₁₆H₂₀. Ber. C 90·6, H 9·4%.

Gef. C 90·5, H 9·0%.

Die Oxydation ergab die erwartete 1,6-Naphthalindikarbonsäure, die über das Kalksalz gereinigt wurde.

0·1329 g Substanz verbr. 10·5 cm³ n/10 NaOH, (*f* = 1.611).

C₁₂H₈O₄. Mol.-Gew. Ber. 216.

Gef. 218.

Dimethylester. Schmelzpunkt 98°.

Das bei der Kondensation neben 1,6-Diisopropyl-β-sulfosäure entstandene Gemisch von alkylierten Sulfosäuren wurde, nachdem keine weiteren kristallisierbaren Salze daraus erhalten werden konnten, nach Abspaltung der Sulfogruppe und Gewinnung der Kohlenwasserstoffe durch Vakuumdestillation oxydiert. Die erhaltenen Säuren wurden verestert und dabei Isopropyl-naphthalinmonokarbonsäuremethylester vom Schmelzpunkt 73° und 2,6-Naphthalindikarbonsäuredimethylester vom Schmelzpunkt 187—188° gewonnen.

Diisopropyl-naphthalin-α-sulfosäure. 10 Gewichtsteile Naphthalin wurden mit 40 Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure bei 40° sulfuriert, weitere 20 Gewichtsteile Schwefelsäure hinzugefügt und 11 Teile Isopropylalkohol bei 40—45° unter sehr gutem Rühren zutropfen gelassen. Die obere Schichte wurde in der drei- bis vierfachen Menge Wasser aufgenommen, wobei sich eine größere Menge fester Substanzen abschied. Durch Wasserdampfdestillation wurde Tetraisopropyl-naphthalin abgetrennt und mit Kalilauge neutralisiert.

Das Kaliumsalz, aus Wasser und dann aus Alkohol umkristallisiert, bildet kleine, harte Kristalle.

0·3613 g Substanz gaben 0·0809 g K₂SO₄.

C₁₆H₁₉SO₃K. Ber. K 11·7%.

Gef. K 11·6%.

Zur Gewinnung der freien Sulfosäure wurde in heißer $n/3$ -Schwefelsäure gelöst. Beim Erkalten kristallisiert die Sulfosäure in seidenglänzenden Schuppen aus. In kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich. In Alkohol oder Azeton sehr leicht, in Benzol oder Äther schwerer löslich.

o-Toluidinsalz. Schmelzpunkt 214°.

0·154 g Substanz verbr. 3·83 cm³ $n/10$ Lauge.
 $C_{16}H_{19}SO_3 \cdot C_7H_7NH_2$ Mol.-Gew. Ber. 399.
 Gef. 404.

Sulfochlorid. Schmelzpunkt 119° (aus Alkohol).

0·2900 g Substanz gaben 0·1290 g AgCl.
 $C_{16}H_{19}SO_2Cl$. Ber. Cl 11·4%.
 Gef. Cl 11·0%.

Sulfamid. Schmelzpunkt 151° (aus Benzol).

0·3080 g Substanz gaben 12·95 cm³ N ($t = 21^\circ$, $b = 754$ mm).
 $C_{16}H_{19}SO_2NH_2$. Ber. N 4·8%.
 Gef. N 4·8%.

Diisopropylnaphthalin. Aus dem Kaliumsalz der Sulfosäure mit Phosphorsäure und überhitztem Wasserdampf erhalten. Siedepunkt 317—319°, Schmelzpunkt 38° (aus Alkohol).

0·1996 g Substanz gaben 0·6608 g CO₂, 0·1727 g H₂O.
 $C_{16}H_{20}$. Ber. C 90·5, H 9·5%.
 Gef. C 90·3, H 9·7%.

Wenn dieses Diisopropylnaphthalin wieder in α -Stellung sulfoniert wird, so tritt bemerkenswerterweise die Sulfogruppe in eine andere Stellung ein. Es werden also bei der Alkylierung der Naphthalin- α -sulfosäure einerseits und bei der Sulfonierung des alkylierten Naphthalins andererseits zwei verschiedene Substanzen erhalten. Die aus Diisopropylnaphthalin erhaltene α -Sulfosäure bildet kleine Blättchen. Aus dem in kaltem Wasser schwer löslichen, in Blättchen kristallisierenden Kaliumsalz wurde ein Sulfochlorid vom Schmelzpunkt 127° (aus Alkohol) erhalten. Letzteres gab, mit dem Sulfochlorid vom Schmelzpunkt 119° (s. oben) gemischt, starke Schmelzpunktsdepression (auf etwa 105°).

Isobutylalkohol.

Bei der Alkylierung von Naphthalin mit Isobutylalkohol in Gegenwart 80%iger Schwefelsäure bei 70° wurden zwischen 250—300° siedende Öle erhalten. Aus den höchsten Fraktionen konnte tertiäres Dibutylnaphthalin erhalten werden. Dieses war das Hauptreaktionsprodukt, wenn die Alkylierung bei 80—100° vorgenommen wurde. Nach dem Entfernen des unver-

änderten Naphthalins mit Eisessig und Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure zeigte die Substanz den Schmelzpunkt 142°.

0·2222 g Substanz gaben 0·7304 g CO₂, 0·1900 g H₂O.

C₁₆H₂₄. Ber. C 89·9, H 10·1%.

Gef. C 89·7, H 10·0%.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.
