

Mittheilungen.

192. Oscar Jacobsen: Ueber das Pentamethylbenzol und sein Verhalten gegen Schwefelsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]
(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich früher mittheilte, wird das Durol durch concentrirte Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in Hexamethylbenzol, Prehnitol und Pseudocumol übergeführt¹⁾. Schon vor dem Studium dieser Reaction hatte ich eine ähnliche bei dem Pentamethylbenzol beobachtet. Letzteres lieferte bei der Behandlung mit Schwefelsäure einen bei ungefähr 165° schmelzenden Kohlenwasserstoff, den ich für ein Anthracenderivat zu halten geneigt war, und die Sulfonsäure eines flüssigen Tetramethylbenzols, welches ich nach dem Schmelzpunkt seines Dibromderivats (209°) für Isodurol hielt.

Für die eingehende Untersuchung dieser Producte waren indess sehr viel grössere Mengen reinen Pentamethylbenzols erforderlich, als sie mir damals zu Gebote standen.

Ich habe jetzt das folgende Verfahren benutzt, um den Kohlenwasserstoff in genügender Menge und vollständig rein darzustellen:

Auf Trimethylbenzole (theils reines Mesitylen oder reines Pseudocumol, in anderen Fällen das aus beiden bestehende, von Paraffinen befreite »Theercumol«) liess ich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in gewöhnlicher Weise bei 100—110° Methylchlorid einwirken, bis ein erheblicher Bruchtheil der Kohlenwasserstoffe erst oberhalb 220° siedete. Dieser Antheil wurde dann anhaltend stark abgekühlt, das erstarrte Product ausgepresst und wiederholt fractionirt. Das zwischen 220 und 235° übergegangene Rohmaterial wurde in heissem, starkem Alkohol gelöst.

Beim Erkalten krystallisirte Hexamethylbenzol mit wenig Pentamethylbenzol. Aus der kalten alkoholischen Mutterlange schied sich auf allmählichen Zusatz von Wasser die Hauptmenge des Pentamethylbenzols ab.

Das letztere wurde auf porösen Thonplatten getrocknet, wieder destillirt und wiederholt derselben Behandlung mit Alkohol und Wasser unterworfen.

Auf diese Weise gelingt es ziemlich leicht, das Hexamethylbenzol bis auf einen äusserst geringen Rest zu entfernen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1209.

Dagegen haften dem Pentamethylbenzol sehr hartnäckig kleine Mengen von Durol und vielleicht von Isodurolo an, welche den Siedepunkt nur wenig, aber den Schmelzpunkt in sehr erheblichem Grade beeinflussen. Die verschiedenen Antheile des soweit gereinigten Pentamethylbenzols destillirten fast vollständig zwischen 226 und 230°, aber es war auf dem angegebenen Wege nicht möglich, ihre Hauptmenge auf einen auch nur angenähert constanten Schmelzpunkt zu bringen. Innerhalb der Grenzen von etwa 46 und 54° schien bald diese, bald jene Temperatur für den Schmelzpunkt des reinen Pentamethylbenzols gelten zu müssen, bis weiteres fractionirtes Krystallisiren der einzelnen Antheile immer wieder erkennen liess, dass noch kein einziger derselben vollständig rein war.

Das nahezu reine Pentamethylbenzol wurde daher schliesslich in zwei gut krystallisirende und sehr leicht zu reinigende Derivate, nämlich theils in das Sulfon, theils in das Sulfamid übergeführt und aus diesen durch Erhitzen mit Salzsäure in völlig reinem Zustande wieder abgespalten.

Das folgende Verfahren wurde als zweckmässig befunden:

Man trägt das gepulverte Pentamethylbenzol allmählich in kalt gehaltenes Schwefelsäurechlorhydrin ein, bis sich die Lösung stark verdickt (1 Theil des Kohlenwasserstoffs auf etwa 2.5 Theile Schwefelsäurechlorhydrin).

Unter sehr schwacher Selbsterwärmung und nur mässiger Salzsäureentwicklung entsteht dabei eine klare, gelbbraune, dickliche Flüssigkeit. Diese wird in flachen Schalen der feuchten Luft ausgesetzt, so dass sich das überschüssige Chlorhydrin möglichst zersetzt und die ganze Masse zu einem steifen, krystallinischen Brei gesteht. Man verdünnt diesen Brei durch Zusatz von Eisstückchen, bis er sich von der Pumpe aussaugen lässt. Die ablaufende Flüssigkeit enthält fast nur Schwefelsäure und kann beseitigt werden. Der mit etwas Eiswasser gewaschene Rückstand wird auf poröse Thonplatten gestrichen und die trocken gewordene, fast farblose Masse (Sulfon und Sulfchlorid) mit überschüssiger concentrirter weingeistiger Natronlauge digerirt, bis sich keine Einwirkung mehr zeigt.

Die erkaltete breiförmige Masse versetzt man mit etwas Wasser und saugt die weingeistige Flüssigkeit ab. (Sie enthält nur eine geringe Menge des Sulfons.)

Der feste Rückstand ist jetzt ein Gemenge des Sulfons mit pentamethylbenzolsulfonsaurem Natrium.

Letzteres ist namentlich bei Gegenwart von Natronlauge schwer löslich. Man bringt es durch viel heisses Wasser grösstentheils in Lösung und reinigt es durch Lösen in sehr verdünnter Salzsäure, Fällen durch Natronlauge und Umkrystallisiren aus Wasser. In seinen letzten Mutterlauge bleibt eine Spur von durolsulfonsaurem Salz.

Das Sulfon des Pentamethylbenzols wird aus dem von Wasser nicht gelösten Theil des obigen Gemenges durch heissen Alkohol ausgezogen, wobei der Rest des sulfonsauren Natriumsalzes fast rein zurückbleibt.

Das alkoholische Filtrat wird auf ein kleines Volumen verdunstet, das Ausgeschiedene ausgezogen, auf Thonplatten ausgedrückt und aus wenig warmem Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Sulfon ist noch stark gelb gefärbt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Petroleumäther oder besser aus grossen Mengen sehr verdünnten Weingeistes lässt es sich leicht vollständig reinigen.

Theils aus diesem Sulfon, theils aus dem reinen Sulfamid, welches aus dem pentamethylbenzolsulfonsauren Natrium auf die gewöhnliche Weise dargestellt war, wurde durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° der völlig reine Kohlenwasserstoff gewonnen, dessen Verhalten gegen Schwefelsäure untersucht werden sollte.

Zunächst möge hier das reine Pentamethylbenzol mit den schon genannten und einigen anderen Derivaten kurz beschrieben werden.

Pentamethylbenzol, $C_6H(CH_3)_5$. Den bisherigen Angaben¹⁾ ziemlich genau entsprechend schmilzt das reine Pentamethylbenzol bei 51.5° und siedet bei 231° ²⁾.

Es erstarrt zu einer sehr harten, grossblättrig krystallinischen, durchscheinenden Masse. Von starkem Alkohol wird es in der Hitze äusserst leicht und selbst in der Kälte sehr reichlich gelöst. Aus warmem Weingeist krystallisirt es in grossen, flachen Prismen.

Seine Pikrinsäureverbindung krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Prismen, die bei 131° schmelzen.

Brom-Pentamethylbenzol, $C_6Br(CH_3)_5$. Der Kohlenwasserstoff wurde, in Eisessig gelöst, unter Zusatz von etwas Jod bromirt, das mit Natronlauge gewaschene Product durch Umkrystallisiren aus Eisessig und schliesslich aus Alkohol gereinigt.

Aus beiden Lösungsmitteln scheidet es sich beim Erkalten in perlmutterglänzenden, stumpf rhombischen oder sechseckigen Blättchen ab. In Alkohol ist es in der Kälte schwer und auch bei Siedhitze nur mässig leicht, in Aether sehr leicht löslich.

Siedender Eisessig löst es sehr reichlich, und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei jener Blättchen.

¹⁾ Friedel und Crafts, Compt. rend. 91, p. 257. — Ann. chim. phys. (6) 1, p. 472. — Hofmann, Diese Berichte XVIII, 1825.

²⁾ Wie bei allen folgenden Siedepunktbestimmungen, Quecksilbersäule ganz im Dampf. B = 758—760 mm.

Die Verbindung schmilzt bei 163° und siedet bei $292^{\circ 1)$, sublimirt aber schon weit unterhalb des Siedepunktes in langen, flachen Nadeln.

Sehr leicht erhält man das Bromderivat auch durch Zusatz von Bromwasser zu einer warmen, verdünnten, mit Salzsäure versetzten Lösung von pentamethylbenzolsulfonsaurem Natrium, wobei es sich direct rein abscheidet.

Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird das Brom-Pentamethylbenzol nur äusserst langsam unter Bräunung und Entwicklung von schwefliger Säure angegriffen; eine Sulfonsäure entsteht dabei nicht.

Salze der Pentamethylbenzolsulfonsäure.

Natriumsalz, $C_6(CH_3)_5 \cdot SO_3 Na$. In kaltem Wasser ziemlich schwer und selbst in heissem nur mässig leicht löslich. Fast unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge. Es krystallisirt aus neutraler wässriger Lösung in kleinen, harten, zu Krusten vereinigten Tafeln, aus heisser, verdünnter Natronlauge in dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen. Das Salz ist wasserfrei.

Das Kaliumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in ziemlich grossen, perlmutterglänzenden Blättern von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen, wie das vorige Salz.

Baryumsalz, $[C_6(CH_3)_5 \cdot SO_3]_2 Ba$. Durch Fällung des Natriumsalzes mit essigsäurem Baryum aus heisser, verdünnter Lösung in kleinen Blättchen zu erhalten, die selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich sind. Nahe über 130° zersetzt sich das Salz unter Schwärzung und Entweichen von Pentamethylbenzol.

Calciumsalz, $[C_6(CH_3)_5 \cdot SO_3]_2 Ca$. Wird durch Chlorcalcium aus der heissen Lösung des Natriumsalzes in grossen, perlmutterglänzenden Blättern ausgeschieden. Auch dieses Salz ist wasserfrei. Es zersetzt sich schon unter 130° .

Silbersalz, $C_6(CH_3)_5 \cdot SO_3 Ag$. Aus kleinen, glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Die Lösung wird nicht beim Kochen, wohl aber am Licht langsam zersetzt. Wasserfrei.

Kupfersalz, $[C_6(CH_3)_5 \cdot SO_3]_2 Cu$. Schwer lösliche, dünne, meistens sechseckige, grünlich weisse Täfelchen. Wasserfrei. Das Salz zersetzt sich bei etwa 115° .

Das Pentamethylbenzolsulfochlorid, $C_6(CH_3)_5 \cdot SO_2 Cl$, ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Die lauwarm gesättigte alkoholische Lösung erstarrt bei schnellem Abkühlen zu einem aus Blättchen

¹⁾ (Dibenzyl siedete an demselben Thermometer bei 284°) — Friedel und Crafts fanden 160.5° und $288-290^{\circ}$. Ann. chim. phys. (6) 1, p. 473.

bestehenden Krystallbrei. Aus Aether krystallisirt das Chlorid in sehr grossen, wohlausgebildeten, flachen Prismen. Schmelzpunkt: 82° .

Sulfamid, $C_6(CH_3)_5SO_2 \cdot NH_2$. Sehr leicht löslich in heissem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in grossen, glasglänzenden, flachen Prismen. Schmelzpunkt: 186° .

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Sulfamid eine bei ungefähr 265° schmelzende Sulfaminsäure.

Das Sulfon, $C_6(CH_3)_5 \cdot SO_2 \cdot C_6(CH_3)_5$, krystallisirt aus warmem Petroleumäther oder verdünntem Weingeist in sehr langen, feinen, farblosen Nadeln. In Alkohol ist es sehr leicht löslich. Auch von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst und daraus durch Wasser unverändert wieder gefällt. Schmelzpunkt: $98,5^{\circ}$. Die Verbindung ist nicht unzersetzt destillirbar, sondern liefert bei der Destillation Pentamethylbenzol. Durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 170° wird aus dem Sulfon, wie aus dem Sulfamid reines Pentamethylbenzol abgespalten.

Vergeblich habe ich versucht, das Phenol des Pentamethylbenzols, welches übrigens schon von Hofmann ¹⁾ aus dem entsprechenden Anilin dargestellt wurde, aus der Sulfonsäure zu gewinnen. Die Salze der letzteren geben in der Kalischmelze nicht das Phenol, sondern als Oxydationsproducte desselben verschiedene Phenolsäuren. Der Grund ist augenscheinlich der, dass die Kaliumverbindung des Phenols bei der für die Operation zulässigen Temperatur nicht schmilzt, sondern in der Kalischmelze suspendirt bleibt und deshalb schnell oxydirt wird.

Ebensowenig ist mir bisher eine einfache Nitrirung des Pentamethylbenzols gelungen.

Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Pentamethylbenzol.

Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird das Pentamethylbenzol in ähnlicher Weise und unter ähnlichen Erscheinungen wie das Durol, aber noch leichter als dieses zersetzt.

Pentamethylbenzolsulfonsäure lässt sich auf diesem Wege überhaupt nicht gewinnen.

Andrerseits wird aus fertiger Pentamethylbenzolsulfonsäure durch concentrirte Schwefelsäure, ganz wie aus der Durolsulfonsäure, zunächst der Kohlenwasserstoff frei gemacht. Vertheilt man z. B. fein gepulvertes pentamethylbenzolsulfonsaures Natrium in Petroleumäther und schüttelt bis zur Lösung des Natriumsalzes mit Schwefelsäure, welche zur Verzögerung der weitergehenden Einwirkung zweckmässig

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1826.

auf das spec. Gewicht 1.82 gebracht wurde, so hinterlässt der Petroleumäther beim Verdunsten reines Pentamethylbenzol.

Wenn gepulvertes Pentamethylbenzol mit der drei- bis vierfachen Menge gewöhnlicher Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen wird, so färbt sich die Flüssigkeit schon in den ersten Stunden rothgelb und zeigt deutlichen Geruch nach schwefliger Säure. Nach 36 bis 48 Stunden ist eine dunkel rothbraune, flockig getrübe, stark nach schwefliger Säure riechende Flüssigkeit entstanden. Versetzt man diese vorsichtig mit einigen Eisstückchen, so entsteht ein hellbrauner, krystallinischer Brei, der aus einem festen Kohlenwasserstoff und einer in verdünnter Schwefelsäure schwer löslichen Sulfonsäure besteht.

Nach dem Absaugen der Schwefelsäure giebt die auf porösem Thon getrocknete Masse an Wasser die fast reine Sulfonsäure ab, während der feste Kohlenwasserstoff in noch gefärbtem Zustande zurückbleibt.

Die Sulfonsäure liefert ein schwer lösliches Baryumsalz. Ihr Amid krystallisirt in kleinen, glasglänzenden Prismen, die bei 187° schmelzen. Der daraus abgespaltene Kohlenwasserstoff destillirt vollständig zwischen 202 und 204° und erstarrt in Kältemischung. Er liefert mit überschüssigem Brom ein bei 209 bis 210° schmelzendes Substitutionsproduct, mit Salpeterschwefelsäure ein bei 178° schmelzendes Nitroderivat. Der Kohlenwasserstoff ist also reines Prehnitol.

Der noch gefärbte feste Kohlenwasserstoff, welcher neben der Prehnitolsulfonsäure aus Pentamethylbenzol und Schwefelsäure entsteht, und den ich nach einem früheren Vorversuch für ein Anthracenderivat hielt, ist wesentlich nur Hexamethylbenzol. Die geringen (kohlenstoffreicheren) Verunreinigungen, die ihm zunächst anhaften, liefern über 250° stark gefärbte Destillationsproducte, welche den Anschein hervorrufen, als ob der Kohlenwasserstoff ohne Druckverminderung nicht unzersetzt destillirbar wäre. Vollständig rein erhält man den Kohlenwasserstoff sehr leicht, indem man ihn zunächst im Vacuum destillirt. So gereinigt ist er dann auch unter gewöhnlichem Luftdruck ohne die geringste Zersetzung destillirbar.

Die Analyse des einmal aus Alkohol krystallisirten Körpers ergab 88.90 pCt. Kohlenstoff und 11.37 pCt. Wasserstoff (statt 88.88 und 11.12 pCt.).

Die genaue Vergleichung des Kohlenwasserstoffs mit direct gewonnenem Hexamethylbenzol liess über die Identität keinen Zweifel. Die für die Vergleichung herangezogenen Eigenschaften des Hexamethylbenzols stelle ich hier zusammen:

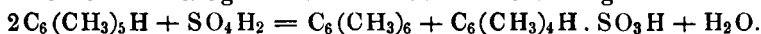
Das Hexamethylbenzol löst sich bei 0° in ungefähr 500 Theilen 95procentigen Alkohols. In der Hitze ist es viel leichter löslich und krystallisirt beim Erkalten in kleinen, dünnen, rhombischen Blättern.

Es schmilzt bei 166° und siedet ohne Zersetzung bei 265°¹⁾, sublimirt aber schon weit unterhalb dieser Temperatur in zarten, irisirenden Blättchen. Benzol löst das Hexamethylbenzol namentlich in der Wärme sehr leicht. Aus dieser Lösung krystallisirt letzteres in derben, spitz rhombischen Tafeln oder in oft fingerlangen flachen Prismen.

Mit Pikrinsäure giebt es keine Verbindung; aus den gemischten, heiss gesättigten alkoholischen Lösungen der beiden Körper krystallisirt beim Erkalten reines Hexamethylbenzol.

Wie die hier mitgetheilten Untersuchungen ergeben, entstehen bei der Einwirkung kalter, concentrirter Schwefelsäure auf Pentamethylbenzol wesentlich nur Hexamethylbenzol und Prehnitol, resp. die Sulfonsäure des letzteren. Die färbenden, kohlenstoffreicheren, in Alkohol fast unlöslichen Verunreinigungen, welche dem so erhaltenen Hexamethylbenzol zunächst anhaften, sind augenscheinlich identisch mit denjenigen Substanzen, welche sich auch bei der längeren Behandlung von fertigem Hexamethylbenzol mit concentrirter Schwefelsäure, und zwar ebenfalls unter Auftreten von schwefliger Säure, bilden.

Jene Einwirkung verläuft also nach der Gleichung:



Ein Versuch, bei welchem das Prehnitol in Form des schwer löslichen sulfonsauren Baryumsalzes und das Hexamethylbenzol im ungereinigten Zustande gewogen wurde, liess erkennen, dass die Reaction angenähert quantitativ verläuft.

Die hier gewonnenen Werthe lassen sich nun auch für die Deutung der Vorgänge verwerthen, welche ich bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Durol beobachtete.

Während aus dem Pentamethylbenzol nur Hexamethylbenzol und Prehnitol entstehen, wird aus dem Durol ausser diesen beiden Kohlenwasserstoffen noch Pseudocumol gebildet. Es liegt nahe, bei der Umsetzung des Durols das Hexamethylbenzol und das Prehnitol nunmehr als secundäre Producte zu betrachten, nämlich anzunehmen, dass aus dem Durol zunächst Pseudocumol und Pentamethylbenzol entstehen, welches letzteres dann sofort weiter in Hexamethylbenzol und Prehnitol übergeführt werden muss.

In der ersten Phase ist dann die Umsetzung des Durols derjenigen des Pentamethylbenzols völlig analog; in beiden Fällen nämlich führt die Einwirkung der Schwefelsäure zunächst zur Bildung des nächst höher methylirten und eines nächst niedriger methylirten Kohlenwasserstoffes.

¹⁾ Reiner Benzoësäure-Amylester siedete an demselben Thermometer unter gleichen Bedingungen bei 262°. — Friedel u. Crafts fanden den Schmelzpunkt = 164°, den Siedepunkt (am Luftthermometer) = 263°. *Annal. chim. phys.* (6) 1, p. 467.