

**587. Oskar Jacobsen: Ueber die Zersetzung des Monobromdurols durch Schwefelsäure.**

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Sell.)

Wie ich früher mittheilte<sup>1)</sup>, werden Pentamethylbenzol und Durol durch concentrirte Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in die nächst niedriger und die nächst höher methyilirten Benzole übergeführt, nämlich das Pentamethylbenzol in Prehnitol und Hexamethylbenzol, das Durol zunächst in Pentamethylbenzol und Pseudocumol.

Die Beobachtung dieser auffälligen Reaction lud zur Entscheidung der Frage ein, in welcher Weise eine derartige Uebertragung [der Methylgruppen von der Zahl und Stellung der letzteren abhängt, und ferner, welche andere Substituenten von Benzolwasserstoffatomen etwa in ähnlicher Weise wie die Methylgruppen übertragen werden können.

Ueber eine auf den zweiten Theil dieser Frage bezügliche Untersuchung kann ich schon jetzt Mittheilung machen. Gegenstand dieser Untersuchung war die Einwirkung der Schwefelsäure auf Monobrom- und Dibromdurol.

Die beiden Bromverbindungen wurden durch Eintröpfeln von Brom in die mit etwas Jod versetzte Eisessiglösung von reinem Durol und Fällen mit Wasser dargestellt. Wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol und aus Aether sowie fractionirtes Destilliren dienten zu ihrer vollständigen Reinigung.

Das Monobromdurol entspricht der von Gissmann<sup>2)</sup> gegebenen Beschreibung. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, äusserst leicht in Aether und Benzol. Aus warmem Weingeist krystallisirt es in grossen, dünnen, rhombischen Blättern, die bei 61° schmelzen. Es ist nicht nur mit Wasserdämpfen flüchtig, sondern auch für sich ohne Zersetzung destillirbar. Sein Siedepunkt liegt bei 262—263°. <sup>3)</sup>

Von den letzten Spuren gleichzeitig entstandenen Dibromdurols lässt sich das Monobromderivat am besten durch Destillation und wiederholtes Krystallisiren aus warmem Aether befreien.

Das Dibromdurol ist in kaltem Alkohol fast garnicht und selbst in siedendem nur sehr wenig löslich. Aether löst es viel reichlicher, aber immerhin bei Weitem nicht so leicht, wie das Monobromdurol. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in sehr langen, feinen Nadeln,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1210, XX, 896.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 210.

<sup>3)</sup> An demselben Thermometer zeigte Benzoëssäure-Amylester genau denselben Siedepunkt. Quecksilberfaden überall ganz im Dampf.

die bei 202° schmelzen.<sup>1)</sup> Bei 317° siedet es und destillirt ohne die geringste Zersetzung.

Das Dibromdurol erwies sich gegen Schwefelsäure in ähnlichem Grade widerstandsfähig, wie das Brompentamethylbenzol und das Hexamethylbenzol. Lässt man es in gepulvertem Zustande bei Zimmertemperatur mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung, so nimmt die letztere äusserst langsam eine bräunliche Färbung an, wobei Spuren von schwefliger Säure auftreten, aber selbst nach 7 bis 8 Monaten ist nahezu die ganze Menge des Dibromdurols unverändert, und Sulfonsäuren lassen sich durchaus nicht nachweisen.

Dagegen zeigt das Monobromdurol in Berührung mit kalter, concentrirter Schwefelsäure sehr bald ähnliche Erscheinungen, wie das Durol und das Pentamethylbenzol. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst röthlich und im Verlauf einiger Tage dunkelbraun, wobei sehr merkliche Mengen von schwefliger Säure entstehen.

Für die Untersuchung der Reactionsproducte liess ich fein gepulvertes Monobromdurol mit der achtfachen Menge gewöhnlicher Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln 10—12 Tage lang in Zimmertemperatur stehen. Die braune, dickliche, flockig getrübbte Flüssigkeit wurde vorsichtig mit Eisstückchen und dann mit viel Wasser versetzt.

Nach dem Abfiltriren der sauren Flüssigkeit blieb ein hellgrau gefärbter Rückstand, der durch Aufnehmen in Aether von äusserst geringen Mengen einer amorphen, schwarzbraunen Substanz befreit werden konnte. Dieser in Wasser unlösliche Rückstand bestand zum weitaus grössten Theil aus Dibromdurol, welches durch die oben erwähnten Operationen leicht von dem unangegriffen gebliebenen Theil des Monobromdurols (fast  $\frac{1}{6}$  der angewandten Menge) befreit und zum grössten Theil in völlig reinem Zustande gewonnen wurde.

Beim Umkrystallisiren des rohen Dibromdurols aus toluolhaltigem Alkohol blieb in den letzten Mutterlaugen neben etwas Monobromdurol eine in Alkohol schwerer lösliche und daraus in irisirenden Blättern krystallisirende Substanz gelöst, die ich nach ihren Eigenschaften für Hexamethylbenzol halten musste. In grösserer Menge liess sich diese Substanz dadurch isoliren, dass das ursprüngliche, in Wasser unlösliche Gemenge fractionirt destillirt und das bei 260—270° übergegangene rohe Monobromdurol wiederholt in wenig heissem Alkohol aufgenommen wurde. Der darin schwerer, und zwar mit schwach blauer Fluorescenz lösliche, in irisirenden Blättern krystalli-

<sup>1)</sup> Fittig und Jannasch (Zeitschr. für Chem. 1870 S. 161) fanden den Schmelzpunkt bei 199°, Friedel und Crafts (Ann. chim. phys. [6] 1 p. 515) bei 202—203°.

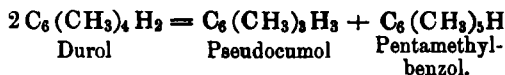
sirende Körper zeigte alle Eigenschaften des Hexamethylbenzols. Er schmolz bei 160—162° (statt bei 164°) und enthielt kein Brom.

Die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit, welche von dem ursprünglichen Gemenge der in Wasser unlöslichen Verbindungen abfiltrirt worden war, enthielt mehrere Sulfonsäuren, welche in Form ihrer Amide von einander getrennt wurden. Bromirte Sulfonsäuren waren nicht zugegen.

Das in grösster Menge erhaltene Sulfamid liess sich durch Krystallisiren aus Alkohol sehr leicht vollständig reinigen. Es bildete schöne, glasglänzende Prismen, die bei 186—187° schmolzen. Der durch Erhitzen mit Salzsäure daraus abgesprengte Kohlenwasserstoff siedete nahe bei 200°; er gab mit überschüssigem Brom ein bei 210° schmelzendes Brom-, mit Salpeterschwefelsäure ein bei 178° schmelzendes Nitroderivat. Auch in allen übrigen Eigenschaften stimmten diese Verbindungen, sowie das Sulfamid, vollständig mit den betreffenden Derivaten des Prehnitols überein.

Ausser dem Prehnitolsulfamid waren die in Alkohol viel leichter löslichen Amide von mindestens zwei anderen Sulfonsäuren entstanden, von denen eins bei ungefähr 170°, ein anderes schon bei viel niedrigerer Temperatur schmolz. Ich musste auf eine vollständige Trennung derselben verzichten und mich begnügen, ihr ganzes Gemenge der Spaltung durch Salzsäure zu unterwerfen. Bei dieser Spaltung resultirte ausschliesslich Pseudocumol, welches an seiner direct entstehenden Sulfonsäure und deren Amid, sowie an seinem Trinitroderivat mit voller Sicherheit erkannt werden konnte.

Die hier mitgetheilten Resultate zeigen, dass das Monobromdurol in Berührung mit kalter, concentrirter Schwefelsäure einer analogen Umsetzung verfällt, wie das Durol und das Pentamethylbenzol. Die Analogie ist aber nicht die nächstliegende, welche ich erwartet hatte. Nicht eine Methylgruppe wird hier übertragen, sondern das Bromatom, d. h., aus dem Monobromdurol entstehen nicht etwa Monobrompseudocumol und Brompentamethylbenzol, sondern Dibromdurol und Durol, welches letzteres dann in der schon früher von mir beobachteten Weise schliesslich Hexamethylbenzol, Prehnitolsulfonsäure und zwei Pseudocumolsulfonsäuren liefert:



In allen drei Einzelreactionen zeigt sich eine »differenzirende« Wirkung der Schwefelsäure in der Weise, dass aus einem Molekül der

betreffenden Verbindung ein Atom (Brom) oder eine Atomgruppe (Methyl) gegen Wasserstoff aus einem zweiten Molekül derselben Verbindung ausgetauscht wird.

Analoge Vorgänge, bei denen ein Jodatome übertragen wurde, beobachtete kürzlich G. Neumann <sup>1)</sup> bei der Einwirkung von heisser Schwefelsäure auf Jodbenzol, Parajodtoluol, Ortho- und Parajodphenol.

Eine ähnliche Uebertragung von Brom liegt vermuthlich der von Herzig <sup>2)</sup> beobachteten Thatsache zu Grunde, dass aus Monobrombenzol beim Erhitzen mit Schwefelsäure Dibrombenzolsulfonsäure, aus *p*-Dibrombenzol, Tetra- und Hexabrombenzol gebildet werden.

Ich kann diesen Wahrnehmungen vorläufig die weitere hinzufügen, dass bei der Behandlung des festen Dibrommetaxylois,  $C_6H_2(CH_3)(CH_3)BrBr$ , mit Schwefelsäurechlorhydrin neben dem Chlorid seiner Sulfonsäure <sup>3)</sup> grosse Mengen von Tetrabrommetaxylois entstehen. In sehr geringer Quantität erhält man letzteres auch, wenn man jenes Dibrommetaxylois mit Schwefelsäure auf 240° erhitzt, wobei übrigens die Hauptmenge des letzteren in ein isomeres, flüssiges Dibrommetaxylois übergeführt wird.

### 588. E. Jahns: Ueber das Trigonellin.

(Eingegangen am 22. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Sell.)

Wie ich vor einiger Zeit <sup>4)</sup> mitgetheilt habe, findet sich im Bockshornsamensamen (von *Trigonella foenum graecum*) neben Cholin noch eine zweite Pflanzenbase, das Trigonellin, über dessen Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung bereits berichtet wurde. Es ist isomer mit dem Pyridinbetaïn, dem es auch in seinen Eigenschaften sehr ähnlich ist. Als unterscheidende Reaction war angegeben, dass sich das Pyridinbetaïn bei der Einwirkung von Natriumamalgam blau färbt, während beim Trigonellin keine Färbung eintrat. Ausserdem gewähren die Schmelzpunkte der Golddoppelsalze ein einfaches Unterscheidungsmerkmal. Das aus Salzsäure krystallisirte Trigonellin-Goldchlorid, der Formel  $C_7H_7NO_2 \cdot HCl + AuCl_3$  entsprechend,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 581; Ann. Chem. Pharm. 241, 33.

<sup>2)</sup> Monatsh. für Chemie 2, 192; Diese Berichte XIV, 1205.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 903.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 2518.