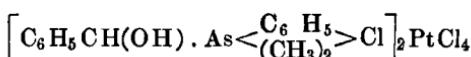


Das Dimethylphenylphosphin zeigt also ein völlig anderes Verhalten wie das Dimethylanilin. Es besitzt im Wesentlichen Eigenchaften, die denen der aliphatischen Phosphine entsprechen und ist nicht durch besondere Reactionen des Phenylrestes ausgezeichnet.

Das Diäthylphenylphosphin $C_6H_5P(C_2H_5)_2$ reagirt wesentlich träger wie die Methylverbindung. Ich vermochte hier keine Verbindung mit dem Benzalchlorid mehr herbeizuführen. Es entspricht dies durchaus dem Verhalten des Benzalchlorides gegen Triäthylphosphin.

Das Dimethylphenylarsin $C_6H_5As(CH_3)_2$ verhält sich ganz wie das Phosphin. Es wurde hier mit Benzalchlorid leicht das Platin-doppelsalz,



als tiefgelder Niederschlag erhalten.

0.3879 g gaben 0.0757 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	19.93	19.52 pCt.

Das Diäthylphenylarsin ist dagegen wiederum gegen Benzalchlorid indifferent.

Rostock, den 20. April 1892.

221. A. Töhl: Ueber einige Halogenderivate methylirter Benzole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 25. April.)

Mit dem Studium der umlagernden Einwirkung der Schwefelsäure auf aromatische Verbindungen beschäftigt, habe ich einige bisher nicht bekannte Halogenderivate der Methylbenzole, soweit sie für den erwähnten Zweck von Interesse erschienenen, dargestellt.

Es kamen zunächst in Betracht die Jodderivate, bei welchen sehr leicht eine Uebertragung des Jods durch Schwefelsäure herbeigeführt wird, dann die Brom- und Chlorderivate der Tetramethylbenzole, sowohl die Monoderivate, von denen nach den bisherigen Erfahrungen, besonders den Untersuchungen von Jacobsen, mit grosser Wahrscheinlichkeit erwartet werden konnte, dass sie durch Schwefelsäure nicht einfach in Sulfonsäuren übergeführt würden, als auch die Di-derivate, welche als Producte der Uebertragung vermutet werden konnten, und endlich die Fluor-Verbindungen, von denen bisher ja überhaupt nur wenige dargestellt sind.

Jodmesitylen, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot J$.

Jod wirkt bei Gegenwart von Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur auf das Mesitylen ein und zwar so heftig, dass bedeutende Wärmeentwicklung eintritt. Eine ziemlich befriedigende Ausbeute an Jodmesitylen wurde auf folgende Weise erhalten.

25 g Jod wurden mit Mesitylen übergossen und 11 g trockenes Quecksilberoxyd mit Mesitylen aufgeschlämmt allmählich hinzugegeben. Die eintretende Erwärmung wurde durch Einstellen des Kolbens in Wasser gehemmt. Das Quecksilberoxyd färbte sich intensiv roth, und nach ein paar Tagen war das feste Jod verschwunden. Nach der Entfernung des Quecksilberoxyds und des noch vorhandenen freien Jods ergab die fractionirte Destillation einige Gramm des bei 248 bis 250° siedenden, bei gewöhnlicher Temperatur erstarrenden Jodderivates. Dieses Jodmesitylen, sowie auch die übrigen jodirten Methylbenzole sieden ohne Zersetzung, wenn man etwas festes Aetzkali in den Destillirkolben bringt, sonst findet meist Entwicklung von Jod-dämpfen und erhebliche Zersetzung statt.

Eine weit bessere Methode ist die Umwandlung des Mesidins in das Jodprodukt. Auf diese Weise wurden grössere Quantitäten des Jodmesitylens gewonnen. Mesidin, welches chemisch rein von den Höchster Farbwerken bezogen war, wurde in saurer Lösung diazotirt und die Diazoverbindung durch eine berechnete Menge Jodkaliun zersetzt.

Das Jodmesitylen bildet stark lichtbrechende Krystalle, die bei 30,5° schmelzen. Der Siedepunkt liegt bei 248—250°.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung.

Der Körper erleidet leicht Umlagerungen durch Schwefelsäure, wobei Di- resp. Trijodmesitylen gebildet werden. Hierüber sowie über einige andere Reactionen des Jodmesitylens werde ich in Kurzem gemeinschaftlich mit Herrn Eckel berichten.

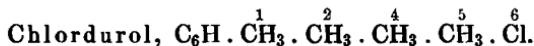
Joddurol, $C_6H \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot J$.

Zu 25 g Jod in ca. 250 ccm Petroleumäther wurden 20 g Durol und 11 g Quecksilberoxyd gegeben. Nachdem das Gemisch über drei Wochen sich selbst überlassen war, hatte sich das Quecksilberoxyd roth gefärbt. Es wurde nun noch einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht und nach dem Waschen der Petroleumätherlösung mit Natronlauge letzterer abdestillirt. Der feste Rückstand ergab beim Fractioniren über festem Kalihydrat neben unverändertem Durol das bei 285—290° unzersetzt siedende Joddurol. Es ist sehr leicht löslich in Petroleumäther, Alkohol und Benzol, und scheidet sich aus letzterem Lösungsmittel bei langsamer Krystallisation in derben Prismen, sonst in feinen, glänzenden Nadeln aus. Im Schmelzpunkt unterscheidet es sich kaum vom Durol, er liegt bei 80°.

Viel schneller und in grösseren Mengen lässt sich Joddurol darstellen durch Schmelzen von Durol mit Jod und allmähliches Eintragen von Quecksilberoxyd, bis das Jod verbraucht ist.

0.475 g Joddurol gaben 0.430 g Jodsilber = 0.2324 g Jod.

Berechnet	Gefunden
Jod	48.85



Reines Durol wurde in etwa der zehnfachen Menge Petroleumäther gelöst und nach Zusatz von etwas Jod ein Chlorstrom eingeleitet. Das Rohr, welches in die Lösung eintaucht, muss trichterförmig erweitert sein, da es sonst nach wenigen Augenblicken durch Dichlordurol verstopft ist. Als sich aus der Lösung Krystallnadeln ausschieden, wurde der Chlorstrom unterbrochen. Die ausgeschiedenen schneeweissen, wöllig verfilzten Nadeln zeigten ebenso wie eine durch Abdestilliren des grössten Theiles des Petroleumäthers erhaltenen zweite Ausscheidung nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform den Schmelzpunkt 189—190°.

In der Mutterlauge war das Monochlordurol vorhanden. Es wurde durch Krystallisiren aus Alkohol gereinigt und in grossen durchsichtigen Tafeln erhalten. Es schmilzt bei 48° und siedet bei 237 bis 238° (uncorr.).

0.3132 g gaben 0.2683 g Chlorsilber = 0.06637 g Chlor.

Berechnet	Gefunden
Chlor	21.07

Die Bildung des Dichlorduols kann man auf ein geringes Maass beschränken, wenn man eine berechnete Menge Chlor, aus Chlorkalk entwickelt, in die Lösung des Durols in Tetrachlorkohlenstoff leitet.

Das Dichlordurol,

vom Schmelzpunkt 189—190°, ist schwer löslich in Alkohol und Petroleumäther, leichter löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Es siedet ohne irgend welche Zersetzung bei 275° (uncorrig.).

0.253 g gaben 0.3592 g Chlorsilber = 0.08885 g Chlor.

Berechnet	Gefunden
Chlor	34.98

Folgende Tabelle lässt die Beziehungen der Schmelz- und Siedepunkte des Durols und seiner Halogenverbindungen erkennen:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Durol	79—80°	190°
Chlordurol	48°	237—238°
Bromdurol ¹⁾ . . .	61°	262—263°
Joddurol	80°	285—290°
Dichlordurol . . .	189—190°	275°
Dibromdurol ¹⁾ . .	202°	317°

¹⁾ Diese Berichte XX, 2837.



Die Chlorirung geschah in derselben Weise wie beim Durol. Das Prehnitol¹⁾ gewann ich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Pentamethylbenzol. Es wurde schliesslich aus dem in kaltem Wasser nur mässig leicht löslichen, in kleinen rhombischen Blättern krystallisirenden Kalisalz der Sulfonsäure abgesprengt. Letzteres enthält wie das Natronsalz 1 Molekül Krystallwasser. [1.397 g lufttrockenes Salz verloren 0.091 g Wasser = 6.52 pCt. Die Formel verlangt 6.6 pCt. Wasser.].

Das Monochlorprehnitol ist ein bei 240° (uncorr.) siedendes Oel.

Während der Chlorgehalt sich berechnet zu 21.07 pCt. ergab die Analyse etwas weniger, nämlich 20.20 pCt., was auf eine geringe Verunreinigung mit unangegriffenem Prehnitol schliessen lässt.

Das Dichlorprehnitol

krystallisiert aus Chloroform in stark lichtbrechenden Prismen, die bei 195° schmelzen, und siedet ohne jede Zersetzung bei 280° (uncorr.).

Das Chlorpentamethylbenzol

wurde dargestellt durch Einleiten von der berechneten Menge Chlor in eine Lösung von 10 g Pentamethylbenzol in Petroleumäther.

Bei langsamer Ausscheidung aus Petroleumäther bildet es derbe, anscheinend monokline Prismen. Es ist mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig und bildet im Kühlrohr einen zarten schneeweissen Anflug. Aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, krystallisiert es in Blättchen. Es schmilzt bei 155°²⁾.

0.333 g lieferten 0.261 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	19.45	19.38 pCt.

Fluorderivate einiger Methylbenzole.

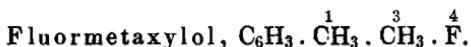
Eine sehr glatte Reaction zur Gewinnung von Fluorderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe ist die von Wallach³⁾ angegebene Methode der Zersetzung der Diazopiperide durch starke Flusssäure. Wie die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure äusserst leicht diese

¹⁾ Diese Berichte XXI, 904; XX, 901; XIX, 1213.

²⁾ Die von Friedrich, Dissertation, Rostock 1890, gemachte Angabe, dass das Chlorpentamethylbenzol bei 180° schmilzt, ist unrichtig. Vielleicht liegt ein Druckfehler vor.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 235, 255.

Diazoamidoverbindungen unter Bildung der Halogenderivate zersetzt¹⁾, so auch die Flusssäure. Man hat nur nöthig, das Halogenderivat mit Natronlauge zu schütteln, um gleichzeitig gebildetes Phenol zu entfernen; durch Destillation gewinnt man dann das reine Fluorderivat.

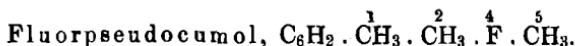


Das gewöhnliche Metaxylylidin liefert ein vorzüglich krystallisirendes Diazopiperidid, welches nahe über Zimmertemperatur schmilzt. Aus diesem wurde das Fluorxylol als eine leicht bewegliche, bei 143° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch erhalten.

Diese leicht zugängliche Verbindung habe ich dargestellt, um im Allgemeinen die Reactionsfähigkeit der im Kern durch Fluor substituirten aromatischen Kohlenwasserstoffe zu prüfen. Es hat sich z. B. gezeigt, dass auf dem Wege der Fittig'schen Synthese das Fluor durch Methyl und Propyl ersetzt werden kann. Ueber diese Versuche werde ich in einem der nächsten Hefte in Gemeinschaft mit Herrn Küper berichten.



habe ich nach der erwähnten Methode aus dem flüssigen Mesitylen-diazopiperidid, gewonnen aus dem von den Höchster Farbwerken bezogenen reinen Mesidin, dargestellt. Es ist eine bei 171—172° siedende, nicht erstarrende Flüssigkeit.



Das symmetrische Pseudocumidin liefert ein festes, gut krystallisirendes Diazopiperidid, welches bei 43—45° schmilzt. Dieses giebt leicht das entsprechende Fluorpseudocumol als ein schon bei Zimmertemperatur erstarrendes Oel. Der Schmelzpunkt liegt bei 26°, der Siedepunkt bei 172°.

Ueber die Resultate der näheren Untersuchung der beiden letztgenannten Fluorverbindungen wird bald berichtet werden.

Der von Wallach²⁾ aus dem Verhalten des Fluorbenzols, des *p*-Fluortoluols, des *p*-Fluornitrobenzols und des *p*-Fluoranilins gefolgernte Satz, dass die Ersetzung von Wasserstoff durch Fluor den Siedepunkt der Verbindung nur wenig verändert, findet durch die Dar-

¹⁾ Auch starke wässrige Blausäure reagirt in ähnlicher Weise; so konnte ich aus Paratoluoldiazopiperidid das Paratolunitril, wenn auch nur in geringer Ausbeute, erhalten.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 235, 269.

stellung oben erwähnter Fluorverbindungen Bestätigung, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Sdp.		Sdp.		Sdp.
Metaxylol . . .	137°	Mesitylen	163°	Pseudocumol . .	166°
Fluormetaxy- lol . . .	143°	Fluorme- sitylen	171—172°	Fluorpseudo- cumol . . .	172°

Der Schmelzpunkt des Fluorpseudocumols (26°) kommt dem des Jodpseudocumols (37°) am nächsten, während das Chlorpseudocumol bei 70—71° und das Brompseudocumol bei 73° schmilzt.

222. A. Töhl: Ueber die Zersetzung des Monobromprehnitols durch Schwefelsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 25. April.)

Nachdem Jacobsen¹⁾ festgestellt hatte, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol und Pentamethylbenzol (später wies er es auch für das Pentaäthylbenzol²⁾ nach) eine Uebertragung von Seitenketten stattfindet, zeigte er, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Monobromdurol³⁾ nicht eine Methylgruppe, sondern das Bromatom übertragen wird. Ebenso wies er nach, dass die durch Schwefelsäure bewirkte Umlagerung des symmetrischen Brompseudocumols⁴⁾ durch eine Wanderung des Bromatoms bedingt wird.

Es lag deshalb nahe, das dem Bromdurol isomere Bromprehnitol in dieser Richtung zu untersuchen.

Das Monobromprehnitol, C₆H₁₁Br, wurde erhalten durch Zusatz der berechneten Menge Brom in Eisessig-Lösung zu dem ebenfalls in Eisessig gelösten Prehnitol, welches ich aus Pentamethylbenzol dargestellt hatte. Durch Zufügung von Wasser wurde das Bromderivat als schweres Oel ausgefällt, welches bald erstarrte. Nach Reinigung durch Destillation und Krystallisation aus Petroleummutter bildete es grosse durchsichtige Tafeln, die bei 30° schmolzen. Der Siedepunkt liegt bei 265°.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1210 und XX, 896.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2814.

³⁾ Diese Berichte XX, 2837.

⁴⁾ Diese Berichte XXII, 1581.