

168. L. GATTERMANN, S. FRITZ und K. BECK:
Ueber homologe Kohlenwasserstoffe der Mesitylenreihe
und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 11. April.)

Von *s*-trisubstituierten Homologen des Benzols war bislang nur das Mesitylen leicht zugänglich und deshalb eingehend untersucht worden. Da dem Einen von uns für eine physikalisch-chemische Untersuchung daran gelegen war, noch über einige weitere Homologe der Mesitylenreihe zu verfügen, so haben wir versucht, diese synthetisch zu gewinnen, und wir wollen im Nachfolgenden über das von uns erhaltenene *s*-Triäthylbenzol, *s*-Diäthylmethylbenzol und *s*-Aethyldimethylbenzol berichten.

***s*-Triäthylbenzol.**

(Nach Versuchen von S. Fritz.)

Das bereits bekannte, jedoch nur schwer zugängliche *s*-Triäthylbenzol ist von Jacobsen¹⁾ neben anderen Kohlenwasserstoffen durch Condensation von Methyläthylketon mit Schwefelsäure, sowie von Balsohn²⁾ durch Einwirkung von Aethylen auf eine Mischung von 1 Theil Aluminiumchlorid mit 8 Theilen Benzol erhalten worden. Da wir bei Anwendung der Balsohn'schen Vorschrift nur ungenügende Mengen des gewünschten Körpers erhielten, so haben wir versucht, die an sich bequeme Methode zu verbessern, was uns durch Anwendung von bei Weitem mehr Aluminiumchlorid auch gelang. Zur Darstellung des Triäthylbenzols leitet man in eine Mischung von 50 g Benzol und 60 g Aluminiumchlorid, die unter Anwendung eines Rückflusskühlers auf dem Wasserbade erhitzt wird, 3—4 Stunden einen lebhaften Strom von trocknem Aethylen ein. Nachdem man das dunkelbraun gefärbte Reactionsproduct vorsichtig auf zerkleinertes Eis gegossen hat, destillirt man die flüchtigen Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf über, wobei bei richtig geleiteter Operation nur ein geringer nicht flüchtiger Rückstand bleiben darf. Unterwirft man nun das übergegangene Oel (man vereinige die Producte mehrerer Synthesen) nach vorheriger Trocknung unter Anwendung eines Hempel'schen Aufsatzes einer mehrmaligen Rectification, so erhält man leicht eine Fraction von 200—215° (unc.), welche aus fast reinem *s*-Triäthylbenzol besteht. Es empfiehlt sich, die unter 200° übergehenden Fractionen bei einer erneuten Synthese mit zu benutzen. Dass der erhaltene Kohlenwasserstoff der Mesitylenreihe angehört, hat Balsohn dadurch erwiesen, dass bei einer energischen Oxydation Trimesinsäure erhalten wurde. Auch die im Nachfolgenden be-

¹⁾ Diese Berichte 7, 1435.

²⁾ Bulletin de la Société Chimique 31, 540; 31, 635.

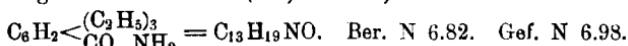
schriebenen Resultate zeigen, dass in obiger Fraction fast reines *s*-Triäthylbenzol vorliegt.

s-Triäthylbenzoësäure.

Das Amid einer Triäthylbenzoësäure kann sowohl nach der in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Methode wie auch mit fertigem Harnstoffchlorid erhalten werden. Zur Darstellung grösserer Mengen verfuhren wir in der folgenden Weise:

Eine Mischung von 12 g der Fraction 200–215° mit 30 ccm Schwefelkohlenstoff und 10 ccm Harnstoffchlorid wurde unter Eiskühlung allmählich mit 14 g fein pulverisiertem Aluminiumchlorid versetzt. Nach einstündigem Stehen wurde der Schwefelkohlenstoff von dem hierin unlöslichen Reactionsproduct abgegossen und Letzteres mit Eis zersetzt, wobei sich das Amid in krystallinischer Form abscheidet. Da dasselbe leicht etwas Cyanursäure beigemengt enthalten kann, so wurde es durch Behandlung mit verdünntem Ammoniak von dieser befreit. Durch Krystallisation aus Ligroïn erhielten wir sofort ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Amid vom Schmp. 155–156°. Die Ausbeute ist eine sehr gute; aus obiger Menge erhielten wir 15 g rohes Amid.

0.1218 g Sbst.: 7.8 ccm N (29°, 760 mm).



Als diorthosubstituiertes Amid ist dasselbe durch Alkalien nur sehr schwer verseifbar. Selbst nach zweitägigem Erhitzen mit alkoholischem Kali waren nur Spuren desselben verseift. Die in der vorstehenden Mittheilung beschriebene Methode der Verseifung führt jedoch auch hier in wenigen Minuten zum Ziele. Wir erhielten auf diese Weise eine Triäthylbenzoësäure, die aus Ligroïn in Form messbarer farbloser Tafeln von starkem Lichtbrechungsvermögen und vom Schmp. 113° krystallisiert.

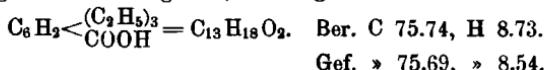
Hr. Dr. von Kraatz-Koschlaу, welcher die Liebenswürdigkeit hatte, die Krystalle zu messen, theilt uns hierüber Folgendes mit:

Krystalsystem: monoklin. Krystalle tafelig nach einer Fläche. Auf derselben tritt im convergenten Lichte eine optische Axe aus.

Axenebene: die Symmetrieebene. Die Krystalle sind fast immer nach der Symmetrieebene gestreckt.

$\beta = (100) : (001)$ im Durchschnitt von 10 Messungen = 83° 45'.

0.1338 g Sbst.: 0.3713 g CO₂, 0.1028 g H₂O.



Es war nun von Interesse, das Verhalten der Säure bei der Esterification nach Emil Fischer zu untersuchen, indem nicht *a priori* anzunehmen war, dass Aethylgruppen die gleiche sterische Be-

hinderung bei der Esterificirung ausüben, wie dies von Victor Meyer für Methylgruppen nachgewiesen ist. Wir erhitzten zu diesem Zwecke die Säure vier Stunden lang mit dreiprocentiger alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade. Als wir das Reactionsproduct nach Victor Meyer's Angaben verarbeiteten, erhielten wir die unveränderte Säure quantitativ zurück. Durch diesen Befund ist einerseits nachgewiesen, dass Aethylgruppen genau wie Methylgruppen auf die Esterificirung nach Emil Fischer's Methode hindernd einwirken, und andererseits, dass der Kohlenwasserstoff wirklich der Mesitylenreihe angehört, da die beiden anderen, noch möglichen Isomeren den erkannten Gesetzmässigkeiten zufolge hätten Säuren liefern müssen, welche, da sie nicht diorthosubstituirt sind, esterificirbar sein mussten.

Durch Destillation der reinen Triäthylbenzoësäure mit Kalk erhielten wir das reine Triäthylbenzol, welches einen Sdp. von 218° (unc.) zeigte.

Erhitzt man die Säure schwach mit rauchender Salpetersäure, so erhält man ein Dinitroderivat, welches, aus Ligroïn umkristallisiert, gelbe, breite Nadeln vom Schmp. 128—129° bildet.

0.1644 g Sbst.: 14.2 ccm N (26°, 751 mm).

C13H16N2O6. Ber. N 9.46. Gef. N 9.45.

Tribromtriäthylbenzol.

Zur weiteren Charakterisirung des Triäthylbenzols haben wir dessen Tribromderivat dargestellt. Man erhält dasselbe leicht, wenn man den Kohlenwasserstoff mit einem Ueberschuss von Brom und einem Körnchen Jod einige Zeit stehen lässt. Es kristallisiert aus absolutem Alkohol in Form derber farbloser Krystalle vom Schmp. 105—106°.

0.194 g Sbst.: 0.275 g AgBr.

C19H15Br3. Ber. Br 60.15. Gef. Br 60.31.

Trinitrotriäthylbenzol.

Zur Darstellung dieses Körpers trugen wir den Kohlenwasserstoff allmählich in eine Mischung etwa gleicher Theile von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure ein und erhitzten dann noch $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde zum gelinden Sieden. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Nitrokörper zunächst als Oel ab, welches jedoch bald erstarrt. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet er seidenglänzende hellgelbe Nadeln, die bei 108—109° schmelzen und beim schnellen Erhitzen verpuffen.

0.1086 g Sbst.: 13.6 ccm N (22°, 750.5 mm).

C12H15N3O6. Ber. N 14.14. Gef. N 14.26.

Diacetyltriäthylbenzol.

Wie Victor Meyer gezeigt hat, ist das Mesitylen im Stande, mit überschüssigem Acetylchlorid bei der Friedel-Crafts'schen Synthese ein Diacetyl derivat zu bilden. Wir haben nun untersucht, ob das Triäthylbenzol sich auch in dieser Beziehung dem Mesitylen analog verhält. In der That gelang es uns, ein Diacetyl-triäthylbenzol zu erhalten. Zur Darstellung desselben versetzten wir eine Mischung von 1 g Kohlenwasserstoff, 2.5 g frisch destillirtem Acetylchlorid und 3 g Schwefelkohlenstoff unter Kühlung allmählich mit 6 g Aluminiumchlorid und erhitzten dann noch eine Stunde auf 30—40°. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser erhielten wir zunächst ein Oel, welches mit Aether aufgenommen und mit Sodalösung ausgeschüttelt wurde. Das nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel erstarrte sehr bald. Durch Krystallisation aus Ligroin erhielten wir in fast quantitativer Ausbeute derbe, stark lichtbrechende, farblose Krystalle vom Schmp. 77°.

0.114 g Sbst.: 0.328 g CO₂, 0.0976 g H₂O.

C₁₆H₂₂O₂. Ber. C 78.05, H 8.94.

Gef. » 78.31, » 9.41.

Auch in diesem Befunde dürfte ein weiterer Beweis für die Zugehörigkeit des Kohlenwasserstoffs zu der Mesitylenreihe zu erblicken sein.

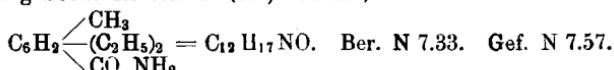
s-Diäthylmethylbenzol.

Lässt man genau wie oben beschrieben auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Aethylen einwirken, so erhält man in guter Ausbeute das Diäthylmethylbenzol, welches zum grössten Theile bei 195—200° übergeht. Jacobsen, welcher den gleichen Körper durch Condensation von Aceton und Methyläthylketon mit Schwefelsäure erhielt, gibt dafür den Siedepunkt 199—200° an. Dass der von uns erhaltene Kohlenwasserstoff wiederum der s-Reihe angehört, folgt wie oben aus dem Verhalten seiner Carbonsäure, welche nach Emil Fischer's Methode keinen Ester liefert.

s-Diäthylmethylbenzoësäure.

Das Diäthylmethylbenzamid wurde genau wie beim Triäthylbenzol beschrieben dargestellt. Es bildet, aus Ligroin umkrystallisiert, feine, farblose Nadeln vom Schmp. 106—107°.

0.132 g Sbst.: 8.9 ccm N (22°, 754 mm).



Die beim Verseifen mit Nitrit erhaltene Säure krystallisiert aus Ligroin in derben Krystallen vom Schmp. 90—91°.

0.1358 g Sbst.: 0.3739 g CO₂, 0.0984 g H₂O.
 C₁₂H₁₆O₂. Ber. C 75.00, H 8.33.
 Gef. » 75.09, » 8.05.

Auch sie liefert beim dreistündigen Erhitzen mit dreiprozentiger alkoholischer Salzsäure nur Spuren eines Esters, woraus nach den oben ausgeführten Betrachtungen folgt, dass der Kohlenwasserstoff nur der *s*-Reihe angehören kann. Bezüglich der Constitution der Säure muss unentschieden bleiben, ob die Carboxylgruppe sich zwischen den beiden Aethylen oder zwischen einer Methyl- und Aethyl-Gruppe befindet.

Trinitrodiäthylmethylbenzol.

Das Trinitroderivat des Kohlenwasserstoffs wurde wie oben beim Triäthylbenzol beschrieben dargestellt. Es bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Blättchen vom Schmp. 86—87°.

0.1989 g Sbst.: 25.8 ccm N (17°, 755 mm).
 C₁₁H₁₃N₃O₆. Ber. N 14.85. Gef. N 14.95.

s-Aethyldimethylbenzol.

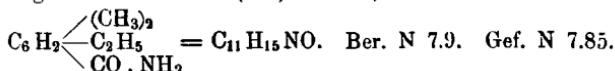
Um die Reihe der *s*-Triderivate zu vervollständigen, haben wir auch noch aus *m*-Xylol und Aethylen das *s*-Aethyldimethylbenzol dargestellt. Da in diesem Falle nur noch eine Alkylgruppe einzuführen ist, so ist die Reaction früher beendet als zuvor. Durch 1 1/2-stündige Einwirkung von Aethylen auf eine Mischung von 30 g Xylol und 30 g Aluminiumchlorid wurden ca. 20 g einer Fraction erhalten, die zwischen 185—195° siedete und fast reines Aethyldimethylbenzol war.

s-Aethyldimethylbenzoësäure.

(Nach Versuchen von K. Beck.)

Das entsprechende Amid wurde mit Hülfe von Cyanursäure dargestellt und zwar gelangten zur Anwendung: 1 g Kohlenwasserstoff, gelöst in 15 ccm Schwefelkohlenstoff, 4 g Aluminiumchlorid und 3 g Cyanursäure. Temperatur 40°. Aus Ligroin krystallisiert das Amid in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 87.5°. Die Ausbeute an reinem Amid betrug 84 pCt. der Theorie.

0.1494 g Sbst.: 10 ccm N (15°, 761 mm).



Beim Verseifen mit Nitrit erhielten wir die freie Säure, die aus leichtflüchtigem Ligroin sich in Form derber, messbarer Krystalle vom Schmp. 101° abscheidet.

0.124 g Sbst.: 0.3381 g CO₂, 0.0862 g H₂O.
 C₁₁H₁₄O₂. Ber. C 74.16, H 7.86.
 Gef. » 74.37, » 7.73.

Beim dreistündigen Erhitzen mit dreiprozentiger alkoholischer Salzsäure wurden nur Spuren eines Esters erhalten, woraus wiederum folgt, dass in dem Kohlenwasserstoff ein *s*-Triderivat vorliegt. Bezuglich der näheren Constitution der Säure muss unentschieden bleiben, ob die Carboxylgruppe zwischen den beiden Methylgruppen oder zwischen einer Methyl- und einer Aethyl-Gruppe steht.

Erwärmst man die Säure mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure, so entsteht eine Dinitrosäure, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, hellgelbe Tafeln vom Schmp. 154° bildet.

0.1806 g Sbst.: 17 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{11}H_{12}N_2O_6$. Ber. N 10.44. Gef. N 10.68.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

169. Ludwig Gattermann: Ueber Thiofluorescein und einige Derivate der Phtaleine.

(Eingegangen 11. April.)

Während es A. v. Baeyer weder durch Erhitzen mit wässrigem oder alkoholischem Kali, noch durch die Kalischmelze gelang, das Fluoresceinchlorid in Fluorescein zurückzuverwandeln, diese Umsetzung vielmehr nur durch Erhitzen mit Kalk unter Druck (auf 230°) herbeigeführt werden konnte, gelingt es überraschender Weise mit grösster Leichtigkeit schon durch Erhitzen auf dem Wasserbade, die heiden Chloratome durch die Gruppe (SH) oder durch die Reste von Thiophenolen zu ersetzen.

Im Nachfolgenden mögen das Thiofluorescein sowie einige aromatische Ester desselben näher beschrieben werden. Bei Gelegenheit dieser Versuche wurden auch noch einige andere Derivate der Phtaleinreihe erhalten, die am Schluss dieser Mittheilung Platz finden mögen.

Thiofluorescein.

(Nach Versuchen von R. Ganzert.)

Erhitzt man 5 g fein pulverisiertes Fluoresceinchlorid mit 50 ccm frisch dargestelltem, alkoholischem Kaliumsulfhydrat (erhalten durch Sättigen von concentrirtem alkoholischem Kali mit Schwefelwasserstoff) auf dem Wasserbade, so färbt sich die anfangs farblose Flüssigkeit sehr bald grün, dann nach einiger Zeit blaugrün, und schliesslich rein blau. Nach etwa halbstündigem Kochen ist die Reaction beendet, was man an der reichlichen Abscheidung von Chlorkalium erkennt. Man filtrirt dann von letzterem ab, verdünnt das intensiv blau gefärbte Filtrat mit Wasser und säuert vorsichtig mit verdünnter