

seidenglänzende verfilzte Nadeln (3.3 g) des Methylamidopurins abscheiden.

0.2764 g Sbst.: 111.7 ccm N (20,5°, 768 mm). — 0.1904 Sbst.: 0.3371 g CO₂, 0.0818 g H₂O.

C₅H₇N₅. Ber. C 48.32, H 4.70, N 46.98,
Gef. » 48.29, » 4.77, » 46.83.

Der Körper löst sich leicht in heissem Wasser, kaum in heissem Alkohol.

Auf dem Uhrglas erhitzt, verflüchtigt er sich in weissen Dämpfen unter Zurücklassung eines kleinen kohligen Rückstandes und schmilzt im Capillarrohr unter vorangehender Dunkelfärbung und Sinterung oberhalb 300° zusammen.

Die salzsaure Lösung lässt auf Zusatz starker Salzsäure das Chlorhydrat in zarten Nadelchen fallen und liefert mit Platinchlorid schwerlösliche, citronengelbe Nadeln, mit Chlorgold haarfeine goldgelbe Nadelchen, mit Kaliumbichromat citronengelbe rhombische Blätter, mit Ferrocyankalium eine gelbe krystallinische Fällung und mit Pikrinsäure haarfeine Nadelchen.

193. J. Moschner: Ueber das Oxy-(4)-hydrinden und einige neue Xylol- und Aethylbenzol-Derivate.

[Mittheilung aus der chemischen Fabrik von Friedr. Witte, Rostock, resp. Bramow bei Rostock.]

(Eingegangen am 30. April 1901.)

Hydrindenderivate.

Bezugnehmend auf meine frühere Mittheilung (diese Berichte 33, 737 [1900]), nach welcher ich damals aus den Laugen von der Pseudocumolsulfonsäure das hydrinden-5-sulfonsaure Natrium gewonnen habe, habe ich jetzt versucht in den letzten Laugen davon auch das hydrinden-4-sulfonsaure Natrium nachzuweisen.

Da sich nach Spilker (diese Berichte 26, 1540 [1893]) die zweite, dort mit α bezeichnete Sulfonsäure des Hydrindens beim Lösen des Letzteren in kalter concentrirter Schwefelsäure nur in geringer Menge bildet, war anzunehmen, dass auch in obigen Laugen nur wenig davon vorhanden sein konnte.

Ich habe die Laugen, nachdem sich daraus noch etwas pseudocumolsulfonsaures Natrium und in ganz geringer Menge auch mesitylensulfonsaures Natrium abgeschieden hatte, zur Trockne verdampft, den Rückstand gepulvert, in die dreifache Menge geschmolzenen Aetzkalis eingetragen und aus der Schmelze das entstandene Phenol-

gemisch in der bekannten Weise gewonnen. Bevor ich dieses Phenolgemisch fractionirte, stellte ich mir aus reinem Hydrinden, gewonnen aus hydrinden-5-sulfonsaurem Natrium durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Wasser unter Druck, durch Lösen desselben in dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von ca. 10 pCt. rauchender Schwefelsäure ein Gemisch der beiden Hydrinden-sulfonsäuren dar. Das Gemisch wurde in kaltem Wasser gelöst und auf bekannte Weise in Natriumsalzlösung übergeführt. Durch fractionirte Krystallisation wurde fast alles hydrinden-5-sulfonsaure Natrium gewonnen.

Hierauf kam ein Gemisch der Natriumsalze beider Säuren. Die letzten Laugen, die kaum noch Spuren von hydrinden-5-sulfonsaurem Natrium enthielten, wurden zur Trockne verdampft.

Constitutionsbestimmung.

Zum Constitutionsbeweis wurde, analog meinen früheren Angaben (diese Berichte 33, 743 [1900]), ein Theil dieses Natriumsalzes in wässriger Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt, damit Sulfo-(3)-phtalsäure gebildet werde. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde zur Trockne verdampft und der erhaltene Rückstand kurze Zeit mit Aetzkali geschmolzen. Durch Lösen der Schmelze mit Wasser, Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure, Extraction mit Aether und Abdunsten des Letzteren erhielt ich einen Rückstand, dessen wässrige Lösung mit Eisenchlorid die für die Oxy-(3)-phtalsäure so charakteristische kirschrothe Färbung gab. Schmilzt man zu lange mit Kali, so tritt unter Kohlensäureabspaltung Salicylsäure auf, analog wie beim hydrinden-5-sulfonsauren Natrium neben Oxy-(4)-phtalsäure Metaoxybenzoësäure gebildet wird. Die Sulfonsäuregruppe musste in obigem Natriumsalze sich also in der 4(7)-Stellung (siehe Nomenclatur, diese Berichte 33, 741 [1900]) befinden.

Oxy-(4)-hydrinden.

Durch Schmelzen des hydrinden-4-sulfonsauren Natriums mit Kali wurde das Oxy-(4)-hydrinden als ein phenolartig riechendes, in der Kälte nicht erstarrendes Oel vom Sdp. 244–246° (i. D.) gewonnen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich dasselbe unter schwacher Gelbfärbung.

Beim schwachen Erwärmen wird die Lösung röthlichgelb und beim stärkeren Erhitzen unter Entweichen von Schwefelsäuregas schön cochenilleroth. Durch verdünnte Salpetersäure (1:3) wird das Phenol beim Erhitzen ebenso wie das Oxy-(5)-hydrinden vollständig verkohlt.

0.2416 g Subst.: 0.7095 g CO₂, 0.1706 g H₂O.

C₉H₁₀O. Ber. C 80.59, H 7.46.

Gef. » 80.09, » 7.84.

Methoxy-(4)-hydrinden.

Dieser Aether wurde auf bekannte Weise aus dem Oxy-(4)-hydrinden durch Erhitzen desselben mit den berechneten Mengen Aetznatrium und methylschwefelsaurem Kalium in concentrirter wässriger Lösung und Abdestilliren mit Wasserdämpfen gewonnen. Er bildet eine aromatisch, aber schwächer als das Methoxy-(5)-hydrinden riechende Flüssigkeit vom Sdp. 225—227° (i. D.). Von concentrirter Schwefelsäure wird er sulfonirt. Die Lösung zeigt beim Erwärmen dieselben Farbenerscheinungen wie die Lösung des Oxy-(4)-hydrindens in concentrirter Schwefelsäure.

0.2308 g Sbst.: 0.6838 g CO₂, 0.1710 g H₂O.

C₁₀H₁₂O. Ber. C 81.08, H 8.11.

Gef. » 80.80, » 8.23.

Nun wurde obiges Phenolgemisch, das von der Pseudocumolsulfonsäurereinigung herrührte, destillirt und aus den bei 240—250° (i. D.) siedenden Antheilen einige Gramm eines bei 244—246° (i. D.) siedenden Phenols gewonnen, bei dessen Verbrennung sich auf Oxy-(4)-hydrinden nur annähernd stimmende Werthe ergaben.

Die Reactionen desselben mit concentrirter Schwefelsäure stimmen aber mit denen des Oxy-(4)-hydrindens überein. Hiernach bildet sich also die Hydrinden-4-sulfonsäure, wenn auch nur in ganz geringer Menge beim Lösen des Theercumols in Schwefelsäure.

Nebenbei will ich noch bemerken, dass, wenn ungefähr vier Fünftel des von Cumaron und Inden befreiten Cumols durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure gelöst sind, dabei nur ganz geringe Mengen des im Rohcumol enthaltenen Mesitylens mitgelöst sind. Dem restirenden Kohlenwasserstoffrückstand kann man aber das Mesitylen vollständig entziehen, wenn man den Rückstand mit etwa dem gleichen Gewicht eines Gemisches von 50 pCt. gewöhnlicher und 50 pCt. rauchender Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln schwach erwärmt. Die gebildete Mesitylensulfonsäure erstarrt schon im Kolben. Durch Lösen derselben in kaltem Wasser, Sättigen mit Kalkmilch und Umsetzen mit Sodalösung erhält man das noch nicht beschriebene mesitylensulfonsaure Natrium in schönen tafelförmigen Krystallen, welche 2 Moleküle Wasser enthalten. 1.0048 g Sbst. verloren, bei 125° getrocknet, 0.1394 g H₂O, entsprechend 13.87 pCt. Das Salz C₆H₃(CH₃)₃SO₃Na + 2H₂O verlangt 13.95 pCt. Wasser.

Das Rohcumol enthält noch andere, bis jetzt noch nicht daraus gewonnene Kohlenwasserstoffe, über welche ich später, wenn es mir gelingen sollte, dieselben daraus rein darzustellen, berichten werde.

Xylolderivate.

Um zu constatiren, ob sich beim Lösen von grossen Mengen Xylol in Schwefelsäure ausser der dabei bis jetzt nachgewiesenen

Xylol-1.3-sulfonsäure-4 und der Xylol-1.3-sulfonsäure-2 auch noch die Xylol-1.3-sulfonsäure-5, und neben der Xylol-1.2-sulfonsäure-4 auch die Xylol-1.2-sulfonsäure-3 bilde, stellte ich mir zum Vergleich die Sulfamide dieser beiden Sulfonsäuren durch die Sulfinsäuren hindurch nach der Methode von Gattermann (diese Berichte 32, 1136 und 1153 [1899]; vgl. auch D. R.-P. 95830) dar.

Xylol-1.3-sulfinsäure-5.

Absolut reines *s-m*-Xylidin wurde, in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst, unter 0° mit einer ca. 30-procentigen Natriumnitritlösung diazotirt. Diese schwach gefärbte Lösung wurde bei ca. — 5° mit schwefliger Säure gesättigt und dann in dieselbe unter 0° so lange in kleinen Portionen feuchtes Kupferpulver eingetragen, als noch Stickstoff entwickelt wurde. Hierauf wurde mit Aether die gebildete Xylol-1.3-sulfinsäure-5 extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers blieb dieselbe als etwas röthlich gefärbte Krystallmasse zurück. Zur Reinigung wurde die Säure mit Pottaschelösung aufgenommen, durch Schütteln mit Aether die röthliche Färbung entfernt und aus der filtrirten Kaliumsalzlösung die Xylol-1.3-sulfinsäure-5 mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Die zuerst ölig ausgeschiedene Sulfinsäure erstarrte bald krystallinisch. Man filtrirt sie ab, verreibt sie mit kaltem Wasser, wäscht sie aus und trocknet sie. Sie schmilzt bei 75—76°, also nur 2° niedriger als die Xylol-1.3-sulfinsäure-4, welche nach Gattermann (diese Berichte 32, 1141 [1899]) bei 77—78° schmilzt.

Derivate der Xylol-1.3-sulfonsäure-5.

Durch Oxydation der mit Pottasche gelösten Xylol-1.3-sulfinsäure-5 mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat erhält man das Kaliumsalz der Xylol-1.3-sulfonsäure-5 und daraus mit Phosphor-pentachlorid das in Aether leicht lösliche und daraus gut krystallisirende Xylol-1.3-sulfochlorid-5, welches bei 89—90° schmilzt. Aus dem Chlorid erhält man mit Ammoniumcarbonat das Sulfamid. Aus heissem Wasser, in welchem es ziemlich löslich ist, krystallisirt es beim Erkalten in Nadeln vom Schmp. 135°. Das Xylol-1.3-sulfonamid-5 schmilzt also nur 2° niedriger als das Xylol-1.3-sulfonamid-4. In diesem Falle werden sich also zum Unterscheiden dieser beiden Sulfonsäuren besser die Sulfochloride eignen, deren Schmelzpunkte über 55° auseinanderliegen.

Xylol-1.2-sulfinsäure-3.

Das Xylol-1.2-sulfamid-3 ist bereits früher dargestellt worden (A. Krüger, diese Berichte 18, 1760 [1885] und G. T. Moody, diese Berichte 27, Ref. 591 [1894]). Da die Xylol-1.2-sulfinsäure-3 aber noch nicht bekannt war, stellte ich das Xylol-1.2-sulfamid-3

genau so, wie vorher angegeben, dar. Ich ging von absolut reinem *o-o*-Xylidin aus, das aus bei 134° schmelzendem Acet-*o-o*-xylidin gewonnen war. Letzteres war dargestellt aus reinem Orthoxylol, dessen Siedepunkt übrigens bei 145° (i. D.) liegt. Aus der wie oben gereinigten Lösung des Kaliumsalzes der Xylol-1.2-sulfonsäure-3 fällt die Säure auf Zusatz von verdünnter Salzsäure direct krystallinisch aus. Durch Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man sie in Gestalt von in Aether leicht löslichen und bei 105° schmelzenden Krystallen. Durch Oxydation des Kaliumsalzes mit Kaliumpermanganat erhält man das Kaliumsalz der Xylol-1.2-sulfonsäure-3 und daraus mit Phosphor-pentachlorid das bei 47° schmelzende Xylol-1.2-sulfochlorid-3. Mit Ammoniumcarbonat erhält man aus dem Chlorid das in kaltem Wasser schwer und in heissem Wasser nur etwas lösliche und daraus in kurzen Nadelchen krystallisirende Xylol-1.2-sulfamid-3 vom Schmp. 167°.

Es gelang mir nicht, mit Hilfe dieser Sulfochloride resp. Sulfamide die gesuchten Xylolsulfonsäuren nachzuweisen, wahrscheinlich, weil ich die Sulfonirung des Xylols in der Wärme vorgenommen hatte, wobei dann wohl Umlagerungen stattgefunden haben, was bereits von G. T. Moody (diese Berichte 27, Ref. 591 [1894]) nachgewiesen worden ist.

Als interessant möchte ich noch erwähnen, dass die Schmelzpunkte der Sulfonsäuren und der entsprechenden Sulfamide der isomeren Xylole fast dieselbe Differenz, nämlich 60—63°, zeigen:

				Schmp.			Schmp.
Xylol-1.2-sulfonsäure-3				105°	Sulfamid		167°
» -1.2-	»	-4		83°	»		144°
» -1.3-	»	-2		—	»		95—96°
» -1.3-	»	-4		77—78°	»		137°
» -1.3-	»	-5		75—76°	»		135°
» -1.4-	»	-2		84—85°	»		147—148°

Hiernach müsste die noch unbekannte Xylol-1.3-sulfonsäure-2, da das Xylol-1.3-sulfamid-2 bei 95—96° schmilzt, bei ca. 36° schmelzen.

Aethylbenzolderivate.

Bei der Verarbeitung von Theerxylol mit Schwefelsäure auf die reinen Xylole erhielt ich aus der Fraction, aus welcher fast alles Para-Xylol als Sulfonsäure entfernt worden war, durch Auskalken und Umsetzen mit Sodalösung beim Eindampfen ziemliche Mengen (aus je 100 kg Rohxylol ca. 4 kg) eines in biegsamen, fettglänzenden Tafeln krystallisirenden Natriumsalzes, welches ich als *p*-Aethylbenzolsulfonsaures Natrium erkannte. Das daraus gewonnene Sulfamid krystallisirte aus heissem Wasser beim ganz langsamen Erkalten in glänzenden Blättchen vom Schmp. 110°.

1.0000 g dieses Natriumsalzes verlor beim Trocknen bei 125° 0.0415 g Wasser, also 4.15 pCt. Das Salz $C_6H_4(C_2H_5) \cdot SO_3Na + \frac{1}{2}H_2O$ verlangt 4.146 pCt. (vergl. G. T. Moody, diese Berichte 29, R. 663 [1896]).

Dass das Aethylbenzol im Theerxylol vorkommt, ist bereits von E. Nölting und G. A. Palmar (diese Berichte 24, 1955 [1891]) nachgewiesen worden. Zur praktischen Gewinnung desselben aus dem Theerxylol wird sich jedoch der Weg über die *p*-Aethylbenzolsulfonsäure am besten eignen. Durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Schwefelsäure und Wasser unter Druck erhält man das Aethylbenzol rein vom Sdp. 137° (i. D.).

Das Aethyl-4-phenol, aus obigem Natriumsalz durch Schmelzen mit Aetzkali gewonnen, siedete genau bei 219° (i. D.) und krystallisirte sofort beim Erkalten.

Aethyl-4-anisol.

Aus dem reinen Aethyl-4-phenol stellte ich den Methyläther, welcher bis jetzt noch nicht beschrieben worden ist, auf bekannte Weise dar. Derselbe bildet eine aromatisch, etwas anisartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 199—200° (i. D.).

0.2478 g Sbst.; 0.7166 g CO₂, 0.1925 g H₂O.

C₉H₁₂O. Ber. C 79.41, H 8.82.

Gef. » 78.89, » 8.63.

Durch Oxydation des Aethyl-4-anisols mit 4-procentiger Kaliumpermanganatlösung wurde *p*-Methoxybenzoësäure (Anissäure) erhalten. Dieselbe krystallisirte aus heissem Wasser in langen, dünnen, glänzenden Nadeln und zeigte den richtigen Schmelzpunkt.

Aethyl-4-phenetol.

Im Handbuch von F. Beilstein ist angegeben, dass nach Errera (Gazetta chimica italiana, 14, 485) der Aethyläther des *p*-Aethylphenols bei 200° siedet. Da dieser Siedepunkt im Verhältniss zu dem des Aethyl-4-phenols zu niedrig liegt, habe ich das Aethyl-4-phenetol aus reinem Aethyl-4-phenol nochmals dargestellt. Der Aether bildet eine dem Aethyl-4-anisol ähnlich riechende Flüssigkeit vom constanten Sdp. 211° (i. D.).

0.2486 g Sbst.: 0.7305 g CO₂, 0.2057 g H₂O.

C₁₀H₁₄O. Ber. C 80.00, H 9.33.

Gef. » 80.12, » 9.19.

Bramow bei Rostock i/M. im April 1901.