

los auf; die Lösung zeigt erst nach einigem Stehen eine schwache violettblaue Fluorescenz. Beim Eintragen in verdünnte Natronlauge liefert es eine farblose Lösung, welche bläulich fluorescirt.

3-Acetoxy- $\beta$ -Benzyl-Chromon,  $\text{CH}_3\text{CO.O.C}_9\text{H}_4\text{O}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .

Grosse, weisse, gestreifte Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 114°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Ber. C 73.47, H 4.76.  
Gef. » 73.31, 73.41, » 4.91, 4.85.

— Bern. Universitätslaboratorium.

### 130. Anton von Korczynski: Ueber die Einwirkung des Broms auf das Durol, Pentamethyl- und Hexamethyl-Benzol.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 10. Februar 1902.)

Die niederen Methylbenzole sind in ihrem Verhalten gegen Brom von J. Schramm<sup>1)</sup> gründlich studirt worden: schon Mesitylen bildet eine Ausnahme von der Regel, nach der im Sonnenlicht Brom in die Seitenkette treten soll, indem es dabei Brommesitylbromid liefert. Mesitylbromid erhielt Wispek<sup>2)</sup> erst bei der Einwirkung von Brom auf Mesitylen bei erhöhter Temperatur.

Es blieb also übrig, in dieser Beziehung noch die höheren Methylbenzole, und zwar das Durol, das Pentamethyl- und Hexamethyl-Benzol, zu prüfen.

Behufs Beschaffung einer genügenden Menge der genannten Kohlenwasserstoffe wurde nach der Methode von Friedel und Crafts eine grössere Quantität von Pseudocumol behandelt, wobei jedoch gewisse Modificationen vorgenommen wurden.

An Stelle von Theercumol, welches Friedel und Crafts<sup>3)</sup>, sowie Jacobsen<sup>4)</sup> verwendet haben, wurde reines Pseudocumol verarbeitet; die Methylierung wurde zweckmässig, den Angaben von Radziewanowski<sup>5)</sup> gemäss, nicht in Gegenwart von Aluminiumchlorid, sondern einer Mischung von Sublimat und Aluminiumspähnen ausgeführt.

<sup>1)</sup> Sitzungsab. der Krak. Akad. d. Wiss. 16, 90. — Diese Berichte 18, 350, 606, 1272 [1885]; 19, 212 [1886]; Sitzungsab. der Wiener Akad. d. Wiss. 95, 388; 96, 9; 97, 723; Sitzungsab. der Krak. Akad. d. Wiss. 35, 95.

<sup>2)</sup> Sitzungsab. der Krak. Akad. d. Wiss. 11, 105; diese Berichte 16, [1883].

<sup>3)</sup> Ann. chim. phys. 6, I, 461.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 20, 896 [1887].

<sup>5)</sup> Sitzungsab. der Krak. Akad. d. Wiss. 32, 79.

Der Methylierungsprocess wich in Folge dessen von demjenigen, den die erwähnten Forscher beschrieben haben, etwas ab, und es wurden folgende Beobachtungen dabei gemacht.

1. Das Pseudocumol, das mit der Radziewanowski'schen Mischung behandelt wurde, verhält sich eine Zeit lang ganz ruhig: erst später färbt sich die Flüssigkeit braun und fängt an zu siedeln, wenn für die Kühlung des Kolbens nicht genügend Sorge getragen wird. Dieser Vorgang findet auch statt, wenn zu dem Kohlenwasserstoff nur ein Theil der Mischung hinzugefügt wird.

Nach Beendigung der erwähnten Reaction wurde mit dem Einleiten von Methylchlorid begonnen.

2. Frisches Pseudocumol hat sich leichter methylieren lassen, als schon einmal gebrauchtes, was durch Wägen des Kolbens, in welchem man die Reaction ausgeführt hatte, constatirt wurde. Nachdem derselbe ungefähr das Gewicht erlangt hatte, welches der äquivalenten Menge von Durol entspricht, trat ein Zustand ein, wo Methylchlorid nicht mehr absorbirt wurde. Das Product wurde dann mit Wasser zerlegt, getrocknet und von den festen Körpern abdestillirt. Auf diese Art erhielt man ungefähr 50 pCt. des unveränderten Pseudocumols zurück, das man, zwecks weiterer Methylierung, mit frischem vermischte.

3. Nach Verbrauch der ganzen Menge frischen Pseudocumols hinterblieb eine Quantität (ca. 200 g) Pseudocumol, welche von obigen Experimenten herstammte und sich sowohl bei der Temperatur von 90–110°, bei welcher die anderen Versuche ausgeführt wurden, wie auch bei einer höheren äusserst schwer methylieren liess.

4. Eine merklich bessere Ausbeute an Pentamethyl- und Hexamethyl-Benzol erhielt man, wenn man während der Methylierung die berechnete Menge einer Mischung von Sublimat und Aluminium portionenweise hinzufügte.

Die Menge der Letzteren entsprach dem Gewichte des fertigen Aluminiumchlorids, das Friedel und Crafts angewandt haben.

Man erhielt 5 pCt. Durol und kleine Mengen von Pentamethyl- und Hexamethyl-Benzol, die durch fractionirte Destillation und Krystallisation, sowie nach den von Jacobsen angegebenen Methoden gereinigt wurden.

#### Bromirung des Durols im Dunkeln.

2 g Durol wurden in Eisessig gelöst und in der Dunkelkammer mit  $\frac{3}{4}$  der auf ein Monobromproduct berechneten Menge Brom versetzt. Das vollkommen vor Licht geschützte Gefäss wurde bei Zimmertemperatur eine Woche stehen gelassen, wonach sich hier und da Krystalle abgeschieden hatten. Das Product wurde mit Wasser gefällt, getrocknet, dann mit kleinen Mengen kalten Alkohols (je 6 cm) mehrmals digerirt und die einzelnen Fractionen hierauf auskrystallisirt. Die ersten, in kaltem Alkohol leicht löslichen Fractionen

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Chem. 1870, 161.

enthielten Monobromdurol neben unverändertem Durol, was man durch Bestimmung des Schmelzpunktes festgestellt hat. Der in kaltem Alkohol unlösliche Theil, der sowohl wie der vorige mit alkoholischem Silbernitrat selbst beim Kochen keine Fällung gab, wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt und durch Bestimmung des Schmelzpunktes mit dem von Fittig und Jannasch<sup>1)</sup> beschriebenen Dibromdurol (Schmp. 199—200°) identificirt.

Im Dunkeln entstehen also Monobrom- und Dibrom-Durol nebeneinander.

#### Bromirung des Durols im Sonnenlicht.

Zu der Lösung von 2 g Durol in Eisessig fügte man tropfenweise im starken Sonnenlicht  $\frac{3}{4}$  der berechneten Menge Brom hinzu, wobei die braune Färbung rasch verschwand.

Nach einer Viertelstunde wurde die strohgelbe Lösung mit Wasser gefällt und in der beim vorigen Experiment beschriebenen Weise weiter verarbeitet. Das Product gab mit alkoholischer Silbernitratlösung keine Fällung und war ein Gemisch von Monobromdurol mit unverändertem Durol.

#### Bromirung des Durols bei erhöhter Temperatur.

Eine kleine Tubulus-Retorte aus Glas wurde mit einem Erlenmeyer-Kolben verbunden, der die abgemessene Quantität vom Brom enthielt, und durch dessen Pfropfen zwei Glasröhrchen führten. Das eine diente dazu, um die durch concentrirte Schwefelsäure getrocknete Luft aus einem Gasometer in den Kolben zu leiten, das andere Röhrchen führte die durch den langsamen Luftstrom mitgerissenen Bromdämpfe durch den Tubulus in das Innere der Retorte. Letztere, deren Hals mit einem Absorptionsapparat verbunden war, enthielt die abgewogene Menge Durol und befand sich auf einem lebhaft siedenden Wasserbade. Nachdem die Reaction, die bei Anwendung von 7 g Durol und einer für das Monobromproduct berechneten Menge Brom 3 Stunden dauerte, beendet war, wurde der Inhalt der Retorte in Benzol gelöst. Die durch Abtreiben des Benzols erhaltene, weiche, mit Krystallen durchsäete Masse, die einen zu Thränen reizenden Geruch besass, wurde auf einer Thonplatte getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 157°. Kleine weisse Nadelchen, leicht in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, etwas schwerer in Eisessig löslich. Mit alkoholischer Silbernitratlösung entstand eine Fällung von Bromsilber.

Die Brombestimmung nach Schultze gab 55 pCt. Brom anstatt 54.79 pCt. Brom, berechnet für die Formel  $C_6H_2(CH_3)_2(CH_2Br)_2$  eines Durylendibromids.

Da es augenscheinlich war, dass man mit zwei Körpern, einem flüssigen und einem festen, zu thun hatte, und es unmöglich erschien,

beide mechanisch von einander vollkommen zu trennen, so bemühte ich mich, zuerst die Derivate des Einen kennen zu lernen, um zu versuchen, mittelst der Letzteren eine Trennung der beiden Körper herbeizuführen und im flüssigen Theil, analog zum Mesitylbromid, Durylbromid nachzuweisen.

Zu diesem Zwecke sammelte man zuerst Durylendibromid und erhielt aus 12 g Durol eine Ausbeute von 0.85 g.

Durylenglykoldiacetat,  $C_6H_2(CH_3)_2(CH_2.O.C_2H_5O)_2$ . Man kocht unter Rückflusskühlung Durylendibromid in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge essigsäurem Kalium, lässt erkalten und fällt mit Wasser aus. Dünne, irisirende Blättchen (aus Alkohol) vom Schmp.  $65^\circ$ .

$C_{14}H_{18}O_4$ . Ber. C 67.20, H 7.20.

Gef. » 67.36, » 7.50.

Durylenglykol,  $C_6H_2(CH_3)_2(CH_2.OH)_2$ , erhielt man durch Verseifen des Acetats in alkoholischer Lösung. Es bildet weisse, dünne Schüppchen vom Schmp.  $74^\circ$ .

Die Xyldicarbonsäure,  $C_6H_2(CH_3)_2(COOH)_2$ , erhielt man durch Oxydation des Glykols mit 4-procentiger Chamäleonlösung. Durchsichtige, dicke Blättchen (aus Alkohol) vom Schmp.  $123^\circ$ .

$C_{10}H_{10}O_4$ . Ber. C 61.85, H 5.15.

Gef. » 61.66, » 5.42.

Eine grössere Menge des rohen Monobromproductes wurde in Ligroin gelöst und im Scheidetrichter mit sehr verdünnter Natronlauge gewaschen, wobei ein in allen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag entstand. Das Filtrat wurde nach Abtreiben des Ligroins mit essigsäurem Kalium und nachher mit Natronlauge, wie oben angegeben, gekocht. Es resultirte eine schwere, braune Flüssigkeit, deren Oxydation keine Resultate gab und deren Destillation bei 25 mm Druck kleine Mengen von unverändertem Durol und Durylenglykol lieferte. Man kann daher die Vermuthung aussprechen, dass Durylbromid schon unter dem Einfluss sehr schwacher Reagentien sich condensirt — eine Vermuthung, die auch darin eine Stütze findet, dass der erwähnte unlösliche Körper sich auch beim Kochen des rohen Reactionsproductes mit Sodalösung, sowie bei 5-stündigem Erhitzen mit Wasser im Bombenrohr bei  $150^\circ$  bildet. Sein Gewicht (0.3 g aus 7 g Durol) liesse nach Vergleich mit dem Gewicht der Producte des Duryldibromids (0.26 g) darauf schliessen, dass die beiden Bromderivate des Durols neben einander entstehen.

Pentamethylbenzol lieferte sowohl im Sonnenlicht wie auch nach der beim Durol beschriebenen Bromirungsmethode bei erhöhter Temperatur das bekannte kernsubstituirte Monobrompentamethylbenzol,  $C_6Br(CH_3)_5$ , vom Schmp.  $160^\circ$ .

Hexamethylbenzol wurde weder im Sonnenlicht, noch bei erhöhter Temperatur (wegen seines höheren Schmelzpunktes wurde die Retorte auf einer Asbestplatte erhitzt) von Brom angegriffen. Erst als es im Bombenrohre mit der für das Monobromproduct berechneten Menge Brom (bei Anwesenheit von etwas Wasser) 5 Stunden auf 100° erhitzt wurde, lieferte es Hexabrom-hexamethylbenzol.

Obige Experimente ergaben:

1. Die kettensubstituierende Wirkung des Sonnenlichtes macht sich bei der Bromirung der höheren Methylbenzole nicht geltend.

Hexamethylbenzol wird unter dem Einfluss des Lichtes nicht angegriffen, Pentamethylbenzol und Durol liefern kernsubstituirte Derivate. Durol bildet Monobromdurol im Sonnenlicht und eine Mischung von Monobrom- und Dibrom-Durol im Dunkeln.

2. Bei erhöhter Temperatur tritt Brom beim Durol in die Seitenkette, beim Pentamethylbenzol in den Kern. Durol verhält sich also sowohl unter dem Einfluss des Sonnenlichtes, wie auch der erhöhten Temperatur, dem Mesitylen analog.

Das Hexamethylbenzol erfordert eine längere Einwirkung des Broms bei erhöhter Temperatur, um im Bombenrohre (bei Anwesenheit von etwas Wasser) Hexabromhexamethylbenzol zu liefern.

Krakau, II. chem. Universitätslaboratorium.

### 131. A. Bach: Ueber das Verhalten der Chromsäure gegen Hydroperoxyd.<sup>1)</sup>

(Eingeg. am 10. Februar 1902; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

In der Absicht, Aufschlüsse über den Mechanismus der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Hydroperoxyd zu gewinnen<sup>1)</sup>, versuchte ich das Verhalten der Chromsäure gegen Hydroperoxyd auf quantitativem Wege näher kennen zu lernen. Im Folgenden sei über die dabei erhaltenen Resultate berichtet.

Chromsäure verhält sich gegen Hydroperoxyd verschieden, je nachdem die Reaction in Abwesenheit oder in Anwesenheit von Säuren vor sich geht. Während im ersteren Falle die Chromsäure unbegrenzte Mengen Hydroperoxyd — unter Bildung eines braunrothen Zwischenproductes<sup>2)</sup> — zu zersetzen vermag, ohne dabei selbst reducirt zu werden, findet im letzteren Falle zwischen den genannten Körpern eine glatte chemische Reaction statt, indem unter vorübergehender

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 34, 3851 [1901].

<sup>2)</sup> Die Bildung dieses Zwischenproductes wurde bereits von Berthelot beobachtet (Compt. rend. 108, 477).