

trennen), so kommt man zu dem Struktur-element ( $\text{HS}_2\text{O}_3$ ), und dann ist wiederum eine Struktur-analogie mit  $\text{HClO}_4$  möglich.

Beim Ausrystallisieren von Kaliumperchlorat aus tetra-thionat-haltigen Lösungen, wobei die Versuchs-Anordnung ganz der bei der Darstellung der Perchlorat-Persulfat-Mischkrystalle getroffenen entsprach, wurden Krystalle erhalten, die das Aussehen von Kalium-tetrathionat hatten, jedoch im wesentlichen aus Perchlorat bestanden; nach dem Schmelzen mit Soda zeigten sie aber einen deutlichen Sulfat-Gehalt, während  $\text{KNO}_3$  und  $\text{KCl}$ , unter den gleichen Umständen ausrystallisiert, keine Spur Schwefel enthielten. Das Kaliumtetrathionat ist somit imstande, wenigstens in kleinen Mengen sich in den Kaliumperchlorat-Krystall einzubauen. Bevor daraus endgültige Schlüsse über die Konstitution der Tetrathionsäure gezogen werden, sollen noch weitere Versuche, etwa über die Mischkrystall-Bildung der Tetrathionate und Perchlorate anderer Metalle, angestellt werden.

Sowohl bei den Tetrathionaten wie bei den Persulfaten aber wird es von Interesse sein, die Befunde der Mischkrystall-Bildung durch eine Krystallstruktur-Analyse mit Röntgen-Strahlen zu ergänzen.

---

## 208. Julius v. Braun und Johannes Nelles: Bequeme Synthese von Durol und Pentamethyl-benzol aus Roh-Xylol.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 8. Mai 1934.)

Im Anschluß an die kürzlich<sup>1)</sup> von uns gemachte Feststellung, wie außerordentlich verschieden in der Reihe des Terphenyls und seiner hydrierten Derivate die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen gegenüber Formaldehyd und Salzsäure ist, haben wir durch eine längere Reihe von Versuchen begonnen, die hier zutage tretenden Gesetzmäßigkeiten zu ermitteln. Wir werden über die erhaltenen Resultate, die die in anderer Richtung studierte Substituierbarkeit aromatischer H-Atome<sup>2)</sup> berühren, später im Zusammenhang berichten und möchten im Augenblick die Aufmerksamkeit nur auf die Tatsache lenken, daß die  $\text{CH}_2\text{O-HCl}$ -Chlormethylierungsmethode in sehr einfacher und wohlfeiler Weise die Gewinnung sowohl von reinem Durol als auch von Pentamethyl-benzol aus Roh-Xylol ermöglicht, und zwar ergibt sich diese Möglichkeit aus der Richtung, in welcher die einzelnen Xylole mit  $\text{CH}_2\text{O} + \text{HCl}$  reagieren.

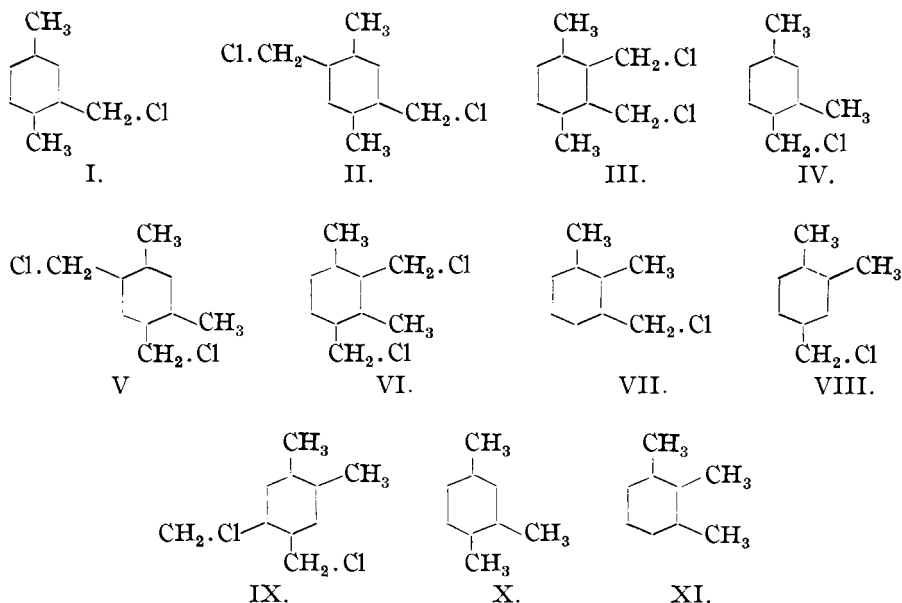
Das *p*-Xylol liefert als Produkt der Einführung einer  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe die einheitliche Verbindung I, als Produkt einer zweimaligen Chlormethylierung die nur durch wenig III verunreinigte Verbindung II. Aus *m*-Xylol entsteht IV und die fast reine Verbindung V neben ganz wenig VI; und nur beim *o*-Xylol ist der Reaktionsverlauf weniger einheitlich: beim Eintritt von einem Rest  $\text{CH}_2\text{Cl}$  werden VII und VIII im Verhältnis 2 : 3, beim Eintritt

---

<sup>1)</sup> B. 66, 1471 [1933].

<sup>2)</sup> A. 468, 277 [1929]; B. 65, 1680 [1932].

von  $2\text{CH}_2\text{Cl}$  wird IX, daneben aber werden in beträchtlicher Menge weitere Isomere gebildet.



Aus diesem Reaktionsverlauf schlossen wir, daß die Di-chlormethyl-Fraktion aus Roh-Xylol im wesentlichen aus II, V und IX und nur in untergeordnetem Maße aus weiteren Isomeren bestehen und demnach bei der Reduktion ein im wesentlichen aus Durol bestehendes Tetramethyl-benzol-Gemisch liefern würde. Diese Erwartung ging in Erfüllung: aus dem zwei  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppen enthaltenden Teil der Reaktionsmasse — und dieser Teil kann je nach der Dauer der Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure und deren Menge größer oder kleiner gemacht werden —, läßt sich durch Reduktion mit Leichtigkeit Durol isolieren, dessen Darstellung auf diesem Wege uns viel einfacher als mit Chlormethyl und Aluminiumchlorid<sup>3)</sup> erscheint. Und einfacher erweist sich auch die Darstellung von Pentamethylbenzol, zu dessen Gewinnung die bei der Formaldehyd-Salzsäure-Reaktion entstehende — je nach den Reaktions-Bedingungen in größerem oder kleinerem Umfang sich bildende — Mono-chlormethyl-Fraktion dient. Diese Fraktion, die im wesentlichen die Chlorverbindungen I, IV, VII und VIII umfaßt, geht bei der Reduktion in ein Gemisch von X und XI über, dessen Di-chlormethylierung und nachträgliche Reduktion  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_5$  rein liefert. Durol und Pentamethylbenzol sind ihrerseits einer weiteren Mono- bzw. Di-chlormethylierung zugänglich: auf diese hier völlig einheitlich verlaufenden Umformungen werden wir später in der eingangs erwähnten zusammenfassenden Darstellung unserer Versuche eingehen.

<sup>3)</sup> vergl. besonders Smith u. Dobrovolny, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1413 [1926].

### Beschreibung der Versuche.

#### Chlormethylierung von *p*-Xylol.

Wird *p*-Xylol (1 Mol) mit der 5-fachen Menge konz. Salzsäure und der gleichen Gewichtsmenge Formalin (= 1.3 Mol  $\text{CH}_2\text{O}$ ) vermischt und 7 Stdn. bei 60–70° unter Einheiten von HCl turbiniert, so resultiert ein Öl, das, nach dem Aufnehmen in Äther und Trocknen, bis 170° nur einen ganz geringen Vorlauf absondert. Unter 14 mm geht dann von 103–112° ein dem Xylol im Gewicht gleiches, chlor-haltiges Öl über (A); bis 145° folgt ein ganz geringer Zwischenlauf, und bei 150–160° eine größere, 10% des Xylois betragende, farblose, beim Erkalten fast restlos erstarrende Fraktion (B).

A destilliert nach Abtrennung eines ganz kleinen Vorlaufs bei 100 bis 103°/12 mm und stellt die Chlormethyl-Verbindung I dar.

0.1211 g Sbst.: 0.1107 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}$ . Ber. Cl 22.93. Gef. Cl 22.61.

Durch Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  im Rohr resultiert reine Trimellitsäure (Schmp. 228°).

B liefert nach Auskochen mit Petroläther und Erkalten als Hauptprodukt die bei 133° schmelzende Di-chlormethyl-Verbindung II.

0.1125 g Sbst.: 0.1595 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 34.94. Gef. Cl 35.06.

Ihre Konstitution ergibt sich aus der Oxydation mit  $\text{NO}_3\text{H}$  zu Pyromellitsäure. Das Filtrat von II scheidet beim Einengen noch etwas davon ab, aus der Mutterlauge gewinnt man in ganz kleiner Menge eine langsamer krystallisierende Verbindung, die nach Umlösen aus ganz wenig Petroläther bei 68–70° schmilzt und mit II isomer ist.

5.866 mg Sbst.: 8.266 mg AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 34.94. Gef. Cl 34.86.

Es muß ihr die Konstitution III zukommen, da sie mit  $\text{HNO}_3$  die leicht lösliche 1.2.3.4-Benzol-tetracarbonsäure (Mellophansäure) liefert, die bei 215° sintert und bei 238° schmilzt.

Mit Kaliumacetat in Eisessig liefert II beim Kochen die zugehörige Acetylverbindung  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$ , die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 65° schmilzt, und sich mit Alkali zu dem Glykol  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\cdot\text{OH})_2$  (Schmp. 160° nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol. — Ber. C 72.25, H 8.49. Gef. C 72.25, H 8.50) verseifen läßt. Dieses letztere endlich wird mit rauchender HBr bei 100° in das II entsprechende Dibromid verwandelt, das nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 160° schmilzt.

7.881 mg Sbst.: 10.182 mg AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ . Ber. Br 54.76. Gef. Br 54.97.

Das Dibromid und die Acetylverbindung hat bereits A. v. Korczyński<sup>4)</sup>, und zwar ausgehend vom Durol, in äußerst kleiner Menge rein erhalten (das offenbar noch nicht ganz reine Glykol schmolz bei ihm bei 75°), und Cottey<sup>5)</sup> nahm später an, daß die zwei substituierten Methylgruppen sich *m*-ständig zueinander befinden. Aus der nunmehr durchgeführten Synthese und d Verschiedenheit von den Derivaten von V (vergl. den nächsten Abschnitt folgt, daß sie in Wirklichkeit in *para*-Stellung zueinander stehen.

<sup>4)</sup> B. 35, 868 [1902].

<sup>5)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 42, 387 [1923].

Chlormethylierung von *m*-Xylol.

Unter gleichen Bedingungen wie *p*-Xylol liefert *m*-Xylol ein Produkt, von dem bis 170° nur ganz wenig destilliert. 90 % vom Gewicht des Xylols destillieren unter 14 mm bei 106–120° und gehen beim nochmaligen Rektifizieren nach einem geringen Vorlauf bei 100–105° über (A); 30 % vom Gewicht des Xylols folgen dann nach einem kleinen Zwischenlauf bei 150–160° als bald erstarrende Fraktion (B). Nimmt man statt der 5-fachen die 7½-fache Menge konz. HCl, statt der gleichen die 1⅓-fache Menge Formalin und erwärmt 21 Stdn., so wächst die Menge von B, indem die von A abnimmt, auf 110 % des Gewichts des Xylols an.

A stellt die reine Verbindung IV dar.

0.1295 g Sbst.: 0.1227 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>Cl. Ber. Cl 22.93. Gef. Cl 23.44.

Die Oxydation mit HNO<sub>3</sub> liefert wie bei I die reine Trimellitsäure.

B schmilzt bei 70–85°, besitzt die Zusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub> und scheidet beim Umkrystallisieren aus Petroläther den größten Teil (B<sub>1</sub>) in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 99° ab.

0.1273 g Sbst.: 0.1802 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 34.94. Gef. Cl 35.00.

Aus dem Filtrat läßt sich durch langsames, etwas mühsames Krystallisieren in kleiner Menge ein isomeres Dichlorid (B<sub>2</sub>) vom Schmp. 58–60° fassen.

0.1633 g Sbst.: 0.2293 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 34.94. Gef. Cl 34.76.

Die Verbindung, die mit III eine Schmp.-Depression auf 41–50° gibt, liefert mit HNO<sub>3</sub> reine Mellophansäure, muß also die Formel VI besitzen. Für B<sub>1</sub> ergibt sich Formel V auf Grund der Oxydation zur Pyromellitsäure, die wir sowohl mit Salpetersäure im Rohr, wie mit CrO<sub>3</sub>-Eisessig glatt durchführen konnten.

Die schon von Blanc<sup>6)</sup> als einziges Produkt der Chlormethylierung des *m*-Xylols mit dem etwas zu tiefen Schmp. 93° isolierte Dichlorverbindung V gibt mit Kaliumacetat ein öliges Umsetzungsprodukt; das durch Verseifung entstehende Glykol ist aber fest und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 151°.

3.925 mg Sbst.: 10.360 mg CO<sub>2</sub>, 2.870 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.25, H 8.49. Gef. C 71.99, H 8.18.

Gut krystallisiert ist auch die mit rauchender BrH entstehende Dibromverbindung vom Schmp. 111° (nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin).

6.517 mg Sbst.: 8.470 mg AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 54.76. Gef. Br 55.31.

Chlormethylierung von *o*-Xylol.

Unter den oben geschilderten Bedingungen gibt *o*-Xylol ein Produkt, von dem bis 170° nur ganz wenig übergeht. Unter 14 mm destilliert von 100–120° (Hauptmenge bei 110–114°) eine dem Xylol im Gewicht gleiche

<sup>6)</sup> C. 1923, I 1571.

Menge (A), dann nach einem Zwischenlauf bis 145° von 145–180° (Hauptmenge um 160°) eine 10–12 % des Xylols betragende, zum Teil erstarrende Fraktion (B). Der Rückstand ist gering.

A besitzt die Zusammensetzung einer Mono-chlormethyl-Verbindung (Ber. Cl 22.93. Gef. Cl 23.10) und stellt ein Gemisch von VII und VIII dar, denn wenn man mit HNO<sub>3</sub> im Rohr oxydiert, eindampft, das farblose Pulver in wenig Wasser löst und konz. KCl-Lösung zufügt, so scheidet sich zu 40 % das schwer lösliche Monokaliumsalz der Hemi-mellitsäure ab, aus dem reine Hemi-mellitsäure (Schmp. 190°) regeneriert werden konnte; aus dem Filtrat vom K-Salz konnte zu 60 % (durch Eindampfen und Ausziehen mit Äther) Trimellitsäure erfaßt werden.

B erstarrt nur teilweise. Der feste Teil schmilzt nach dem Abpressen bei 98–101°, nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 105–106°; seine Menge beträgt 15–20 % von B und läßt sich durch Verarbeitung des flüssig bleibenden Teils nur wenig vermehren.

4.485 mg Sbst.: 6.430 mg AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 34.94. Gef. Cl 35.4.

Die Oxydation liefert Pyro-mellitsäure, so daß der Verbindung Formel IX zukommt. Die mit K-Acetat erhältliche Diacetylverbindung des zugehörigen Glykols ist flüssig, das Glykol selber fest. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 99°.

4.000 mg Sbst.: 10.630 mg CO<sub>2</sub>, 2.890 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.25, H 8.49. Gef. C 72.48, H 8.09.

Mit HBr gibt es das gleichfalls feste Dibromid (Schmp. 120° nach der Krystallisation aus Petroläther).

7.442 mg Sbst.: 9.606 mg AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 54.76. Gef. Br 54.93.

Aus den Mutterlaugen von IX konnten wir keine ganz einheitlichen Produkte mehr erfassen.

### Durol aus Roh-Xylol.

Will man Roh-Xylol, das hauptsächlich aus *m*-Xylol besteht, in der Richtung auf Durol verarbeiten, so müssen die Chlormethylierungs-Methoden so gewählt werden, daß die Menge der in der Nähe von 100° im Vakuum siedenden Mono-chlormethyl-Verbindungen der Xylole (A) zugunsten der über 150° siedenden Di-chlormethyl-Verbindungen (B) abnimmt. Beim *m*-Xylol ist bereits gezeigt worden, wie weit dies durch verhältnismäßig geringe Steigerung der Menge des CH<sub>2</sub>O und des HCl und Verlängerung der Zeitdauer gelingt. Eine Reihe von mit Roh-Xylol ausgeführten Versuchen zeigte uns schließlich, daß man leicht zu einer 75 % d. Th. betragenden Ausbeute an B kommt, wenn man Xylol erst mit der doppelten Gewichtsmenge Formalin und der 5-fachen konz. HCl 7 Stdn. bei 70° turbinert und dann nochmals mit 2 Gew.-Tln. Formalin versetzt und unter Einleiten von HCl 12 Stdn. turbinert.

Zur Darstellung von Durol übergießt man Zinkstaub (2 Gew.-Tle) mit einer Lösung von 4 Gew.-Tln. NaOH (in 40 Tln. Wasser) und trägt unter Erwärmen auf dem Wasserbade und Turbinieren portionsweise 1 Gew.-Tl. des Gemisches B der Chlormethyl-Verbindungen, dem man etwas Benzol zur Verflüssigung zugesetzt hat, ein. Nach mehreren Stunden ist die organi-

sche Substanz halogen-frei. Man nimmt in Äther auf, trocknet und fraktioniert, wobei nach dem Weggang des Benzols die Temperatur sehr bald auf 190° steigt und nunmehr unter Hinterlassung eines nur relativ geringen Rückstandes bis 210° Durol nebst Isomeren übergeht. Die schnell erstarrende Fraktion (77 % d. Th.) liefert nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol  $\frac{4}{5}$  als reines Durol vom Schmp. 80°: man kann so 45 % des Xylols leicht in Durol verwandeln, während das viel umständlichere Verfahren von Smith und Dobrovolny (l. c.) knapp 25–35 % liefert.

#### Pentamethyl-benzol aus Roh-Xylol.

Wenn man das Roh-Xylol auf Pentamethyl-benzol verarbeiten will, so wählt man die Bedingungen so, daß unter möglicher Ausnützung des Xylols die Ausbeute an A gegenüber B eine optimale ist: das sind die eingangs beim *p*-Xylol mitgeteilten Mengen- und Zeit-Verhältnisse, die an A etwa 60 % d. Th. zu fassen erlauben. Reduziert man die Fraktion wie oben mit Zn + NaOH, so erhält man ein Kohlenwasserstoff-Gemisch, das, nur einen kleinen Rückstand hinterlassend, zwischen 150° und 190° (Hauptmenge 160–170°) übergeht und der Zusammensetzung  $C_6H_3(CH_3)_3$  entspricht. Die Ausbeute beträgt 80 % (auf A bezogen). Um in dieses aus X und XI bestehende Gemisch zwei  $Cl.CH_2$ -Gruppen einzuführen, turbiniert man es nach Zugabe von 2 Gew.-Tln. Formalin (etwa 2.5 Mole  $CH_2O$ ) und 6 Tln. konz. HCl unter Einleiten von HCl bei 70° 10 Stdn, dann nach Zusatz der gleichen Menge Formalin nochmals 12 Stdn. Bei der Verarbeitung erhält man unter 16 mm bis 160° einen ganz geringen Vorlauf, dann — fast ohne Rückstand — eine schnell erstarrende Fraktion 160–185° (Hauptmenge 165–170°), deren Menge über 70 % d. Th. beträgt und deren Zusammensetzung der Formel  $C_6H(CH_3)_3(CH_2.Cl)_2$  entspricht.

5.632 mg Sbst.: 7.481 mg AgCl.

$C_{11}H_{14}Cl_2$ . Ber. Cl 32.80. Gef. Cl 32.86.

Der Schmp. liegt bei 96–112°; durch mehrmalige Krystallisation aus Petroläther konnten wir aus dem hier vorliegenden Gemisch einen einheitlichen Stoff vom Schmp. 121° fassen, sind uns aber über seine Konstitution, zu deren Bestimmung die Anhaltspunkte fehlen, noch nicht im klaren.

Die wie oben unter Zusatz von etwas Benzol ausgeführte Reduktion ergab ein chlor-freies Produkt, das nach Weggang des Benzols von 210–230°, kaum einen Rückstand hinterlassend, destillierte, fest wurde und nach dem Abpressen auf Ton schon fast den richtigen Schmp. des Pentamethyl-benzols (47–49°) zeigte. Umkrystallisieren aus verd. Alkohol erhöhte ihn auf 51°. Die Ausbeute stellte sich auf 70 %; auf Roh-Xylol bezogen, betrug sie 24 %, während das viel umständlichere Aluminiumchlorid-Verfahren nicht viel mehr (33 %) liefert.

---