Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

15. Ueber den Einfluss von Alkylgruppen auf die Reactions- fähigkeit halogenirter Benzole;

von

August Klages und W. Storp.

Untersuchungen zahlreicher Forscher wie Lellmann¹⁾, Körner²⁾, Jacobson³⁾, Schöpf und Fischer⁴⁾, sowie eine Fülle von Einzelbeobachtungen⁵⁾ zeigen, dass „negative“ Gruppen — wie die Halogene, die Nitrogruppe, die Carboxyl- und Sulfogruppe — im Kern befindliche Halogenatome reactionsfähiger machen, sobald sie zu diesen in Ortho- oder Parastellung treten; dass sie dagegen diesen Einfluss nicht ausüben, wenn sie sich in Metastellung zum Halogen befinden.

In Bezug auf die „positive“ Methylgruppe ist seit langem bekannt, dass sie im Allgemeinen die Reactionsfähigkeit des Benzolkerns erhöht. Es lassen sich z. B. Mesitylen leichter nitriren⁶⁾ und hydriren⁷⁾, Mesitylen und Durol leichter bromiren und jodiren⁸⁾ als das Benzol. Andererseits zeigt sich, dass auch eine Abspaltung von Alkylen leicht eintritt, sobald eine Anhäufung dieser Gruppen um den Kern stattgefunden hat, denn aus Hexa-, Penta- und Tetramethyl- und Aethylbenzolen⁹⁾ werden durch Behandeln mit Schwefelsäure oder Brom schon in der Kälte Alkylgruppen abgespalten,

¹⁾ Ber. 17, 2719.

²⁾ Jahresber. über die Fortschritte d. Chemie 1875, S. 365, 345.

³⁾ Ber. 14, 2114.

⁴⁾ Ber. 22, 903, 3281; 23, 1839, 3440; 24, 3771, 3785, 3808.

⁵⁾ Ber. 4, 4660; 5, 114; 15, 1233; 22, 604; 23, 458, 346 R; 24, 2101; 25, 3006; 26, 12 R; 26, 682, 580 a. a. O.

⁶⁾ Ann. Chem. 224, 381; Ber. 25, 785.

⁷⁾ Ann. Chem. 155, 273.

⁸⁾ Ber. 8, 356; 18, 607, 1272; 19, 212; 25, 1522.

⁹⁾ Ber. 19, 1209; 20, 900; 21, 2814.

Reactionen, die bei den niederen Homologen vollständig ausbleiben.

Eine bestimmte Ansicht über die Wirkung im Kern befindlicher Alkyle ist jedoch erst von Victor Meyer durch das sogenannte Estergesetz ausgesprochen worden, welches sagt, dass Alkyle in ortho- und diortho-Stellung befähigt sind, auf den Verlauf chemischer Reactionen, wie die Ester- und Oximbildung, zu wirken. Eine Erklärung für diese Vorgänge giebt V. Meyer auf Grund räumlicher Verhältnisse im Molekül. Nach ihm ist die Wirksamkeit einer Alkylgruppe nur durch das erste, direct mit dem Benzolkern in Verbindung stehende, Kohlenstoffatom bedingt, und sämtliche Alkyle sind daher in Bezug auf ihre sterische Wirkung gleich.

Klages und Liecke¹⁾ haben vor einiger Zeit darauf hingewiesen, dass die Wirkung der Alkyle sich auch in anderer Weise äussern kann und ihre Ergebnisse dahin zusammengefasst: „Alkyle sind nicht nur im Sinne der V. Meyer'schen Auffassung in ortho- und diortho-Stellung, sondern auch, wie die negativen Reste: „Cl, Br, J, NO₂, COOH“, befähigt, in ortho-para-Stellung auf den Verlauf chemischer Reactionen zu wirken.“

Diese Gesetzmässigkeit wurde bei der Abspaltung von Halogenen aus alkylirten Benzolen beobachtet und für die Methylgruppe nachgewiesen.

Der Eine von uns hat nun die Untersuchung mit Herrn W. Storp weitergeführt und eine Reihe von Jodbenzolen, die kohlenstoffreichere Reste als die CH₃-Gruppe enthalten, auf ihr Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure geprüft. Es hat sich dabei ergeben, dass die Gesetzmässigkeit auch für andere Alkyle gilt, dass aber die Grösse (Raumerfüllung) der Alkylgruppen in ortho- und para-Stellung einen deutlich erkennbaren Einfluss auf den Verlauf der Reaction²⁾ ausübt. Durch Anwesenheit von Methylgruppen in ortho-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 61, 307.

²⁾ Dass die Grösse (Raumerfüllung) der Alkyle auch bei anderen Reactionen nicht ohne Einfluss ist, geht aus Beobachtungen hervor, die ich an anderer Stelle (Ber. 35, Heft 12; dies. Journ. [2] 65, 396) niedergelegt habe. A. K.

Vgl. auch Raikow, Chem. Ztg. 1901, S. 1134.

und para-Stellung wird die Abspaltung des Halogens befördert, durch Anwesenheit ihrer Homologen aber verzögert, so dass beispielsweise Methyljodbenzol leichter als Jodbenzol, Butyl- oder Cetyljodbenzol aber schwieriger als dieses gespalten werden.

Ich erläutere das Gesagte an einigen Beispielen und verweise im Uebrigen auf den experimentellen Theil: p-Jodtoluol¹⁾ wird nach zweistündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 182° total gespalten; beim p-Jodäthylbenzol trat die Spaltung erst nach fünfständigem Erhitzen auf 218° ein.

Jodbenzol²⁾ wird bei 218° in 5 Stunden zerlegt.

p-Jodisobutylbenzol und p-Jodtertiärbutylbenzol blieben bei fünfständigem Erhitzen auf 218° unverändert, während Jodcetylbenzol sogar bei 230° nicht gespalten wurde.

1,3-Dimethyl-2-jodbenzol und 1,3-Dimethyl-4-jodbenzol werden schon beim Kochen mit Jodwasserstoff zersetzt. Ersetzt man die eine Methylgruppe durch den Butylrest, so tritt der verzögernde Einfluss dieser Gruppe deutlich hervor, denn die Spaltung der Jodbutyltoluole erfolgt erst bei 182°.

Beim Jod-p-xylol (I) und Jod-p-cymol (II) kommt der Einfluss der Isopropylgruppe ebenfalls zur Geltung:

¹⁾ Klages u. Liecke, dies. Journ. [2] 61, 314.

²⁾ ibidem.

I wird bei 140°; II bei 182° gespalten.

Aehnlich wie die Abspaltung wird auch die Einführung von Jod in den Kern durch Alkyle beeinflusst. Benzol wird beim Kochen mit Jod und Jodsäure in Eisessiglösung nicht angegriffen, Toluol wird langsam jodirt, Aethylbenzol und Isobutylbenzol nehmen Jod leicht auf, dagegen lässt sich das Cetylbenzol wiederum nur äusserst schwer jodiren. Während Mesitylen, s-Dimethyläthylbenzol und s-Triäthylbenzol leicht reagiren, wurde das s-Triphenylbenzol nach dreistündigem Kochen mit Jod und Jodsäure in Eisessiglösung kaum angegriffen.

Die Untersuchung der Jodalkylbenzole wurde so durchgeführt, wie dies Klages und Liecke beschrieben haben; insbesondere gelangten auch hier zur Erzeugung constanter Temperaturen Heizflüssigkeiten zur Verwendung.

Die Reactionsprodukte wurden in der dort beschriebenen Weise isolirt. Nur wenn geringe Mengen der Jodide zur Verfügung standen, wurden die durch Spaltung erhaltenen Produkte ausgeäthert und direct zur Wägung gebracht. Der Bombeninhalte wurde sorgfältig in einen kleinen Scheidetrichter gespült, darauf mit Aether ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung von der Lauge getrennt. Die ätherische Flüssigkeit wurde zur Entfernung des Jodwasserstoffs wiederholt mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und in einen kleinen Kolben filtrirt. Der Aether wurde auf dem Wasserbade vertrieben und der Rückstand gewogen.

Die erforderlichen Jodalkylbenzole wurden theils aus den entsprechenden Basen, theils aus Kohlenwasserstoffen durch directe Jodirung in Eisessiglösung gewonnen. Die auf letzterem Wege erhaltenen Jodbenzole wurden zur Reinigung mit alkoholischem Kali behandelt, dann in die Jodidchloride übergeführt, diese von der Mutterlauge getrennt und sofort durch Jodkalilösung zersetzt.

Experimenteller Theil.

p-Aethyljodbenzol, $C_6H_4(C_2H_5)J$.

20 Grm. Aethylbenzol, 24 Grm. Jod, 8 Grm. Jodsäure (gelöst in 20 Ccm. Wasser) und 100 Ccm. Eisessig wurden unter Rückflusskühlung 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Um die Sublimation des Jods in das Steigrohr zu verhindern lässt man von Zeit zu Zeit etwas Eisessig aus einem in das Steigrohr gehängten Tropftrichter hinzufliessen.

Das Reactionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, mit Bisulfitlösung entfärbt, und das gewonnene Rohöl mit methylalkoholischem Kali digerirt. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich das Jodäthylbenzol als farbloses Oel aus. Siedepunkt 117° — 118° bei 27 Mm. Druck. Ausbeute 22 Grm.; bei 7stündigem Kochen 32 Grm. Zur Reinigung wurde das Oel in dem $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen trocknen Chloroforms gelöst und nach Abkühlen in einer Kältemischung Chlorgas eingeleitet. Nach einiger Zeit scheidet sich, fast momentan, das Jodidchlorid als gelbe, krystallinische Masse ab. Es wurde durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und mit Chloroform einige Male gewaschen. Schmelzp. 90° .

0,093 Grm. Substanz gaben 0,1606 Grm. AgCl + AgJ.

Berechnet für $C_8H_9JCl_2$:	Gefunden:
J + Cl_2 = 65,36	65,44 %.

Das Jodidchlorid wurde möglichst schnell von Chloroform befreit und in wässrige Jodkalilösung eingetragen. Bei gelindem Erwärmen scheidet sich Jodäthylbenzol als dunkel gefärbtes Oel aus, das mit Bisulfit entfärbt wurde. Bei 112° unter 20 Mm. Druck geht das reine p-Jodäthylbenzol als farbloses, angenehm riechendes Oel über. Spec. Gew. 1,65 bei 14° .

0,1920 Grm. Substanz gaben 0,1954 Grm. AgJ.

Berechnet für C_8H_9J :	Gefunden:
J = 54,74	54,99 %.

Constitutionsnachweis.

Eine gewogene Menge des erhaltenen Jodäthylbenzols wurde nach der von Beran¹⁾ angegebenen Methode oxydirt. Es entstand aus-

¹⁾ Ber. 18, 137.

schliesslich p-Jodbenzoesäure. Der Schmelzpunkt der nicht sublimirten Säure lag bei 259°, der der sublimirten Säure bei 265°.

Spaltung:

Angew. Substanz	Zeit	Temp.	Zurückgew. Subst.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	3 Std.	182°	1,7 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	182°	1,6 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	218°	1,3 Grm.

Theorie 1,37 Grm.

Der Jodirung mit Jod und Jodsäure in Eisessiglösung haben wir vergleichsweise die nachfolgenden Kohlenwasserstoffe unterworfen:

12 Grm. Toluol lieferten beim Kochen mit 15 Grm. Jod, 4 Grm. Jodsäure (in 10 Ccm. Wasser gelöst), und 25 Ccm. Eisessig nach 4 Stunden nur 3–4 Grm. Jodtoluol. Siedep. 205°–210°.

12 Grm. Aethylbenzol unter denselben Bedingungen: 14 Grm. Jodäthylbenzol. Siedep. 115°–116° bei 23 Mm. Druck.

14 Grm. krystallisirtes p-Xylol gaben nach 4stündigem Kochen 22 Grm. reines Jodparaxylol. Siedep. 114°–115° bei 20 Mm.

12 Grm. m-Tertiärbutyltoluol: 18 Grm. Jodbutyltoluol. Siedep. 157°–158° bei 30 Mm. Druck.

p-Tertiärbutyljodbenzol, $C_6H_4.C(CH_3)_3.J$,

ist von Pahl¹⁾ aus dem Tertiärbutylanilin und neuerdings von Willgerodt²⁾ auf demselben Wege erhalten und genau beschrieben worden. Für das Jodidchlorid, welches in Chloroformlösung dargestellt wurde, fanden wir den von Willgerodt angegebenen Schmelzp. 74° (gefunden 75°–76°, $\frac{1}{2}$ Stunde nach der Darstellung bestimmt). Nach zweitägigem Stehen im Exsiccator stieg der Schmelzpunkt auf 81°–82°, nach 10 Tagen sogar auf 90°, ohne dass das Aussehen der Substanz sich erheblich änderte.

Spaltung:

Angew. Substanz	Zeit	Temp.	Zurückgew. Subst.
5 Grm. Sb + 10 Ccm. HJ + 1 Grm. P	5 Std.	140°	4,8 Grm.
5 Grm. Sb + 10 Ccm. HJ + 1 Grm. P	5 Std.	182°	4,7 Grm.
5 Grm. Sb + 10 Ccm. HJ + 1 Grm. P	5 Std.	218°	50 % Butylbenzol neben unveränder- tem Jodid

¹⁾ Ber. 17, 1233.

²⁾ Das. 34, 3668

p-Isobutyljodbenzol, $C_6H_4(C_4H_9).J$.

Isobutylbenzol wurde nach der Methode von Tadeusz¹⁾ aus Benzol und Isobutylchlorid bei Gegenwart von Aluminiummetall und Quecksilberchlorid dargestellt. Aus 240 Grm. Benzol wurden 52 Grm. Isobutylbenzol vom Siedep. 166° bis 168° erhalten.

50 Grm. Isobutylbenzol, 38 Grm. Jod, 12 Grm. Jodsäure (gelöst in 30 Grm. Wasser) und 120 Ccm. Eisessig werden 3 Stunden lang unter Rückflusskühlung gekocht, das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt, mit Bisulfitlösung entfärbt, und das schwere Oel im Scheidetrichter abgetrennt. Ausbeute 52 Grm.

Das Rohprodukt wurde mit der gleichen Volummenge methylalkoholischem Kali $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit der doppelten Volumenmenge Chloroform verdünnt. Beim Einleiten von Chlor in der Kälte erstarrte die Flüssigkeit bald zu einem gelben Krystallbrei. Die Mutterlauge wurde durch Absaugen entfernt, und das Jodidchlorid sofort mit warmer Jodkaliumlösung zersetzt. Das abgeschiedene Jodbutylbenzol wurde mit Bisulfitlösung entfärbt, getrocknet und im Vacuum fractionirt. Es geht bei 120° — 121° unter einem Druck von 11 Mm. farblos über, wird aber an der Luft bald gelb und besitzt aromatischen Geruch. Spec. Gew. 1,44 bei 11° .

0,1012 Grm. Substanz gaben 0,0918 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{18}.J$:	Gefunden:
J = 48,84	49,02 %.

Das Jodidchlorid schmilzt bei 95° .

0,0962 Grm. Substanz gaben 0,1524 Grm. AgJ + AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{18}.JCl_2$:	Gefunden:
J + Cl_2 = 59,82	60,09 %.

¹⁾ Chem. Centralbl. 1900, S. 591.

Spaltung:

Angew. Substanz	Zeit	Temp.	Zurückgew. Subst.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	2 Std.	182°	2,9 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	182°	2,9 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	218°	2,1 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	3 Std.	240°	1,45 Grm.

Theorie 1,54 Grm.

p-Cetyljodbenzol, $C_6H_4(C_{16}H_{33})J$.

Die Jodirung des Cetylbenzols liefert nur gute Ausbeuten, wenn sie mit einem grossen Ueberschuss von Jod durchgeführt wird.

20 Grm. Cetylbenzol, 20 Grm. Jod, 4 Grm. Jodsäure (gelöst in 15 Ccm. Wasser) und 75 Ccm. Eisessig wurden 12 Stunden lang unter Rückfluss gekocht, das Reactionsprodukt in Wasser gegossen, mit Bisulfit entfärbt und mit methylalkoholischem Kali etwa eine $\frac{1}{2}$ Stunde lang digerirt. Aus der methylalkoholischen Lösung wird durch Eingiessen in Wasser und Ausäthern rohes Cetyljodbenzol gewonnen. Um es zu reinigen, wurde es im Vacuum destillirt. Die bei 260° bis 265° unter 20 Mm. Druck überdestillirende Fraction, ein farbloses, leicht erstarrendes Oel, wurde in Chloroform gelöst und daraus durch Einleiten eines lebhaften Chlorstromes das Jodidchlorid gewonnen. Es scheidet sich als gelblichgrüne Krystallmasse ab, die schnell getrocknet und durch Jodkali-lösung zersetzt wurde. Nach der Entfernung des Jods durch Bisulfit wurde das so erhaltene Cetyljodbenzol aus einer Mischung von Petroläther und Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 38°; farblose Blättchen.

0,0498 Grm. Substanz gaben 0,0274 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{22}H_{37}J$:
J = 29,66

Gefunden:
29,73 %.

Schmelzpunkt des Jodidchlorides 86° unter lebhafter Zersetzung.

0,0528 Grm. Substanz gaben 0,0586 Grm. AgJ + 2 AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{37}JCl_2$:
J + Cl₂ = 39,69

Gefunden:
38,51 %.

Spaltung:

Angew. Substanz	Zeit	Temp.	Zurückgew. Subst.
0,5 Grm. Sb + 1 Grm. HJ + 0,1 Grm. P	5 Std.	182°	0,45 Grm.
0,4 Grm. Sb + 0,8 Grm. HJ + 0,1 Grm. P	5 Std.	218°	0,4 Grm.
0,4 Grm. Sb + 0,8 Grm. HJ + 0,1 Grm. P	5 Std.	230°	0,35 Grm.

Der Schmelzpunkt des nach dem Erhitzen erhaltenen Produktes war nahezu unverändert. Er war von 38° (Schmelzpunkt des Jodcetylbenzols) auf 37° gesunken. Eine Spaltung war nicht eingetreten, da Cetylbenzol bei 32° schmilzt und ein Gewichtsverlust der Substanz nicht zu constatiren war.

wurde aus 2-Cymidin nach der Sandmeyer'schen Reaction gewonnen. Die Base lässt nach Semmler¹⁾ aus dem Thujonoxim durch Behandeln mit alkoholischer Schwefelsäure darstellen. Da Semmler über die Ausbeute nichts näheres berichtet, so geben wir folgende Daten:

50 Grm. reines, aus der Bisulfitverbindung isolirtes Thujon (Siedep. 84,5° bei 13 Mm.) lieferten 35 Grm. Thujonoxim (Siedep. 133° bei 15 Mm. Druck). Aus 30 Grm. Thujonoxim wurden 15 Grm. 2-Cymidin erhalten, welches bei 118° unter 12 Mm. Druck als farbloses, aromatisch riechendes Oel überging.

10 Grm. Cymidin wurden unter Umrühren in 100 Ccm. concentrirter Salzsäure eingetragen, wobei sich das Chlorhydrat der Base in glänzenden, weissen Krystallblättern abscheidet. Der Krystallbrei wird abgekühlt und mit einer Lösung von 8 Grm. Natriumnitrit in 25 Ccm. Wasser versetzt. Das Chlorhydrat geht in Lösung, gleichzeitig scheidet sich eine geringe Menge einer harzig-öligen Masse ab, die beim Filtriren auf dem angefeuchteten Filter zurückbleibt. Die klare Diazonium-

¹⁾ Ber. 25, 3352.

lösung lässt man in eine Auflösung von 30 Grm. Jodkalium in 50 Ccm. Wasser einfließen. Nach einigen Stunden erwärmt man gelinde auf dem Wasserbade, macht die Flüssigkeit alkalisch und treibt das Jodid im Dampfstrom über. Nach dem Trocknen fractionirt man es im Vacuum. 2-Jodcymol geht bei 139° unter 23 Mm. Druck farblos über. Spec. Gew. 1,46 bei 14°.

0,0834 Grm. Substanz gaben 0,0758 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{13}J$:	Gefunden:
J = 48,84	49,11 %.

Das Jodidchlorid des 2-Jodcymols

bildet gelblich gefärbte Krystalle, die bei 92,5° unter Zersetzung schmelzen. Es scheidet sich beim Einleiten von Chlor in die auf 0° gekühlte Lösung des Jodids in dem doppelten Volumen Chloroform aus.

0,2470 Grm. Substanz gaben 0,3924 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{13}JCl_2$:	Gefunden:
J + Cl_2 = 59,83	60,27 %.

Durch Behandeln mit Jod und Jodsäure in Eisessiglösung lässt sich aus p-Cymol ebenfalls in guter Ausbeute Jodcymol gewinnen, das, soweit sich aus dem Verhalten der Jodidchloride, der specifischen Gewichte und der Siedepunktsdifferenz schliessen lässt, mit dem 2-Jodcymol nicht identisch ist. Es bleibt für dasselbe daher die Constitution des

übrig. Es ist wahrscheinlich, dass die aus Cymol und Jodschwefel kürzlich von Edinger und Goldberg¹⁾ dargestellte Verbindung ebenfalls 3-Jodcymol ist.

27 Grm. Cymol, 25 Grm. Jod, 8 Grm. Jodsäure (gelöst in 25 Grm. Wasser) und 100 Ccm. Eisessig wurden unter Rückflusskühlung drei Stunden lang im Phosphorsäurebade erwärmt.

¹⁾ Ber. 33, 2882.

Das Reactionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, mit Bisulfitlösung entfärbt, und im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. Das Rohprodukt wurde mit methylalkoholischem Kali gekocht und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen geht das Jodid bei 120° — 125° bei 13 Mm. Druck über.

Zur weiteren Reinigung verdünnt man es mit dem doppelten Volumen Tetrachlorkohlenstoff und leitet im raschen Strome Chlor durch die Flüssigkeit bis sich das Jodidchlorid abscheidet. Es wurde durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und dann sofort mit Jodkaliumlösung zersetzt. Nach dem Entfärben mit Bisulfitlösung trennt man das schwere Oel ab und fractionirt es nach dem Trocknen im Vacuum. Zwischen 122° — 124° bei 13 Mm. Druck geht das Jodcymol farblos über, an der Luft färbt es sich bald. 3-Jodcymol ist eine angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,52 bei 13° . Das Jodidchlorid schmilzt bei 87° , ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff.

0,0722 Grm. Substanz gaben 0,0656 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{13}J$:	Gefunden:
J = 48,84	49,1 %.

0,0688 Grm. Substanz gaben 0,1062 Grm. AgJ + 2 AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{13}JCl_2$:	Gefunden:
J + Cl_2 = 59,83	58,54 %.

Spaltungen der Jodecymole:

a) 1-Methyl-3-jod-4-isopropylbenzol.

Angew. Substanz	Zeit	Temp.	Zurückgew. Subst.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	140°	2,00 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	182°	2,00 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	218°	1,50 Grm.

b) 1-Methyl-2-jod-4-isopropylbenzol.

3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,5 Grm. P | 5 Std. | 182° | 1,95 Grm.

Theorie 1,55 Grm.

wurde nach Effront¹⁾ aus Butyl-o-toluidin dargestellt. Das rohe Jodid wurde im Dampfstrom übergetrieben und nach dem Trocknen im Vacuum fractionirt. Farbloses Oel, Siedep. 132° bei 13 Mm. Spec. Gew. 1,41 bei 13°.

Spaltung:

Angew. Substanz	Zeit	Temp.	Zurückgew. Subst.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	gekocht	2,85 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	140°	2,60 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	182°	1,55 Grm.

Theorie 1,62 Grm

wurde aus der sogenannten „Ehrhardt'schen Base“²⁾ gewonnen, welche aus o-Toluidin, Isobutylalkohol und Chlorzink durch Erhitzen im Rohr auf 280° dargestellt worden war. Die Rohbase wurde mit Ammoniak abgeschieden und fractionirt. Aus der Fraction Siedep. 240°—245° wurde das schwefelsaure Salz bereitet, und dieses der fractionirten Krystallisation unterworfen. Die aus dem reinen schwefelsauren Salz mit Ammoniak abgeschiedene Base geht zwischen 243°—244° über.

20 Grm. Methyl-2-amino-3-tertiärbutylbenzol wurden in verdünnter Salzsäure (100 Grm. concentrirte Salzsäure und 100 Grm. Wasser) gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 16 Grm. Natriumnitrit in 40 Grm. Wasser versetzt. Die Diazoniumlösung wurde mit einer Lösung von 50 Grm. Jodkalium in 100 Ccm. Wasser versetzt und nach einigen Stunden gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssig-

¹⁾ Ber. 17, 2325.

²⁾ Das. 17, 2340.

keit wurde stark alkalisch gemacht, und das Jodid im Dampfstrom übergetrieben. Nach dem Trocknen siedet es im Vacuum bei 132° — 133° unter 13 Mm. Druck. Es ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Spec. Gew. 1,46 bei 13° .

0,0776 Grm. Substanz gaben 0,0662 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{11}H_{15}J$:

J = 46,34

Gefunden:

46,1 %.

Spaltung:

Angew. Substanz	Zeit	Temp.	Zurückgew. Subst.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	gekocht	2,4 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	140°	2,4 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	182°	1,45 Grm.

Theorie 1,62 Grm.

s-Dimethyläthyljodbenzol

wurde durch directes Jodiren von symmetrischem Aethylmetaxylole gewonnen. Hierbei kann das Jodatom entweder zwischen die Methylgruppen oder zwischen eine Methyl- und die Aethylgruppe treten. Jacobsen¹⁾ hat die Bromverbindung des symmetrischen Aethylmetaxyloles dargestellt und bewiesen, dass in dieser Verbindung das Bromatom zwischen beide Methylgruppen getreten ist. Es ist daher für das Dimethyläthyljodbenzol eine ähnliche Structur:

wahrscheinlich.

Sym. Aethylmetaxylole wurde nach der von Gattermann und Beck angegebenen Methode aus Metaxylole, Aethylen und Aluminiumchlorid dargestellt. Um das ganz reine symmetrische Produkt zu erhalten, versuchten wir aus der zwischen 175° — 195° übergehenden Fraction ein krystallisirendes Diketon darzustellen, um daraus den Kohlenwasserstoff mit Phosphorsäure wieder abzuscheiden. Obwohl verschiedene Versuche mit wechselnden Mengen Acetylchlorid und Aluminiumchlorid angestellt

¹⁾ Ber. 25, 1536.

wurden, konnten nur ölige Substanzen erhalten werden, die zur Reinigung nicht geeignet waren.

Es wurde daher, da nach Gattermann die Reinigung durch Fractioniren nicht zu erreichen ist, folgende beim sym. Triäthylbenzol¹⁾ benutzte Methode der Trennung des Kohlenwasserstoffgemisches durchgeführt.

Der Kohlenwasserstoff wurde durch Erwärmen mit dem mehrfachen Volumen concentrirter Schwefelsäure sulfurirt, und die so erhaltene Lösung der Sulfosäuren mit dem doppelten Volumen Phosphorsäure versetzt. In der Kälte mischen sich die Flüssigkeiten, beim Erwärmen auf 80° beginnt die Zersetzung. Man erwärmt weiter bis auf 100°, hebt den abgeschiedenen Kohlenwasserstoff ab und fractionirt ihn über Natrium, nachdem man ihn vorher längere Zeit damit erhitzt hat. Aus der zwischen 183°—185° übergehenden Fraction wurde das Jodid dargestellt.

15 Grm. symmetrisches Aethylmetaxylol, 15,5 Grm. Jod, 4 Grm. Jodsäure (gelöst in 10 Grm. Wasser) und 50 Ccm. Eisessig wurden 3 Stunden lang unter Rückflussskühlung gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das überschüssige Jod mit Bisulfitlösung entfernt und das schwere Oel im Scheidetrichter abgetrennt. Das Rohprodukt wurde mit methylalkoholischem Kali eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, das Alkali durch Waschen entfernt, und das Jodid nach dem Trocknen im Vacuum fractionirt. Jodäthylmetaxylol geht bei 142°—144° unter 22 Mm. Druck farblos über. Spec. Gew. 1,54 bei 13°.

0,1054 Grm. Substanz gaben 0,0948 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{13}J$:
J = 48,84

Gefunden:
48,60 %.

Spaltung:

Angew. Substanz	Zeit	Temp.	Zurückgew. Subst.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	140°	1,7 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	3 Std.	182°	1,5 Grm.

Theorie 1,54 Grm.

s-Triäthyljodbenzol

ist bereits von A. Klages gelegentlich der Darstellung von s-Triäthylbenzol beschrieben worden.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 65, 394.

Spaltung:

Angew. Substanz	Zeit	Temp.	Zurückgew. Subst.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	gekocht	2,2 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	140°	1,6 Grm.

Theorie 1,6 Grm.

20 Grm. Cetylmesitylen, 9 Grm. Jod, 3 Grm. Jodsäure (gelöst in 8 Ccm. Wasser) und 40 Ccm. Eisessig wurden 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsprodukt wird nach dem Entfärben mit Bisulfitlösung in Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten desselben mit methylalkoholischem Kali auf dem Wasserbade erwärmt und mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Jodcetylmesitylen schmilzt bei 44°; es krystallisirt aus Alkohol in warzenförmigen Aggregaten.

0,0666 Grm. Substanz gaben 0,033 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{25}H_{43}J$:

J = 26,78

Gefunden:

27,0 %.

Spaltung:

Angew. Substanz	Zeit	Temp.	Zurückgew. Subst.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	gekocht	2,20 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	140°	2,10 Grm.

Theorie 2,19 Grm.