

## Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

### 14. Ueber symm. und asymm. Triäthylbenzol;

von

August Klages.

Die Einwirkung von Chloräthyl auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid verläuft in ganz ähnlicher Weise, wie die des Chlormethyls. Es entstehen im wesentlichen verschieden hoch äthylirte Benzole, die sich durch Fractioniren in Aethyl-, Di- und Triäthylbenzol u. s. w. zerlegen lassen.

Da mir daran lag, eine grössere Menge sym. Triäthylbenzol zu gewinnen, so habe ich die entsprechende Fraction sogen. technisches Triäthylbenzol aufgearbeitet und dabei analoge Produkte erhalten, wie sie sich bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Benzol finden: nämlich sym. und asym. Triäthylbenzol.

Das rohe Triäthylbenzol wurde mir in liebenswürdiger Weise von der Badischen Anilin- und Sodafabrik überlassen. Es war aus Chloräthyl und Benzol nach der Friedel-Crafts'schen Reaction bereitet, zeigte einen Siedepunkt von  $200^{\circ}$ — $230^{\circ}$  und ein spec. Gew. von 0,8783 bei  $24^{\circ}$ .

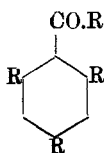
Durch sorgfältiges Fractioniren gelang es, 240 Grm. des Rohproduktes in 189 Grm. einer Fraction vom Siedep.  $200^{\circ}$ — $220^{\circ}$  und 51 Grm. eines höher siedenden Rückstandes zu zerlegen. Das zwischen  $200^{\circ}$ — $220^{\circ}$  übergehende farblose Destillat hatte ein spec. Gew. von 0,8655 bei  $24^{\circ}$ ; der Rückstand war dunkel gefärbt. Spec. Gew. 0,8776 bei derselben Temperatur.

Trennung der Triäthylbenzolsulfonsäuren durch ihr  
Verhalten gegen Phosphorsäure.

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dass die Mesitylen-carbonsäure und das Acetomesitylen<sup>1)</sup>

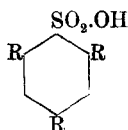
---

<sup>1)</sup> Ber. 32, 1555. Vgl. auch A. Klages, Habilitationsschrift. Heidelberg 1900.



durch Kochen mit Phosphorsäure unter Abspaltung des mittelständigen Substituenten leicht in Mesitylen übergehen.

Ein analoges Verhalten zeigt die ähnlich gebaute Mesitylensäure, welche beim schwachen Erwärmen mit Phosphorsäure in Mesitylen und Schwefelsäure gespalten wird. Diese auffallend leichte Spaltbarkeit scheint Sulfonsäuren vom Typus



gemeinsam zu sein, denn auch die sym. Triäthylbenzolsulfosäure und die sym. Dimethyläthylsulfosäure<sup>1)</sup> werden beim Erwärmen mit Phosphorsäure leicht zerlegt. Es ist dazu nicht notwendig, die freien Sulfosäuren herzustellen, sondern es genügt, das Sulfurierungsgemisch mit etwa dem doppelten Volumen Phosphorsäure zu erwärmen, um den Kohlenwasserstoff zur Abscheidung zu bringen.

Diese Eigenschaft der symmetrisch substituierten Sulfosäuren wurde benutzt, um das symm. Triäthylbenzol aus dem rohen Triäthylbenzol abzuscheiden und das gleichzeitig vorhandene asymm. Triäthylbenzol zu gewinnen.

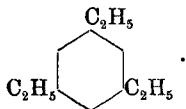
185 Grm. der Fraction vom Siedep. 200°—220°, wurden unter Kühlung und lebhaftem Schütteln in 300 Grm. Schwefelsäure von 8% Anhydridgehalt eingetragen. Dann wurde die Temperatur langsam auf etwa 50° gesteigert, bis der Kohlenwasserstoff gelöst ist, und eine Probe des Sulfurierungsgemisches sich in viel Wasser klar oder nur mit geringer Trübung löst.

Das Säuregemisch wurde alsdann mit 300 Grm. syrupöser Phosphorsäure versetzt und etwa 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten haben sich drei

<sup>1)</sup> Ueber die Reindarstellung des s-Dimethyläthylbenzols wird später berichtet werden.

scharf getrennte Schichten gebildet. Oben schwimmt eine Kohlenwasserstoffschicht. Dieselbe ist fast farblos, fluorescirend und wog 56 Grm. (I). Dann folgt eine braunrothe Sulfonsäureschicht = 268 Grm. (II) und unten liegt ein gelbbraunes Säuregemisch.

symm. Triäthylbenzol,



Die Kohlenwasserstoffschicht (I) wurde abgehoben, in Schwefelsäure gelöst und nochmals der gleichen Behandlung unterworfen. Der durch Phosphorsäure ausgeschiedene Kohlenwasserstoff wurde alsdann mit Wasser gewaschen, getrocknet und über Natrium destillirt. Siedep.  $212^{\circ}$ . Er liess sich in Diacetotriäthylbenzol<sup>1)</sup> vom Schmelzp.  $77^{\circ}$  überführen. Das Diketon wird am besten durch Destillation im Vacuum gereinigt. Siedep.  $188^{\circ}$ — $190^{\circ}$  bei 28 Mm. Durch Kochen mit der 10fachen Menge Phosphorsäure liess sich aus dem Diketon reines symm. Triäthylbenzol erhalten, welches die von Klages<sup>2)</sup> angegebenen Eigenschaften besass.

#### Sulfosäure des s-Triäthylbenzols.

1 Volumen reines Triäthylbenzol löst sich bei gelindem Erwärmen leicht in dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser scheidet sich die Sulfosäure als Oel ab. Sie kann durch Abheben von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt werden.

Die ölige Sulfosäure wurde in etwa das 6fache Volumen concentrirter Kochsalzlösung eingetragen. Es scheidet sich das Natriumsalz der Sulfosäure in glänzenden farblosen Blättern aus. Das Natriumsalz ist merkwürdiger Weise in Aether löslich und kann daher durch Ausäthern von überschüssigem Kochsalz getrennt werden. Es krystallisirt beim Verdunsten des Aethers in strahlenförmig angeordneten Nadeln. In Wasser ist es sehr leicht löslich.

<sup>1)</sup> Ber. 32, 1125.

<sup>2)</sup> Das. 32, 1564.

Versucht man, das Natronsalz aus Alkohol umzukrystallisiren, so liefert es unter Abscheidung von schwefelsaurem Natron Triäthylbenzol. Dieselbe Zersetzung erleidet das Salz beim Erhitzen im Trockenschrank auf etwa 80°. Es wurde daher bei Zimmertemperatur über Aetzkali im Vacuum getrocknet.

Das s-Triäthylsulfochlorid,  $C_6H_2(C_2H_5)_3 \cdot SO_2 \cdot Cl$ , kann aus dem trockenen Salz durch Erhitzen mit Phosphor-pentachlorid nicht erhalten werden, da beim Mischen der Substanzen und Erwärmen der Kohlenwasserstoff entweicht.

Man versetzt daher die ätherische Lösung des Natriumsalzes mit einem Ueberschuss von Pentachlorid und steigert nach dem Verdunsten des Aethers die Temperatur auf etwa 70°. Das Reactionsprodukt wird mit Eiswasser zersetzt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Soda gewaschen, dann getrocknet und im Vacuum destillirt.

Triäthylbenzolsulfochlorid siedet bei 183° unter 25 Mm. Druck. Spec. Gew. 1,146 bei 25°. Stark lichtbrechende farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch.

0,2302 Grm. Substanz gaben 0,2028 Grm.  $BaSO_4$ .

Berechnet für  $C_{12}H_{17}O_2SCl$ :  
S = 12,28

Gefunden:  
12,15 %.

Das Sulfamid,  $C_6H_2(C_2H_5)_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ , in der üblichen Weise bereitet, schmilzt bei 118,5°. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln.

0,0682 Grm. Substanz gaben 0,0674 Grm.  $BaSO_4$ .

Berechnet für  $C_{12}H_{19}O_2NS$ :  
S = 13,56

Gefunden:  
13,63 %.

Das Sulfanilid,  $C_6H_2(C_2H_5)_3 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ , bildet sich beim Erwärmen des Säurechlorids mit Anilin. Farblose spröde Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 128°.

0,1256 Grm. Substanz gaben 0,0920 Grm.  $BaSO_4$ .

Berechnet für  $C_{18}H_{23}O_2NS$ :  
S = 10,01

Gefunden:  
9,9 %.

s-Triäthyljodbenzol,  $C_6H_2(C_2H_5)_3J$ , bildet sich leicht, wenn man nach der von Klages und Liecke für Jodmesitylen<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift 15 Grm. des Kohlenwasser-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 61, 307.

### 398 Klages: Ueber symm. und asymm. Triäthylbenzol.

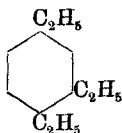
stoffes in 50 Ccm. Eisessig mit 11 Grm. Jod und 4 Grm. Jodsäure (gelöst in 10 Ccm.  $\text{H}_2\text{O}$ ) 5 Stunden lang unter Rückfluss kocht. Das Reactionsprodukt wurde mit Wasser und Bisulfitlösung versetzt, der Jodkörper abgetrennt und nach dem Trocknen im Vacuum destillirt. Triäthyljodbenzol ist ein farbloses Oel. Siedep.  $149^\circ$ — $150^\circ$  bei 12 Mm. Spec. Gew. 1,44 bei  $15^\circ$ .

0,2036 Grm. Substanz gaben 0,1652 Grm. AgJ.

Berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{J}$ :  
J = 44,1

Gefunden:  
43,9 %.

#### asymm. Triäthylbenzol,



Die durch Phosphorsäure nicht zerlegbaren Sulfosäuren, 268 Grm. (II), wurden in 1 Liter Wasser gelöst, und die etwas trübe Lösung durch Ausschütteln mit Aether gereinigt. Die wässrige Lösung wurde, um in Wasser gelösten Aether zu entfernen, erwärmt und nach dem Erkalten filtrirt. Das klare Filtrat wurde auf dem Wasserbade erwärmt und Kochsalz bis zur Sättigung eingetragen. Nach einiger Zeit scheidet sich das Natronsalz der Sulfonsäure aus der heissen Lösung als hell gefärbtes Oel ab. Es wird noch warm abgehoben und erstarrt beim Erkalten zu farblosen Blättern, die abgesogen und auf Thon getrocknet wurden. Um das Natronsalz von beigemengtem Salz der symm. Triäthylbenzolsulfosäure zu befreien, wurde es im Trockenschranke auf  $110^\circ$  erhitzt.

Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf  $140^\circ$  wurde das Salz zerlegt, und der erhaltene Kohlenwasserstoff mit Dampf überdestillirt. as. Triäthylbenzol bildet ein farbloses Oel vom Siedepunkte  $216^\circ$ — $218^\circ$  mit deutlich ausgeprägtem Geruch nach Möhrenwurzel (*Daucus Carota*).

0,1354 Grm. Subst. gaben 0,4438 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1258 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ :  
C = 88,89  
H = 11,11

Gefunden:  
89,39 %  
10,33 „.

Es wurde versucht, den Kohlenwasserstoff nach der von V. Meyer beim Pseudocumol<sup>1)</sup> benutzten Methode zur 1,3,4-Benzoltricarbonsäure zu oxydiren. Trotz vieler Versuche liess sich jedoch diese Säure nicht erhalten. Es ist aber dennoch mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die asymmetrische Verbindung des Kohlenwasserstoffs vorliegt, da sich Pseudocumolsulfosäure bei der Behandlung mit Phosphorsäure ganz ähnlich verhält, und nach den bei der Darstellung der Trimethylbenzole nach der Methode von Friedel-Crafts gemachten Erfahrungen der benachbarte Kohlenwasserstoff, der noch in Betracht kommen würde, nur in sehr geringen Mengen entsteht.

Das Baryumsalz der as. Triäthylbenzolsulfosäure wurde durch Neutralisiren der Sulfosäurelösung mit Baryumcarbonat und Eindampfen der abfiltrirten Lauge erhalten. Leicht lösliche Nadeln oder, aus concentrirteren Lösungen, Krystallconglomerate. Das Salz wurde bei 110° getrocknet.

0,2278 Grm. Substanz gaben 0,087 Grm. BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Ba:	Gefunden:
S = 22,18	22,36 %.

Das Magnesiumsalz der Sulfosäure ist charakteristisch und scheidet sich selbst aus verdünnten Lösungen der Sulfosäure beim Eingiessen in eine concentrirte Lösung von Magnesiumsulfat als schwer lösliches Salz aus. Die Krystalle wurden mit Wasser gewaschen, nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 110° getrocknet.

0,1716 Grm. Substanz gaben 0,041 Grm. Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Mg:	Gefunden:
Mg = 5,38	5,25 %.

as-Triäthylbenzolsulfochlorid, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.SO<sub>2</sub>.Cl.

Ein Theil des bei 110° getrockneten Natronsalzes wurde mit der 1½fachen Menge Phosphorpentachlorid eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, das Produkt mit Eiswasser zersetzt, und das ölige Chlorid in der üblichen Weise

<sup>1)</sup> Ber. 10, 1494.

#### 400 Klages: Ueber symm. und asymm. Triäthylbenzol.

isolirt. Siedep.  $202^{\circ}$ — $204^{\circ}$  bei 32 Mm. Spec. Gew. 1,183 bei  $25^{\circ}$ . Stark lichtbrechendes, farbloses Oel.

0,1938 Grm. Substanz gaben 0,1758 Grm.  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{SCl}$ :	Gefunden:
S = 12,38	12,5 %.

Das Sulfamid,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Nadeln. Schmelzp.  $111^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

0,0682 Grm. Substanz gaben 0,067 Grm.  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NS}$ :	Gefunden:
S = 13,55	13,56 %.

Das Sulfanilid,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\cdot\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , bildet sich, im Gegensatz zu der entsprechenden Verbindung des sym. Triäthylbenzols, unter lebhafter Erwärmung beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Sulfochlorids mit Anilin. Die alkoholische Lösung wurde in Wasser gegossen, und die abgeschiedenen Krystalle aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Farblose, rhombische Tafeln, Schmelzp.  $108^{\circ}$ , leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

0,124 Grm. Substanz gaben 0,0928 Grm.  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{NS}$ :	Gefunden:
S = 10,01	10,32 %.

Die Synthese des asymm. Triäthylbenzols ist in Angriff genommen.

---