

369. Oscar Jacobsen: Ueber Isodurool, Isodurylsäuren und das dritte Trimethylbenzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 25. Juli.)

Einige Derivate des Isodurools sind vor nicht langer Zeit von Bielefeldt ¹⁾ untersucht worden. Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Salpetersäure wurde eine bei 215^o und eine nicht rein dargestellte, bei 120—130^o schmelzende einbasische Säure erhalten.

Die Aussicht, in einer solchen Isodurylsäure das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des vielgesuchten dritten Trimethylbenzols zu finden, veranlasste mich zu einer Untersuchung des Isodurools in ähnlicher Richtung.

Das Isodurool stellte ich mittelst Chlormethyl und Aluminiumchlorid aus reinem Mesitylen dar, ein Weg, welcher sich, wie ich bereits angab ²⁾, sehr gut zur praktischen Gewinnung des Kohlenwasserstoffs eignet. Durch fraktionirte Destillation konnte das so gewonnene Isodurool leicht auf den Siedepunkt 195—198^o gebracht werden. Um es vollständig rein zu erhalten, führte ich dasselbe in seine Sulfosäure und deren Amid über und sprengte es aus dem umkrystallisirten Sulfamid durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200^o wieder ab.

Das reine Isodurool siedete genau bei 195^o ³⁾ (Siedepunkt nach Jannasch 192—194^o, nach Bielefeldt 195—197^o).

Es wurde auch bei —20^o nicht fest.

Dibromisodurool, C₁₀H₁₂Br₂, mittelst überschüssigem Brom aus dem mit Jod versetzten reinen Kohlenwasserstoff dargestellt, ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, auch in siedendem ziemlich schwer löslich. Es krystallisirt daraus in langen, feinen Nadeln, die bei 209^o schmelzen. (Schmelzpunkt nach Jannasch 199^o.)

Dinitroisodurool, C₁₀H₁₂(NO₂)₂, dargestellt durch Eintragen des reinen Isodurools in ein kalt gehaltenes Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, löst sich sehr leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten der alkoholischen Lösung in farblosen, durchsichtigen, feinen Prismen. Schmelzp. 156^o.

Isoduroolsulfosäure ⁴⁾, C₁₀H₁₃.SO₃H + 2H₂O, entsteht beim Lösen des Kohlenwasserstoffs in gewöhnlicher Schwefelsäure bei 100

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 198, 380. Inaug.-Dissert., Göttingen 1880.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2629.

³⁾ Quecksilberfaden, wie bei allen nachfolgenden Temperaturbestimmungen, fast ganz eintauchend.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 198, 380. Inaug.-Dissert., Göttingen 1880.

bis 120°. Durch Zusatz der geeigneten Menge Wasser erhält man sie in schönen Blättern oder Tafeln, die sich auf porösen Thonplatten leicht absaugen und trocknen lassen. Die Krystalle sind nur wenig hygroskopisch¹⁾.

Isodurolsulfososaures Baryum, $(C_{10}H_{13} \cdot SO_3)_2Ba$, scheidet sich beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung an der Oberfläche und am Boden in losen Krystallen ab, die aus sternförmig gruppirtten, flachen Prismen bestehen. Es ist wasserfrei und lässt sich (im Widerspruch mit Bielefeldt's Angabe) selbst bei 150—155° ohne die geringste Zersetzung trocknen. 100 Theile Wasser lösen bei 15° nur 0.57 Theile des Salzes.

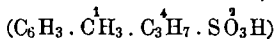
Isodurolsulfosaaures Natrium, $C_{10}H_{13} \cdot SO_3Na$, ist in kaltem Wasser nur mässig leicht löslich. Aus seiner erkaltenden Lösung scheidet es sich in weichen, aus sehr kleinen, flachen Prismen bestehenden Krusten ab. Es ist wasserfrei. (Bielefeldt fand $\frac{1}{2}H_2O$.)

Isodurolsulfamid, $C_{10}H_{13} \cdot SO_2 \cdot NH_2$, wurde aus dem Chlorid der Sulfosäure durch Ammoniak gewonnen. Es bildet, aus heissem, verdünntem Weingeist krystallisirt, eine voluminöse, aus ziemlich langen, spröden Nadeln bestehende Masse. Sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, woraus es beim Erkalten in sehr langen, haarfeinen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 118°, ebenfalls schon unter siedendem Wasser.

Isodurenol, $C_6H(CH_3)_4 \cdot OH$, wurde erhalten durch Schmelzen des isodurolsulfosauren Natriums mit Kaliumhydroxyd. Farblose, grosskrystallinische Masse, in der Kälte nur schwach phenolartig riechend, bei 108°, sowie schon unter siedendem Wasser schmelzend. Mit Eisenchlorid giebt das Phenol in wässriger Lösung keine Färbung, in alkoholischer Lösung wird es dadurch schwach gelbgrün gefärbt.

Bei längerer Einwirkung der Kalischmelze wird das Phenol leicht zu einer Oxyisodurylsäure oxydirt, welche mit Wasserdämpfen flüchtig ist und sich mit Eisenchlorid intensiv blau färbt.

¹⁾ Der Krystallwassergehalt der Säure wurde durch Titiren mit Normalnatron bestimmt, unter Anrechnung der Spur noch anhängender Schwefelsäure. Die obige Methode zur Darstellung und Reinigung der krystallisirten Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe erweist sich als ganz allgemein anwendbare. Nach meinen bisherigen Bestimmungen des in den so dargestellten Sulfosäuren enthaltenen Krystallwassers ist nur die Benzol- und die Durolsulfosäure wasserfrei. Die Sulfosäuren des Toluols (1, 4), des Metaxylols (1, 3, 4), des Paraxylols, des Orthoxylols (1, 2, 4), des Mesitylens, des Pseudocumols (1, 2, 4, 5), des Isodurols und des Cymols



krystallisiren sämmtlich mit 2 Molekülen Krystallwasser.

Isodurylsäuren, $C_6H_2 \cdot (CH_3)_3 \cdot CO_2H$. Zur Gewinnung dieser Säuren wurden je 15 g Isodurool mit 120 ccm Salpetersäure (1.4) und 650 ccm Wasser 24 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, die Säuren auf die gewöhnliche Weise von Nitroderivaten befreit und mit Wasserdämpfen destillirt.

Es zeigte sich, dass alle drei möglichen Isodurylsäuren entstanden waren. Von diesen liess sich die schon von Bielefeldt dargestellte » α -Isodurylsäure« sehr leicht isoliren, und zwar am zweckmässigsten vermittelt ihres Baryumsalzes. Dieses Salz krystallisirt sehr gut und wird beim Erkalten der concentrirten Lösung ziemlich vollständig ausgeschieden, während die Mutterlauge, welche die Baryumsalze der beiden Isomeren enthält, nicht krystallisirbar ist.

α -Isodurylsäure. Die aus ihrem gereinigten Baryumsalz abgetrennte Säure schmolz bei $215-216^\circ$ und stimmte überhaupt in ihren Eigenschaften mit der von Bielefeldt beschriebenen Säure durchaus überein.

Den Angaben des Letzteren entsprechend krystallisirt ihr Baryumsalz mit 4 Molekülen, ihr Calciumsalz mit 5 Molekülen Krystallwasser. Die ziemlich concentrirte Lösung des Baryumsalzes erstarrt beim Erkalten zu einer voluminösen, weichen Krystallmasse, die aus langen, feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln besteht.

Aus der von dem rohen Baryumsalz der α -Säure getrennten Mutterlauge wurde durch Salzsäure ein Gemenge der beiden andern Isodurylsäuren gefällt. Es gelang nicht, dasselbe durch fraktionirte Krystallisation der Calciumsalze aus Wasser oder der freien Säuren aus verdünntem Weingeist in seine Bestandtheile zu zerlegen. Die so erhaltenen Fraktionen der Säuren schmolzen nicht alle innerhalb der von Bielefeldt für seine sogenannte β -Isodurylsäure angegebenen Grenzen von $120-130^\circ$, sondern die Schmelzpunkte schwankten zwischen etwa 70 und 140° . Die Reindarstellung der beiden Säuren gelang schliesslich durch wiederholtes Krystallisiren derselben aus Petroleumäther. Die darin schwerer lösliche Säure mag als β -Isodurylsäure bezeichnet werden.

Die β -Isodurylsäure scheidet sich beim Verdunsten des Petroleumäthers in glänzenden, durchsichtigen, harten, derben Prismen von 2--3 mm Länge aus. Sie schmilzt constant bei 151° und erstarrt zu einer langstrahlig krystallisirten Masse. In höherer Temperatur ist sie unverändert destillirbar.

Ihr Calciumsalz ist in der Hitze kaum löslicher, als in der Kälte. Es scheidet sich beim Verdampfen seiner Lösung auffallend plötzlich als krümelig krystallinische Masse ab, die aus sehr kleinen Nadeln besteht. Das lufttrockene Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

Die von den Krystallen der vorigen Säure abgegossene Petroleumätherlösung hinterliess beim Verdunsten schliesslich nur undeutlich krystallinische Krusten, welche wesentlich aus der dritten Isodurylsäure bestanden. Die zu allerletzt ausgeschiedenen Antheile schmolzen unter allmählichem Erweichen schon bei etwa 70° .

Die unreinen, zwischen 70 und 100° schmelzenden Fraktionen der Säure zeigten in hohem Grade die Erscheinung der Ueberschmelzung; die geschmolzene Masse blieb bei gewöhnlicher Temperatur oft stundenlang flüssig oder halbflüssig. Nach wiederholtem Lösen in Petroleumäther und Beseitigung des sich beim Verdunsten zuerst ausscheidenden Restes der β -Säure wurde die niedrig schmelzende Säure in ihr Calciumsalz verwandelt, dieses durch wiederholtes Lösen in wenig kaltem Wasser noch von einem schwerer löslichen Rückstand des β -isodurylsauren Salzes befreit und schliesslich durch Verdampfen aus seiner Lösung ausgeschieden.

Die γ -Isodurylsäure wird aus der kalten Lösung ihres Calciumsalzes durch Salzsäure in krystallinischen Flocken gefällt, aber schon aus mässig heisser Lösung zunächst ölig ausgeschieden. Aus warmer, weingeistiger Lösung scheidet sie sich nach Zusatz einer geeigneten Menge Wasser beim Erkalten in deutlichen Nadeln ab. Die reine Säure schmilzt bei 84 — 85° und wird, langsam erkaltend, schon bei 78 — 80° wieder vollständig fest. Sie ist ohne Veränderung destillirbar, auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In siedendem Wasser ist sie ziemlich leicht, in kaltem fast garnicht löslich. Weingeist und Aether lösen sie äusserst leicht.

Ihr Calciumsalz scheidet sich während des Verdampfens seiner Lösung an der Oberfläche derselben in schneeweissen, dichten Krusten aus, welche aus fächerförmig vereinigten, feinen, mikroskopischen Nadeln bestehen. Es enthält, wie dasjenige der β -Isodurylsäure, 2 Moleküle Krystallwasser.

Das Baryumsalz der γ -Säure ist nicht krystallisirbar. Seine syrupdicke Lösung trocknet schliesslich zu einer gunmiartigen Masse ein.

Das Kaliumsalz ist ebenfalls äusserst leicht löslich. Seine concentrirte Lösung erstarrt in der Kälte zu einer gallertartigen, durchaus amorphen Masse.

Unter den von mir bei der Oxydation des Isoduroles eingehaltenen Bedingungen entstanden die drei Isodurylsäuren in angenähert gleichen Mengen.

Durch Oxydation des Isodurolsulfamids in alkalischer Lösung mittelst Kaliumpermanganat bei 60 — 80° erhält man zwei Sulfaminisodurylsäuren. Das Gemenge derselben ist ein farbloses, dickflüssiges Oel, auch bei 0° nicht erstarrend, etwas schwerer als Wasser, darin fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Erhitzen

mit starker Salzsäure auf 170—180° wurde daraus ein Gemenge von ungefähr gleichen Mengen β - und γ -Isodurylsäure erhalten. Die der α -Isodurylsäure entsprechende Sulfaminsäure war nicht entstanden. Eine angenäherte Trennung der beiden Sulfaminisodurylsäuren lässt sich darauf gründen, dass das Kaliumsalz der β -Sulfaminsäure krystallisierbar ist. Es bildet beim Erkalten der concentrirten Lösung eine weiche, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Krystallmasse, während das Salz der γ -Sulfaminsäure in der nicht krystallisirbaren, dickflüssigen Mutterlauge bleibt.

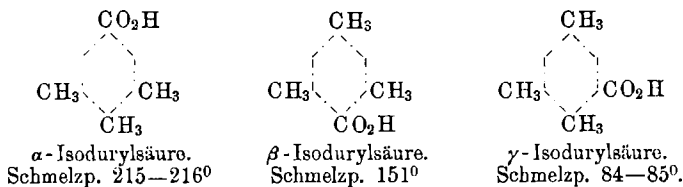
Zur Ermittlung der Constitution der drei Isodurylsäuren wurden ihre Calciumsalze mit Kalk destillirt und die dabei entstehenden Kohlenwasserstoffe untersucht.

Die α -Isodurylsäure lieferte dabei das dritte, bisher nicht bekannte Trimethylbenzol, für welches ich den Namen »Hemellithol« vorschlage.

Die β -Isodurylsäure gab reines Mesitylen, aus welchem das bei 232° schmelzende Trinitroderivat und das nahe über 140° schmelzende Sulfamid dargestellt wurden.

Aus der γ -Isodurylsäure wurde reines Pseudocumol erhalten und an der Krystallform seiner Sulfosäure, sowie an den Eigenschaften seines Sulfamids (Schmelzpunkt 175°) mit Sicherheit erkannt.

Die drei Isodurylsäuren besitzen darnach die folgende Constitution:



Durch weitere Oxydation eines wesentlich aus β - und γ -Isodurylsäure bestehenden Gemenges mittelst Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung erhielt ich eine bei 278—280° schmelzende, krystallinische, zweibasische Säure (Isocumidinsäure). Ihr Calciumsalz scheidet sich während des Verdampfens als schaumige, aus kleinen Schuppen bestehende Masse aus; das Baryumsalz ist leicht löslich, amorph, gummiartig. Die Säure sublimirt nahe über ihrem Schmelzpunkt ohne wesentliche Zersetzung in kleinen, durchsichtigen Krystallen. Mit überschüssigem Kalk erhitzt liefert sie Metaxylool. Man muss daraus auf die Constitution $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{CO}_2\text{H}} \cdot \overset{5}{\text{CO}_2\text{H}}$ schliessen, doch scheint dem zu widersprechen, dass beim Sublimiren nicht die Bildung eines Anhydrids beobachtet wurde.

Hemellithol, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3}$. Dieses dritte Trimethylbenzol wurde in reinem Zustande aus seinem gut krystallisirten Sulf-

amid durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° abgespalten. Es siedet, soweit ich an der geringen Menge beobachten konnte, erst bei 168 bis 170°. Bei — 15° wird es nicht fest.

Bei der Behandlung mit kalter Salpeterschwefelsäure liefert es wesentlich ein schon nahe über 100° schmelzendes Nitroderivat, welches aus Alkohol in zarten, flachen Nadeln krystallisirt.

Tribromhemellithol ist in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen Nadeln, die bei 245° schmelzen.

Beim Erhitzen des Hemellithols mit gewöhnlicher Schwefelsäure entsteht nur eine einzige Sulfosäure.

Diese Hemellitholsulfosäure krystallisirt sehr gut in wasserhaltigen, sechsseitigen Blättchen oder Tafeln, die von den Krystallen der Mesitylen- und der Pseudocumolsulfosäure auf den ersten Blick zu unterscheiden sind.

Das Hemellitholsulfamid krystallisirt aus heissem Alkohol ausgezeichnet schön in kurzen, derben, harten, durchsichtigen Prismen, die in kaltem Alkohol noch wesentlich schwerer löslich sind, als das Pseudocumolsulfamid. Aus grossen Mengen heissen Wassers krystallisirt das Sulfamid in kleinen, derben Krystallen, die zu spiessigen Nadeln an einander gereiht sind. Es schmilzt bei 196°. (Pseudocumolsulfamid schmilzt bei 175—176°, Mesitylensulfamid bei 141—142°.)

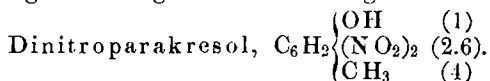
Bei meiner früheren Untersuchung des Steinkohlentheercumols¹⁾ hätten nach den nunmehr bekannten Eigenschaften des Hemellitholsulfamids selbst kleine Mengen desselben der Wahrnehmung nicht entgehen können, so dass sich das Nichtvorhandensein des dritten Trimethylbenzols im Theeröl noch bestimmter als damals behaupten lässt.

370. E. Nölting und E. von Salis: Ueber Nitroderivate der Kresole.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. Juli.)

Vor etwas länger als einem Jahre haben wir in diesen Berichten eine Mittheilung über die Nitroderivate der Kresole gemacht, die wir jetzt durch einige neue Angaben vervollständigen wollen.



Wir fanden den Schmelzpunkt des Aethyläthers bei 73°. (Städel findet ihn bei 75°.) Die Analyse ergab folgende Zahlen:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 179.