

531. Oscar Jacobsen: Ueber das Hemellithol.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 14. August.)

Von den bis zuletzt unbekannt gebliebenen beiden Methylbenzolen konnte ich kürzlich¹⁾ das Prehnitol ausführlich genug untersuchen, um seine Wiedererkennung für jeden Chemiker, dem es etwa begegnen sollte, zu einer sehr leichten Aufgabe zu machen. Das Hemellithol hingegen habe ich bisher nur durch Abspaltung aus der α -Isodurylsäure²⁾ und aus der Prehnitylsäure¹⁾ in so kleinen Mengen gewinnen können, dass fast nur sein Sulfamid zur Charakterisirung benutzt werden konnte.

Nachdem mir nunmehr auch die Abscheidung von Hemellithol aus dem Steinkohlentheer gelungen ist³⁾, kann ich meine bisherigen kurzen Angaben über diesen Kohlenwasserstoff einigermaassen vervollständigen.

Hemellithol, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3}$. Der aus seinem reinen Sulfamid durch Erhitzen mit Salzsäure abgespaltene Kohlenwasserstoff siedet bei 175—175.5^o 4). Er erstarrt nicht bei —15 bis —20^o.

Tribromhemellithol, $C_9H_9Br_3$. Lange, feine Nadeln, selbst in heissem Alkohol sehr schwer löslich. Schmelzpunkt 245^o.

Trinitrohemellithol, $C_9H_9(NO_2)_3$. Das Hemellithol wird durch Salpeterschwefelsäure nur bei längerer, schliesslich durch Erwärmen unterstützter Einwirkung in das Trinitroderivat übergeführt. Zunächst entsteht ein schon nahe bei 100^o schmelzendes krystallisirbares Nitroproduct. Das Trinitrohemellithol krystallisirt aus heissem Alkohol in derben, glasglänzenden Prismen. Schmelzpunkt 209^o.

Hemellitholsulfonsäure, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot SO_3^5H$. Von warmer, gewöhnlicher Schwefelsäure wird das Hemellithol leicht gelöst. Dabei entsteht nur diese eine Hemellitholsulfonsäure. Sie krystallisirt aus verdünnter Schwefelsäure sehr schön in stumpf rhombischen oder sechsseitigen, wasserhaltigen Tafeln.

1) Diese Berichte XIX, 1213.

2) Diese Berichte XV, 1357.

3) Siehe die vorletzte Mittheilung.

4) Bei den mehrfach methylirten Benzolen zeigt sich die Regelmässigkeit, dass es für ihren Siedepunkt nahezu gleichgültig ist, ob zwei Methylgruppen zu einander die Meta- oder die Parastellung einnehmen, dass dagegen der Siedepunkt sich für jede Ersetzung einer Meta- oder Parastellung durch eine Orthostellung um etwa 6—8^o erhöht.

Ihr Baryumsalz, $(C_9H_{11} \cdot SO_3)_2Ba$, ist sehr schwer löslich. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich in zarten, irisirenden Blättchen aus. Es ist wasserfrei.

Das Natriumsalz, $C_9H_{11} \cdot SO_3Na + H_2O$, löst sich äusserst leicht in heissem, nur mässig leicht in eiskaltem Wasser. Die warme Lösung erstarrt zu einer aus grossen Tafeln bestehenden Krystallmasse.

Das Calciumsalz ist in der Hitze viel schwerer löslich, als in der Kälte.

Sulfamid, $C_9H_{11} \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Schmelzpunkt $195-196^{\circ}$. Siehe im übrigen: ¹⁾

Hemellithenol, $C_6H_2 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^2 \cdot CH_3^3 \cdot OH^5$. Durch Schmelzen des sulfonsauren Natriums mit Aetzkali gewonnen. Es krystallisirt beim Verdunsten seiner weingeistigen oder ätherischen Lösung in langen, flachen Nadeln, die bei 81° schmelzen. Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung.

Bei längerer Kalischmelzung entsteht durch Oxydation eine einbasische Phenolsäure, welche sich mit Eisenchlorid nicht färbt, dann eine mehrbasische, welche eine blutrothe Färbung giebt.

Hemellithylsäure, $C_6H_3 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^2 \cdot CO_2H^3$. Bei der Oxydation des Hemellithols mittelst verdünnter Salpetersäure entsteht nur diese eine Monocarbonsäure. Sie ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Aus heissem Alkohol krystallisirt sie sehr schön in grossen, spröden, glasglänzenden Prismen, aus warmem, verdünntem Weingeist in dünnen, rhombischen Blättchen. Sie schmilzt bei 144° . Von warmem Wasser wird sie fast gar nicht, von heissem nur sehr wenig gelöst.

Ihr Calciumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ca + H_2O$, ist in kaltem Wasser nur mässig leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten sehr gut in langen, büschelförmig vereinigten Prismen.

Bei der Destillation mit Kalk lieferte dieses Salz reines Orthoxylol. Letzteres wurde erkannt an seinem mit 5 Molekülen Wasser krystallisirenden, leicht verwitternden Natriumsalz, dem bei 144° schmelzenden Sulfamid und an seiner Eigenschaft, mit kalter Salpeterschwefelsäure kein direct fest werdendes Nitroderivat zu liefern. ²⁾

Um wo möglich auch zu der zweiten der vom Hemellithol sich ableitenden Monocarbonsäuren zu gelangen, habe ich das Hemellithol-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1857.

²⁾ An dieser letzteren Eigenschaft lässt sich ein einziger Tropfen Orthoxylol noch sehr leicht von Meta- und Paraxylol unterscheiden. Das Orthoxylol liefert mit kalter Salpeterschwefelsäure wesentlich nur das Mononitroderivat. Erst durch sehr anhaltendes Erhitzen über 100° werden Di- und Trinitroorthoxylol gebildet. Die letzteren Verbindungen sind vor 3 Jahren von J. Drossbach im hiesigen Laboratorium dargestellt worden. Das Diini-

sulfamid in schwach alkalischer Lösung durch übermangansaures Kalium oxydirt und die Sulfaminhemellithylsäuren durch Erhitzen mit Salzsäure gespalten.

Bei jener Oxydation entstehen in der That beide Sulfaminhemellithylsäuren, die sich durch Krystallisation ihrer Baryumsalze leicht trennen lassen.

α -Sulfaminhemellithylsäure, $C_6H_2 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^2 \cdot CO_2^3H$. $SO_2^5NH_2$. Schwer löslich in kaltem, reichlich in siedendem Wasser, woraus sie in langen, flachen Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkt 238° .

Ihr Baryum Salz, $(C_9H_{10}NSO_4)_2Ba + 5H_2O$, ist ziemlich schwer löslich. Es krystallisirt sehr gut in kleinen, derben, harten, quadratischen oder nahezu quadratischen Tafeln.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf etwa 150° entstand aus dieser Sulfaminsäure eine leicht lösliche, in zarten Blättern krystallisirende Sulfohemellithylsäure, bei weiterem Erhitzen auf $180-190^\circ$ die oben beschriebene Hemellithylsäure vom Schmelzpunkt 144° .

β -Sulfaminhemellithylsäure, $C_6H_2 \cdot CH_3^1 \cdot CO_2^2H \cdot CH_3^3$. $SO_2^5NH_2$. Leichter löslich als die α -Säure. Beim Erkalten der wässrigen Lösung krystallisirt sie in sternförmigen Gruppen mikroskopischer Nadeln. Schmelzpunkt 174° .

Ihr Baryum Salz, $(C_9H_{10}NSO_4)_2Ba + 4H_2O$, ist leicht löslich und krystallisirt in feinen, strahlig vereinigten Nadeln.

Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht aus dieser Sulfaminsäure zunächst eine sehr leicht lösliche Sulfohemellithylsäure. Es ist mir nicht gelungen, durch Erhöhung der Temperatur zu der zweiten Hemellithylsäure selber zu gelangen, sondern die letztere spaltete sich dann sofort weiter in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff, der sich als reines Metaxylol erwies.

Aus beiden Sulfaminsäuren wurden durch gelinde Kalischmelzung krystallisirbare, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Oxyhemellithylsäuren gewonnen, für deren eingehende Untersuchung mein Material nicht ausreichte. Beide Phenolsäuren gaben mit Eisenchlorid eine hellbraune Fällung, aber keine violette oder blaue Färbung. Damit ist über die Stellung der Sulfongruppe in der Hemellithol-sulfonsäure u. s. w. im Sinne der oben angewandten Formeln entschieden.

troorthoxylol ist wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol und schon in kaltem Eisessig. Es krystallisirt in langen, farblosen, glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 71° . — Das Trinitroorthoxylol ist in der Kälte fast unlöslich in Alkohol und Eisessig. Es bildet weisse, glänzende Schuppen, die bei 178° schmelzen. (Drossbach.)

Ich bemerke schliesslich, dass das Hemellithol des Theeröls sich auch ohne Durchgang durch das Sulfamid auf einem Wege gewinnen lässt, welcher sich für seine Darstellung im Grossen eignet. Man löst das möglichst genau auf 170—180° fractionirte Kohlenwasserstoffgemenge in Schwefelsäure, stellt die Baryumsalze der Sulfonsäuren dar, führt die am schwersten löslichen Antheile derselben in Natriumsalz über, fällt die Natriumsalzlösung warm mit unzureichendem Chlorbaryum und wiederholt mit dem Niederschlag diese Operation, bis aus einer Probe des gefällten Baryumsalzes kein unterhalb 194° schmelzendes Sulfamid mehr erhalten wird.

Unter den Producten, welche nach der Friedel-Crafts'schen Methode durch Methylchlorid und Aluminiumchlorid aus den Xylole erhalten werden, habe ich auch jetzt kein Hemellithol auffinden können.

Nächste Sitzung: Montag, 11. October 1886, Abends 7 1/2 Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.