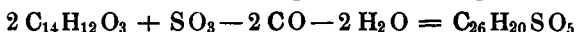


Sie besteht aus einem weissen, amorphen, ungemein elektrischen Pulver, schmilzt gegen  $100^{\circ}$  und giebt mit concentrirter Schwefelsäure noch die Benzilsäurereaction. Gegen Alkalien, Oxydationsmittel und fünfjährig Chlorphosphor ist sie äusserst beständig. Mit Kupferoxyd erhitzt, liefert sie Benzophenon, mit Natronkalk, Tetraphenyläthan.

Neben diesem Benzilsäure-Benzhydrolyäther bildet sich, allerdings in nur sehr geringer Menge, eine schön krystallisirende Substanz, deren Zusammensetzung am besten durch die Formel  $C_{21}H_{13}O_2$  ausgedrückt wird. Sie schmilzt bei  $256-257^{\circ}$  und wird durch alkoholisches Kali in eine bei  $232^{\circ}$  schmelzende Säure verwandelt.

Bei  $100^{\circ}$  bilden sich aus Benzilsäure und Schwefelsäure Sulfosäuren, deren farblose, wässrige Lösungen beim Eintrocknen in der Wärme einen carminrothen Rückstand hinterlassen, der beim Anhauchen verschwindet, bei gelindem Erwärmen wieder zum Vorschein kommt. Diese Sulfosäuren sind es, welche der Auflösung von Benzilsäure in concentrirter Schwefelsäure die charakteristische rothe Farbe ertheilen. Besonders die Natriumsalze einiger dieser Säuren krystallisiren gut.

Nach zahlreichen von uns ausgeführten Analysen verläuft die Reaction im Wesentlichen nach folgenden Gleichungen:



Die Abspaltung von Kohlenoxyd durch concentrirte Schwefelsäure haben wir auch bei Mandelsäure und Diphenylglycolsäure beobachtet; sie scheint, worauf schon v. Pechmann hingewiesen hat, bei allen  $\alpha$ -Oxysäuren stattzufinden.

#### 246. Oscar Jacobsen: Pentamethylbenzoësäure und Durolcarbonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]  
(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die auffallenden Umsetzungen, welche ich bei der Einwirkung kalter, concentrirter Schwefelsäure auf Pentamethylbenzol und Durol beobachtet hatte<sup>1)</sup>, fanden ihre Analogieen in den später untersuchten Veränderungen, die das Monobromdurol<sup>2)</sup> und das Pentaäthylbenzol<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1209; XX, 896.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2837.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 2814.

unter gleichem Einfluss erleiden. Eine Weiterführung der betreffenden Untersuchungen hatte festzustellen, welche andere Seitenketten in ähnlicher Weise wie die Alkylgruppen und die Halogenatome einer Uebertragung durch Schwefelsäure zugänglich sind. Als nächstes Untersuchungsmaterial habe ich hierbei zwei bisher nicht bekannte Monocarbonsäuren hochmethylirter Benzole, nämlich die Pentamethylbenzoësäure und die Durolcarbonsäure in Angriff genommen.

Die Darstellung der Pentamethylbenzoësäure stiess auf so eigenartige Hindernisse, dass in der heutigen Mittheilung, soweit sie sich auf diese Säure bezieht, die vergeblich eingeschlagenen Wege und die Verbindungen, zu deren Kenntniss dieselben beiläufig führten, den grösseren Raum beanspruchen. An der Darstellung dieser Verbindungen hat sich bei erfolglosen Versuchen zur Gewinnung der Säure Herr M. Gottschalk in dem Umfange betheilig, der sich aus meinen Hinweisen auf seine Inauguraldissertation<sup>1)</sup> wird erkennen lassen.

1. Oxydation des Hexamethylbenzols<sup>1)</sup>. Je 20 g Hexamethylbenzol wurden in 60 g reinem Benzol gelöst und mit 2000 g verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. 1.4 auf 5 Vol. Wasser) zwei bis drei Tage lang am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Das Benzol diente dazu, das sonst in den Kühler sublimirende Hexamethylbenzol beständig zurückzuwaschen. Aus der Benzolschicht wurden die entstandenen Säuren durch Ammoniumcarbonat ausgeschüttelt, mittelst Zinn und Salzsäure von Nitroderivaten befreit und im Wasserdampfstrom destillirt. Die mit Wasserdampf flüchtige Säure war nicht die erwartete Pentamethylbenzoësäure, sondern die zweibasische Prehnitoldicarbonsäure. Es gelang auf keine Weise, die Oxydation des Hexamethylbenzols so zu leiten, dass sie auch nur theilweise bei der Bildung der einbasischen Säure stehen geblieben wäre.

Die Prehnitoldicarbonsäure,  $C_6(CH_3)_{1,2,3,4} \cdot (CO_2H)_{2,5,6}^1$ , ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln, aus Alkohol in schönen, derben Prismen, schmilzt bei  $249^0$  und lässt sich durch weiteres Erhitzen destilliren. Beim Erhitzen mit Kalk lieferte die Säure reines Prehnitol.

Prehnitoldicarbonsaures Baryum,  $C_6(CH_3)_4(CO_2)_2Ba + 2H_2O^1$ , ist leicht löslich.

2. Oxydation des Mellithylalkohols. Der Alkohol wurde auf dem Wege durch das Chlorid und das Acetat aus dem Hexamethylbenzol gewonnen.

<sup>1)</sup> M. Gottschalk, Inaug.-Diss., Rostock 1888.

Das Mellithylchlorid,  $C_6(CH_3)_5 \cdot CH_2Cl$ , gewinnt man am leichtesten durch Chloriren des Kohlenwasserstoffs mittelst Phosphor-pentachlorid. Je 40 g Hexamethylbenzol und 50 g Phosphor-pentachlorid werden schnell gemischt und in einem Destillirkolben erhitzt. Schon unter  $100^\circ$  schmilzt das Gemenge und entwickelt dann in regelmässigen Strömen Salzsäure, wobei gleichzeitig Phosphor-trichlorid überdestillirt. Man steigert die Hitze langsam auf schliesslich  $140^\circ$ , worauf das Product beim Erkalten zu einer grossblättrigen Krystall-masse erstarrt. Dasselbe ist äusserst leicht löslich in Aether, sehr leicht in Benzol, Petroläther und Chloroform, aber schwer löslich in kaltem Alkohol. Es enthält zunächst noch kleine Mengen von Hexa-methylbenzol und anscheinend von einem Dichlorid. Für die Rein-darstellung des Mellithylchlorids krystallisirt man zweckmässig die Masse wiederholt aus alkoholhaltigem Aether, wobei sich das Hexa-methylbenzol in der ersten Ausscheidung anhäuft. Das Chlorid bildet dann lange rhombische Blättchen. Es schmilzt bei  $99^\circ$  und destillirt selbst unter gewöhnlichem Luftdruck ohne erhebliche Zersetzung. Der Siedepunkt liegt bei ungefähr  $285^\circ$ .

Viel leichter als das Chlorid lassen sich das Acetat und der Alkohol durch Krystallisiren vollständig reinigen.

Mellithylacetat,  $C_6(CH_3)_5 \cdot CH_2O \cdot CO \cdot CH_3$ . Man erhitzt die Eisessiglösung des Chlorids einige Stunden lang mit überschüssigem essigsäurem Kalium im Wasserbade, fällt mit Wasser, krystallisirt aus Weingeist, destillirt im Vacuum und reinigt das Acetat vollends durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, Essigsäure und warmem Alkohol, nur mässig leicht in Alkohol von  $0^\circ$ .

Die alkoholische Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einem aus kleinen Blättchen oder flachen Prismen bestehenden Krystallbrei. Die Verbindung schmilzt bei  $85^\circ$  und siedet unzersetzt bei ungefähr  $310^\circ$ .

Mellithylalkohol,  $C_6(CH_3)_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Der aus dem Acetat durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge gewonnene Alkohol ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol. Die warm gesättigte alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der aus kleinen, harten Prismen besteht. Bei langsamem Verdunsten erhält man grosse, wasserhelle, vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche. Schmelzpunkt  $160.5^\circ$ .

Es wurde vergeblich versucht, durch Oxydation dieses Alkohols die Pentamethylbenzoëssäure zu gewinnen. Bei Anwendung von Chrom-säure entstanden nur mehrbasische Säuren, verdünnte Salpetersäure erzeugte ausserdem grosse Mengen harziger Nitroproducte, und von übermangansaurem Kalium wurde ein Theil des Alkohols schon vollständig zerstört, während der Rest noch unangegriffen blieb.

### 3. Oxydation des Methyl-Pentamethylphenylketons und der Pentamethylphenylglyoxylsäure.

Methyl-Pentamethylphenylketon,  $C_6(CH_3)_5 \cdot CO \cdot CH_3$  <sup>1)</sup>. 75 g Aluminiumchlorid wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit Schwefelkohlenstoff übergossen und dann unter Eiskühlung allmählich eine Lösung von 70 g Pentamethylbenzol in 50 g Acetylchlorid hinzugegossen. Als nach etwa einer Stunde Alles eingetragen war, wurde die bei längerer Dauer zur Verharzung führende Reaction durch Eintragen in viel Wasser unterbrochen, wobei sich das Keton in festem Zustande abschied. Bei anhaltender Destillation im Wasserdampfstrom sammelt sich das Keton als weisse, blättrig krystallinische Masse im Kühler an und lässt sich durch Krystallisiren aus Alkohol leicht vollständig reinigen. Man erhält es so in perlmutterglänzenden Blättchen, die sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht lösen. Schmelzp. 85°. Siedep. 285—286°.

Die Pentamethylphenylglyoxylsäure,  $C_6(CH_3)_5 \cdot CO \cdot CO_2H$ , gewann ich durch Eintragen von 15 g Aluminiumchlorid in eine warme Lösung von 50 g Pentamethylbenzol in 40 g Chloroxalsäureäthylester. Nach einstündigem mässigen Erhitzen wurde das wieder erkaltete Reactionsproduct vorsichtig mit Wasser behandelt, das in der Wärme ölige Gemenge mit salzsäurehaltigem warmen Wasser gewaschen und zur Verseifung des Esters mit heisser Natronlauge geschüttelt. Die von dem geschmolzenen Pentamethylbenzol getrennte alkalische Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei des in verdünnter Natronlauge schwerlöslichen Natriumsalzes, aus welchem nach wiederholtem Umkrystallisiren die Säure abgeschieden wurde.

Aus dem Methyl-Pentamethylphenylketon erhält man die Säure leicht durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganats in der Kälte <sup>1)</sup>.

Wird eine mässig concentrirte, kalte Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure versetzt, so geseht sie zu einem Brei der voluminös und völlig weiss ausfallenden Säure. Nach wenigen Minuten aber verflüssigt sich dieser Brei, und an Stelle der weissen, voluminösen Krystallmasse treten dann dichtere, gelbe Krystalle auf. Aus sehr verdünnten, kalten Lösungen abgeschieden, lässt sich die Säure im Dunkeln tagelang im farblosen Zustande aufbewahren, färbt sich aber am Licht gelb. Aus warmen Lösungen wird sie sofort gelb gefällt. Die Analyse ergab für die gelbe, wie für die weisse Säure die Formel  $C_{13}H_{16}O_3$  <sup>1)</sup>.

Aus warmem, etwas verdünntem Alkohol krystallisirt die Säure sehr schön in gelben, glasglänzenden Prismen, die bei 122° schmelzen. Sie löst sich sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

<sup>1)</sup> M. Gottschalk, Inaug.-Diss., Rostock 1888.

Das Natriumsalz,  $C_6(CH_3)_5 \cdot CO \cdot CO_2Na + 3H_2O$  <sup>1)</sup>, ist mässig leicht löslich in kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser, sehr schwer in verdünnter Natronlauge. Es krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen, am besten aus etwas alkalischer Lösung. Am Licht färbt es sich allmählich gelb.

Baryumsalz,  $(C_{13}H_{15}O_3)_2Ba + 5H_2O$  <sup>1)</sup>. Weisse Krystallwarzen. In kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Kupfersalz,  $(C_{13}H_{15}O_3)_2Cu + 5H_2O$  <sup>1)</sup>. Leicht lösliche Nadeln.

Das Silbersalz und das Bleisalz sind weisse, fast unlösliche Niederschläge.

Von den verschiedensten Versuchen, diese Ketonsäure oder direct das Keton durch Oxydation in Pentamethylbenzoësäure überzuführen, hatte keiner den gewünschten Erfolg. Uebermangansaueres Kalium erzeugte aus dem Keton auch in der Wärme nur die Ketonsäure. Darüber hinaus trat vollständige Verbrennung ein. Chromsäure in Eisessiglösung wirkte ebenso, d. h. ein Theil der Ketonsäure wurde vollständig zerstört, während der Rest unangegriffen blieb.

#### 4. Einwirkung von Harnstoffchlorid und Aluminiumchlorid auf Pentamethylbenzol <sup>1)</sup>.

20 g Pentamethylbenzol wurden in 60 g Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 20 g Harnstoffchlorid und dann allmählich mit 24 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Reaction vollendete sich rasch beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs wurde der Rückstand vorsichtig mit Wasser behandelt und das darin Unlösliche aus Alkohol krystallisirt. Auf diese Weise wurde eine gute Ausbeute (fast 80 pCt. der theoretischen) von dem weiter unten beschriebenen Amid der Pentamethylbenzoësäure gewonnen, indess liess sich die Säure selber aus diesem Amid auf dem gewöhnlichen Wege ebenso wenig darstellen, wie dies nach der schon von Hofmann <sup>2)</sup> gemachten Beobachtung aus dem Nitril möglich ist. Concentrirte wässerige oder weingeistige Salzsäure wirkte auf das Amid erst bei einer Temperatur ein, bei welcher die Pentamethylbenzoësäure sich bereits in Kohlensäure und Pentamethylbenzol spaltet. Bei verschiedenen Versuchen, die Säure durch Erhitzen des Amids mit mässig concentrirter Schwefelsäure zu gewinnen, zeigte sich, dass auch hier die Temperatur, bis zu welcher das Amid der Einwirkung widersteht, derjenigen wenigstens sehr nahe liegt, bei welcher die Pentamethylbenzoësäure gespalten und das entstehende Pentamethylbenzol durch die Schwefelsäure in bekannter Weise weiter verändert

<sup>1)</sup> M. Gottschalk, Inaug.-Diss., Rostock 1888.

<sup>2)</sup> Hofmann, diese Berichte XVIII, 1825.

wird. Allerdings gelang es mitunter, in äusserst geringer Menge eine nahe über 200<sup>0</sup> schmelzende Säure zu isoliren, welche für die gesuchte Pentamethylbenzoëssäure gehalten werden konnte, aber für eine praktische Darstellung der letzteren konnte dies Verfahren durchaus nicht in Betracht kommen.

##### 5. Einwirkung von Natriumamalgam auf Brompenta- methylbenzol und Chlorameisenester.

Bei Benutzung dieser Methode erhielt M. Gottschalk <sup>1)</sup> ebenfalls nur geringe Spuren einer Säure, doch dürfte in diesem Falle der Misserfolg nur auf die Unbekanntschaft mit der erst später von mir beobachteten Thatsache zurückzuführen sein, dass die Ester der Pentamethylbenzoëssäure selbst bei stundenlangem Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht oder kaum verändert werden.

Das Quecksilberdipentamethylphenyl,  $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_5]_2\text{Hg}^1$ ), welches bei dieser Gelegenheit gewonnen wurde, ist fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, leicht in heissem Xylol, aus welchem es beim Erkalten in kleinen Prismen krystallisirt. Es schmilzt bei 266<sup>0</sup> und destillirt in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung und Quecksilberabscheidung.

##### 6. Einwirkung von Carbonylchlorid und Aluminium- chlorid auf Pentamethylbenzol.

Diese Reaction liefert leicht und in sehr befriedigender Ausbeute die gesuchte Pentamethylbenzoëssäure.

In 50 g Phosgen, welches auf — 10<sup>0</sup> abgekühlt war, trug ich 70 g Pentamethylbenzol und dann allmählich 5 bis 10 g Aluminiumchlorid ein, worauf das Ganze zwei Wochen lang unter jeweiligem Umschütteln bei nicht über 0<sup>0</sup> steigender Wintertemperatur stehen blieb. Die Flüssigkeit wurde dann kurze Zeit in flachen Schalen der feuchten Luft ausgesetzt, darauf mit Wasser und überschüssiger Natronlauge erwärmt, um das Säurechlorid in das Natriumsalz überzuführen, die Lösung des letzteren von dem unangegriffen gebliebenen Antheil des Pentamethylbenzols und kleinen Mengen von Ketonen getrennt und mit Salzsäure gefällt.

Pentamethylbenzoëssäure,  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Die Säure ist fast unlöslich in kaltem, etwas reichlicher löslich in siedendem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in feinen, flachen Nadeln krystallisirt. Sie löst sich namentlich in der Hitze sehr leicht in Alkohol, aber sehr wenig in Alkohol, der mit Salzsäuregas gesättigt ist. Aus ungefähr 70procentigem Weingeist krystallisirt sie besonders schön in durchsichtigen, sehr langen, dünnen, aber wohlausgebildeten, vier-

<sup>1)</sup> M. Gottschalk, Inaug.-Diss., Rostock 1888.

seitigen oder sechsseitigen Prismen, aus verdünnterem Weingeist in grossen, langen Blättern oder flachen Nadeln. Sie schmilzt bei  $210.5^{\circ}$ , ist mit Wasserdämpfen flüchtig und lässt sich bei einiger Vorsicht auch für sich ganz unzersetzt destilliren. Bei der Destillation mit Kalk liefert sie reines Pentamethylbenzol. Auch durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $200^{\circ}$  wird leicht und vollständig die Spaltung in Pentamethylbenzol und Kohlensäure bewirkt. Ich habe die untere Temperaturgrenze, bei welcher diese Spaltung noch eintritt, nicht festgestellt. Jedenfalls liegt sie niedriger, als für irgend eine der bisher bekannten methylirten Benzoësäuren.

Das Calciumsalz,  $(C_{12}H_{15}O_2)_2Ca$ , ist ziemlich schwer löslich, und zwar in heissem Wasser nur wenig leichter als in kaltem. Es krystallisirt während des Verdampfens seiner Lösung ohne Krystallwasser in kleinen, derben, zarten, wohlausgebildeten Prismen.

Das Baryumsalz,  $(C_{12}H_{15}O_2)_2Ba + 2H_2O$ , welches namentlich in der Hitze viel leichter löslich ist, als das Calciumsalz, krystallisirt beim Erkalten in grossen, dünnen Blättern.

Der Methylester,  $C_6(CH_3)_5.CO_2.CH_3$ , wird leicht durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure gewonnen. Er ist fest, schmilzt bei  $67.5^{\circ}$ , erstarrt zu einer harten, langstrahlig krystallisirten Masse und siedet unzersetzt bei  $299-300^{\circ}$ <sup>1)</sup>. Aus Alkohol oder Methylalkohol, worin der Ester leicht löslich ist, krystallisirt er in sehr grossen Blättern.

Der Ester wird ganz auffallend schwer verseift. Selbst nach mehrstündigem Kochen mit concentrirter alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler war nur eine geringe Spur zersetzt. Dagegen trat schnell vollständige Verseifung ein, als der Ester im geschlossenen Rohr mit alkoholischer Kalilauge auf  $200-220^{\circ}$  erhitzt wurde.

Das Amid,  $C_6(CH_3)_5.CO.NH_2$ <sup>2)</sup>, von dessen Bildung aus Harnstoffchlorid und Pentamethylbenzol bereits die Rede war, krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Blättchen, die bei  $206^{\circ}$  schmelzen. Es ist in heissem Wasser schwer, in kaltem fast garnicht löslich. Durch mehretündiges Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge wird es kaum angegriffen. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure erfolgt die Abspaltung der Amidogruppe erst über  $150^{\circ}$  und das Product ist dann nicht Pentamethylbenzoësäure, sondern das durch Kohlensäureabspaltung daraus entstandene Pentamethylbenzol.

Das Nitril,  $C_6(CH_3)_5.CN$ , wurde schon vor vier Jahren von Hofmann<sup>3)</sup> aus dem Amidopentamethylbenzol dargestellt. Aus der

<sup>1)</sup> Quecksilber ganz im Dampf. An demselben Thermometer siedete  $\alpha$ -Naphthylamin unter gleichen Bedingungen bei  $301^{\circ}$ .

<sup>2)</sup> M. Gottschalk, Inaug.-Diss., Rostock 1838.

<sup>3)</sup> Hofmann loc. cit.

Pentamethylbenzoësäure gewinnt man es leicht durch Erhitzen mit Bleirhodanid. Es destillirt dabei und erstarrt sofort zu einer farblosen, strahlig krystallinischen Masse. In Wasser ist es unlöslich, in eiskaltem Alkohol ziemlich schwer, in heissem sehr leicht löslich. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallisirt es sehr schön in langen, glasglänzenden Nadeln.

Den Schmelzpunkt fand ich bei  $170^{\circ}$  ( $168^{\circ}$  nach Hofmann), den Siedepunkt bei  $294-295^{\circ}$  ( $290-292^{\circ}$  H.).

Von alkoholischer Kalilauge wird das Nitril selbst bei  $220^{\circ}$  durchaus nicht angegriffen. Die Einwirkung concentrirter Salzsäure beginnt zwischen  $210$  und  $215^{\circ}$ , verläuft aber bei dieser Temperatur nur langsam. Unterbricht man das Erhitzen vor ihrer Beendigung, so ist dem unveränderten Nitril nicht etwa Pentamethylbenzoësäure, sondern ausschliesslich Pentamethylbenzol beigemischt. Bei  $220-230^{\circ}$  erfolgt die Zersetzung in Ammoniak, Pentamethylbenzol und Kohlensäure schnell und vollständig. Irgendwelche Nebenproducte oder eine Färbung treten dabei nicht auf.

#### Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Pentamethylbenzoësäure.

Die Pentamethylbenzoësäure löst sich in kalter Schwefelsäure zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit. Wird diese Lösung sofort oder nach kurzer Zeit in Wasser gegossen, so scheidet sich die Säure unverändert wieder aus. Lässt man aber die Schwefelsäurelösung längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen, so beginnen nach einigen Stunden ähnliche Erscheinungen aufzutreten, wie bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Pentamethylbenzol, d. h. die Flüssigkeit färbt sich röthlich-gelb bis braun und lässt allmählich einen deutlichen Geruch nach schwefeliger Säure hervortreten. Gleichzeitig beginnt eine langsame, regelmässige Kohlensäureentwicklung. Noch nach 8—14 Tagen findet man übrigens einen grossen Theil der Pentamethylbenzoësäure unverändert wieder. Fällt man durch Wasser und entzieht dem Niederschlag mittelst Sodalösung die unzersetzte Säure, so hinterbleibt ein bräunlicher Rückstand, der Hexamethylbenzol enthält. Dem letzteren sind höher schmelzende, gefärbte Substanzen beigemischt, wie sie durch langdauernde Einwirkung von Schwefelsäure auf Hexamethylbenzol entstehen, und es gelingt nur schwierig, durch Destillation im Vacuum und Krystallisiren aus toluolhaltigem Alkohol einen Theil des Hexamethylbenzols in reinem Zustande zu isoliren.

Die mit Wasser ausgefällte Flüssigkeit enthält ausser der Schwefelsäure nur Prehnitolsulfonsäure, die sich durch Ueberführung in ihr schwer lösliches Baryumsalz und das bei  $187^{\circ}$  schmelzende Sulfamid leicht identificiren lässt.



Die Zersetzung der Pentamethylbenzoësäure durch kalte Schwefelsäure verläuft also in der Weise, dass langsam Kohlensäure abgespalten und das Pentamethylbenzol in dem Maasse, wie es entsteht, zu Hexamethylbenzol und Prehnitol umgesetzt wird.

In analoger Weise wie durch Schwefelsäure wird die Pentamethylbenzoësäure auch durch kalte Salpeterschwefelsäure zersetzt. Unter rascher Kohlensäureabspaltung bilden sich Dinitroprehnitol (Schmelzpunkt  $178^{\circ}$ ) und die harzigen, in überschüssigen kohlensauren Alkalien löslichen Zersetzungsproducte des Hexamethylbenzols.

#### Durolcarbonsäure, $C_6H(CH_3)_4 \cdot CO_2H$ .

Die Säure wurde nach demselben Verfahren, wie die Pentamethylbenzoësäure durch Einwirkung von Phosgen und Aluminiumchlorid auf Durol gewonnen.

Sie ist sehr wenig löslich in kaltem, etwas reichlicher in siedendem Wasser. Beim Erkalten der wässrigen Lösung krystallisirt sie in sehr kleinen, kurzen, vierseitigen Prismen. Von Alkohol wird sie äusserst leicht gelöst. Die sehr concentrirte alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus flachen Prismen bestehenden Krystallmasse. Aus heissem, verdünntem Weingeist krystallisirt die Säure sehr schön in grossen, langen Blättern. Sie schmilzt bei  $179^{\circ}$ <sup>1)</sup> und erstarrt zu einer harten, gross krystallisirten Masse. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig, bei einiger Vorsicht auch für sich ganz unzersetzt destillirbar. Durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf  $200-220^{\circ}$  wird sie glatt in Durol und Kohlensäure gespalten.

Das Calciumsalz,  $(C_{11}H_{13}O_2)_2Ca$ , ist schwerlöslich, und zwar in heissem Wasser nicht wesentlich leichter, als in kaltem, so dass es sich nicht durch Abkühlen krystallisiren lässt. Während des Verdampfens scheidet es sich in kurzen, derben, harten Prismen ab. Es ist wasserfrei. Bei der Destillation mit Kalk liefert es reines Durol.

Baryumsalz,  $(C_{11}H_{13}O_2)_2Ba + 4H_2O$ . Mässig leicht löslich. Beim Erkalten seiner wässrigen Lösung krystallisirt es in zusammenhängenden Gruppen sehr kleiner Blätter.

Der Methylester,  $C_6H(CH_3)_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Er schmilzt bei  $59^{\circ}$  und siedet unzersetzt bei  $268-269^{\circ}$  (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Der geschmolzene

---

<sup>1)</sup> Die von Claus (diese Berichte XX, 3103) für Durolcarbonsäure gehaltene, bei  $109^{\circ}$  schmelzende Säure kann mit der meinigen nicht wohl identisch sein. Dagegen haben allem Anschein nach Meyer und Ador (Jahresberichte 1879 S. 562) in der »bei  $180^{\circ}$  schmelzenden, destillirbaren, in Wasser fast unlöslichen Säure«, welche sie neben anderen Producten durch Oxydation des Durylbenzoyls mittelst Kaliumpermanganat erhielten, bereits die Durolcarbonsäure unter Händen gehabt.

Ester erstarrt zu einer harten, grossblättrigen Krystallmasse. Die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge erfolgt ebenso schwer, wie bei dem Ester der Pentamethylbenzoësäure. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler war kaum eine Spur des Kaliumsalzes entstanden. Dagegen tritt schnell vollständige Verseifung ein, wenn der Ester mit alkoholischer Kalilauge im Rohr auf  $210^{\circ}$  erhitzt wird.

Das Nitril,  $C_6H(CH_3)_4 \cdot CN$ , wurde durch trockne Destillation der Säure mit Bleirhodanid gewonnen. Es ist sehr leicht löslich in starkem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr langen, spröden, glasglänzenden Nadeln, die bei  $76-77^{\circ}$  schmelzen. Es gelingt nicht, durch Erhitzen mit Salzsäure aus dem Nitril wieder die Säure zu gewinnen, ebenso wenig, wie dies bei dem Nitril der Pentamethylbenzoësäure und bei dem von Hofmann<sup>1)</sup> dargestellten Nitril einer andern Tetramethylbenzoësäure möglich ist. Steigert man die Hitze auf  $210-220^{\circ}$ , so wird allerdings das Nitril gespalten, aber gleichzeitig zerfällt die Säure weiter in Kohlensäure und Durol.

#### Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Durolcarbonsäure.

Auch die Durolcarbonsäure wird von kalter Schwefelsäure zunächst unverändert gelöst. Allmählich tritt Bräunung und Schwefligsäuregeruch auf. Dabei wird äusserst langsam Kohlensäure entwickelt. Selbst nach mehreren Wochen kann die Hauptmenge der Säure durch Wasser unverändert wieder abgeschieden werden. Immerhin entstehen in sehr geringer Menge ein in kohlenausem Natrium nicht löslicher, brauner Rückstand und wenigstens zwei Sulfonsäuren. Zusammengehalten mit der langsamen Kohlensäureentwicklung scheint dies eine analoge Zersetzung, wie sie bei der Pentamethylbenzoësäure stattfindet, anzudeuten. Bei dem trägen Verlauf der Reaction wird indess das auch hier zu erwartende Hexamethylbenzol durch die Schwefelsäure anscheinend vollständig zerstört.

Jedenfalls ergab der Versuch mit Sicherheit, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Durolcarbonsäure nicht etwa, wie bei den pentaalkyirten Benzolen, eine Umsetzung in die nächst höhere und die nächst niedrigere homologe Verbindung stattfindet, eine Umsetzung, bei welcher hier ausser der Pentamethylbenzoësäure oder ihren Umwandlungsproducten eine Trimethylbenzoësäure hätte auftreten müssen.

Ebenso wenig wird eine Uebertragung des Carboxyls bewirkt.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3103.