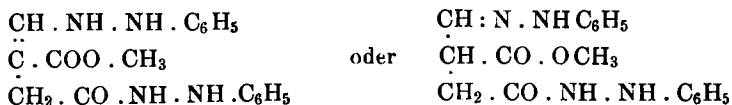


Stickstoffbestimmung nach könnte der Substanz die folgende Constitution zukommen:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$ .

Procente: N 16.47.

Gef. » » 16.75.

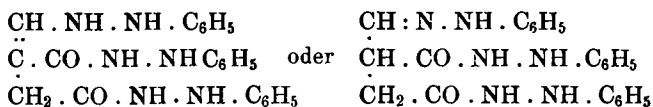
Weniger gut allerdings stimmt auf diese Zusammensetzung das Ergebniss der Kohlenstoffbestimmung:

Ber. Procente: C 63.53, H 5.88.

Gef. » » 64.16, 64.4, 64.41. » 6.11, 6.19, 6.0.

Möglicherweise also ist der Körper als Hydrazon-Hydrazid der Oxyitakon- oder Formylbernsteinmethylestersäure aufzufassen.

Die Reaction zwischen Akonsäure und Phenylhydrazin lieferte eine ebenfalls aus Methylalkohol in weissen Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmp. 178—179°, welcher vielleicht die folgende Constitutionsformel zuzuschreiben ist:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2$ .

Procente: N 20.19.

Gef. » » 20.83.

Es würde somit das Hydrazon-Dihydrazid der »Formylbernstein-säure« vorliegen.

Ich hoffe über diese Substanzen bald eingehender berichten zu können.

Bonn, December 1894.

### 637. P. Jannasch und M. Weiler: Ueber die Derivate des Isodurools.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. December.)

Zur Aufklärung einer Reihe von einander abweichender Angaben verschiedener Forscher über Isodurool-Derivate entschlossen wir uns zu einem erneuten Studium des von dem Einen von uns im Jahre 1875 dargestellten ersten flüssigen Tetramethylbenzols<sup>1)</sup>. Da bei der von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 355 und Ann. d. Chem. 198, 330.

Jacobsen angewandten Darstellungsmethode des Isodurols aus Mesitylen, Chlormethyl und Aluminiumchlorid neben niederen und höheren Homologen auch noch die zwei damit isomeren Tetramethylbenzole, das Durol und das Prehnitol<sup>1)</sup> entstehen, verzichteten wir natürlich auf ein derartiges unsicheres und für Constitutionsermittelungen wissenschaftlich werthloses Ausgangsmaterial und gaben ohne Zögern dem älteren synthetischen, wenn auch mühsameren und minder reichliche Ausbeute liefernden Herstellungsverfahren den Vorzug.

Ein zunächst von uns benutztes Mesitylen, welches aus Theeröl gewonnen war, bestand nach genauerer Untersuchung desselben zum grössten Theil aus Pseudocumol, da sein Monobromderivat über die Hälfte Brompseudocumol vom Schmelzpunkt  $73^{\circ}$  lieferte, während die davon abgeseugte Flüssigkeit in einer Kältemischung gar nicht mehr erstarrte. Das aus Aceton dargestellte reine Mesitylen des Handels enthielt nur geringe Mengen höher siedender Homologe, welche aber durch öfteres Fractioniren leicht und vollständig abgeschieden werden konnten. Beim Monobromiren unseres ganz constant bei  $162-163^{\circ}$  siedenden Mesitylens unter Zusatz von etwas Jod erhielten wir, trotzdem das Brom in der Kälte nur sehr langsam während mehrerer Tage zugetropfelt wurde, nicht mehr als  $50-60$  pCt. der theoretischen Ausbeute an genau bei  $229-230^{\circ}$  (corr.) siedendem Monobrommesitylen, das in einer Kältemischung völlig hart erstarrte und bei  $+1.5^{\circ}$  wieder vollkommen schmolz. Der Rest des Mesitylens war etwa zur Hälfte unangegriffen, zur Hälfte aber dibromirt usw. Die Darstellung des Isodurols geschah in der bekannten Weise<sup>2)</sup>, nur mit der kleinen Verbesserung, dass in das obere Ende des aufrechten Kühlers noch ein besonderes verschliessbares Glasröhrchen eingefügt wurde, um im Verlaufe der Reaction nach Bedarf Jodmethyl nachfüllen zu können. Um das Herausschleudern von Flüssigkeit aus dem Kühlrohr wirksam zu vermeiden, liessen wir das Gasentwicklungsrohr  $75$  mm tief in Quecksilber tauchen. Die Reaktionsmasse wurde nach dem Erkalten einige Male mit Benzol ausgelaugt und die immer aus drei Kolben erhaltenen Natriumrückstände vereinigt und aus einem kleineren Kolben mit voller leuchtender Flamme zur Abdestillation erhitzt, wobei noch beachtenswerthe Mengen von Flüssigkeit übergingen. Durch sehr häufiges und sorgfältiges Fractioniren (zum Schluss über Natrium) erhielten wir durchschnittlich  $20-25$  pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Isodurolo, das vollständig bei  $196-197^{\circ}$  (corr.) überging. Ein Drittel des angewandten Brommesitylens war trotz absoluter Trockenheit der Gefässe und Reagentien zu Mesitylen reducirt, der Rest theils verkohlt, theils in über  $300^{\circ}$  siedende Kohlenwasserstoffe verwandelt, die schon früher von uns beschrieben wurden<sup>3)</sup>.

1) Diese Berichte 15, 8153; 18, 338 u. 657; 19, 1553; 20, 3097.

2) Ann. d. Chem. 198, 380.

3) Diese Berichte 27, 2521.

## Dibromisodurool.

Dasselbe wurde mittels überschüssigen Bromwassers dargestellt und besass genau den früher von Jannasch<sup>1)</sup> zu 199° angegebenen Schmelzpunkt. Die sorgfältig untersuchten alkoholischen Mutterlaugen der Verbindung enthielten kein anderes Derivat, gleichzeitig ein schöner Beweis für die vollkommene Reinheit unseres Kohlenwasserstoffes. Ein bei 209°<sup>2)</sup> schmelzendes Dibromderivat haben wir niemals beobachten können.

## Dinitroisodurool.

Durch Eintröpfeln des Isodurools in einen grossen Ueberschuss von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure (Dichte 1.4) und concentrirter Schwefelsäure entstanden zwei Nitroproducte von den Schmelzpunkten 181 und 112°. Ersteres bildete sich in etwas grösserer Menge. Dieselben Resultate erhielten wir, wenn wir den Kohlenwasserstoff in Eisessig lösten. Durch Eintragen des Isodurools blos in rauchende Salpetersäure bildete sich mehr von dem niedriger und weniger von dem höher schmelzenden Product. Mit Alkohol oder Benzol, worin die beiden Verbindungen sich leicht lösten, war eine Trennung derselben kaum zu erreichen, aber verhältnissmässig leicht durch Anwendung von Aceton. Das hochschmelzende Product krystallisirte daraus in etwas gefärbten, oft über 1 cm langen Prismen und ergab 12.49 pCt. Stickstoff, während die Theorie für Dinitroisodurool 12.53 pCt. erfordert. Das niedrig schmelzende Nitroderivat krystallisirte in farblosen, grossen Prismen und ergab bei zwei Analysen 14.60 und 14.48 pCt. Stickstoff. Hierdurch ist die bei der Nitrirung des Isodurools entstehende zweite Verbindung als ein Dinitroxylol zu betrachten, dessen theoretischer Stickstoffgehalt 14.33 pCt. beträgt. Eine Carboxylgruppe war in dem Körper nicht vorhanden, da er sich in Alkalien nicht löste. Von den bis jetzt aufgefundenen Dinitroxylolen hat keines denselben Schmelzpunkt. Die genauere Sonderuntersuchung dieser leicht zugänglichen Verbindung haben wir für eine spätere Mittheilung bestimmt. Ein Dinitroisodurool von dem Schmelzpunkte 156° (a. a. O.), oder von 165° Schmelzpunkt<sup>3)</sup> ist von uns nicht erhalten worden.

## Oxydation des Isodurools.

Da die Oxydation des reinen Isodurools mit verdünnter Salpetersäure nur äusserst schwierig vor sich geht und schliesslich hauptsächlich Nitroderivate und mehrbasische Säuren neben nur höchst geringen Mengen einbasischer entstehen, suchten wir durch ein anderes Verfahren zum Ziele zu gelangen. a) Durch langsames Eintröpfeln

<sup>1)</sup> cf. auch dessen »Gesammelte chem. Forschungen« I, 29 (Verlag von Ruprecht in Göttingen 1888).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 1853.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 12, 331.

einer Eisessiglösung von Isodurool (1 g zu 20 ccm) in eine warme Lösung von Chromsäure (1.5 g zu 40 ccm Eisessig = die theoretische Menge) trat sogleich Oxydation ein; doch wurde hierbei ein Theil des Kohlenwasserstoffs völlig verbrannt und der Rest überhaupt nicht oxydirt. b) Durch eintägiges Erhitzen von Isodurool mit der theoretischen Menge einer sehr verdünnten alkalischen Kaliumpermanganatlösung (1 : 120) auf dem Wasserbade hatten sich neben ganz geringen Mengen von einbasischen Säuren wesentlich mehrbasische gebildet. c) Durch Salpetersäure 1:6 Wasser wurde das Isodurool überhaupt nicht mehr angegriffen, auch nicht nach sehr langem Kochen (20—24 Stunden). d) Durch Erhitzen einer Lösung von 1 g Isodurool, 5 oder 10 ccm Salpetersäure in 30 ccm Eisessig erhielten wir neben etwas unangegriffenem Kohlenwasserstoff ein gelbes Oel, das in Wasser untersank, sich nicht in Kalilauge löste und einen höchst widerlichen, isonitrilartigen Geruch besass. e) Eine Oxydation des Isodurools mit sehr verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr führte endlich zum Ziel. 1 g Isodurool mit 5 ccm concentrirter Salpetersäure und 15 ccm Wasser 12 Stunden auf 150° erhitzt, ergab zunächst ausschliesslich Nitrosäure; allein bei Vornahme der Oxydation mit noch geringeren, wie auch stärker verdünnten Säuremengen bei etwas niederen Temperaturen gewannen wir befriedigende Ausbeuten von ein- und zweibasischer Säure. Am zweckmässigsten verfährt man, wenn man in je einer Bombe 1 g Isodurool, 2.5 ccm Salpetersäure (1.4 D.) und 50 ccm Wasser zunächst 15—20 Stunden auf 115° erhitzt und von jetzt ab erst, wenn bereits ein Theil der Salpetersäure chemisch verbraucht ist, die Temperatur bis 130° steigert und hierbei noch ca. 8 Stunden lang erhitzt. Bei höherer Wärme tritt leicht eine reichlichere Nitrirung ein, bei noch grösserer Verdünnung der Salpetersäure verläuft aber die Oxydation viel zu langsam. Aus 24 g Isodurool erhielten wir nach obiger Methode hinreichende Quantitäten Säure für die folgenden Versuche.

Die in der Bombenflüssigkeit theils in Flocken, theils in klebrigen Klumpen ausgeschiedene Säure wurde abfiltrirt, in Kalilauge gelöst und durch Dampf-Einleiten von unverändertem Kohlenwasserstoff befreit. Die restirende alkalische Lösung wurde nun mit der Bombenflüssigkeit selbst vereinigt und nach dem Concentriren und Ansäuern mit Salzsäure der Dampfdestillation unterworfen. Erst nach Abdestillation von ca. 7 L Wasser waren die einbasischen Säuren beinahe vollständig übergegangen. Die Hauptmenge der Säuren hatte sich im Destillate theils flockig, theils in Form allmählich erstarrender Tropfen ausgeschieden, der Rest war in der grossen Wassermasse gelöst.

#### Einbasische Säuren.

Die direct ausgeschiedene Säure des Destillates (2—3 g) wurde in das Kalksalz verwandelt, welches nach mehrmaligem Umkrystalli-

siren in weissen glänzenden Nadeln anschoss. Die hieraus mit Salzsäure isolirte Säure wurde in wenig Aceton gelöst und dazu etwa das doppelte Volumen Ligroïn gefügt. Beim Erkalten schieden sich schöne,  $\frac{1}{2}$  cm lange und halb so breite und dicke Prismen aus vom Schmp. 214—215°, die identisch waren mit der zuerst von Jannasch und Bielefeldt erhaltenen  $\alpha$ -Isodurylsäure. Die Mutterlaugen des Kalksalzes zeigten sich durch beigemengte Nitrosäure gelb gefärbt; sie wurden mit den im Dampfdestillate gelöst gebliebenen Säuren vereinigt. Diese vereinigten Lösungen wurden mit überschüssigem Kali versetzt, eingedampft, mit Salzsäure ausgefällt und die filtrirten und mit Eiswasser gewaschenen Säuren in die Kalksalze übergeführt. Durch häufiges Umkrystallisiren bekamen wir bis zu 1 cm lange weisse Prismen, die sich in heissem und kaltem Wasser etwa gleich löslich erwiesen. Durch Ansäuern der Lösungen mit Salzsäure krystallisirte die freie Säure sogleich in längeren feinen glänzenden Nadeln aus, welche aus Aceton, worin sie leicht löslich, in 1 cm langen und ebenso breiten compacten sechsseitigen Tafeln krystallisirten, und sich auch aus Ligroïn, worin sie schwerer löslich sind, ebenfalls gross-tafelförmig, wenn auch nicht in so vollendet vollkommen und klaren Formen, ausschieden. Der Schmelzpunkt der reinen Krystalle lag bei 151.5—152°. Einmal schieden sich aus der Ligroïnlösung anfänglich wenige Tafeln aus, worauf sich das ganze Gefäss mit haarfeinen langen Nadeln erfüllte, die sich jedoch bald wieder in die Tafeln zurückverwandelten. Allem Anschein nach liegt hier ein Fall von Dimorphie vor. Die verschiedenen Mutterlaugen-Kalksalze krystallisirten zwar sehr gut, die daraus erhaltenen freien Säuren besaßen aber in weiten Grenzen liegende Schmelzpunkte, sodass sich also durch Umkrystallisiren der Kalksalze keine erfolgreichen Trennungen erwarten liessen. Alle ausgefällte Säure wurde daher zuerst mit Zinn und Salzsäure reducirt, wobei sie theilweise schmolz, und schliesslich aus dem zunächst hierfür allein geeigneten Trennungsmittel, dem zuerst von Jacobsen benutzten Ligroïn krystallisirt. Neben aus feinen Nadelchen bestehenden Warzen, welche jede Krystallisation aufwies, traten häufig compacte Prismen auf, die leicht durch Auslese von den ersteren getrennt werden konnten. Sie erwiesen sich durch ihren über 200° liegenden Schmelzpunkt als  $\alpha$ -Isodurylsäure. Aus den Warzenaggregaten, welche einen sehr unregelmässigen Schmelzpunkt besaßen, konnten wir mit grosser Mühe einige Male Nadeln vom Schmp. 126.5—127° und mitunter auch Täfelchen vom Schmp. 151° isoliren. Nach unermüdlichem Umkrystallisiren von etwa 3 g dieses Säuregemisches, wozu nach und nach 2 kg Ligroïn verbraucht waren, überzeugten wir uns immer mehr von dem geringen Nutzen des Ligroïn-Verfahrens und kamen auf den glücklichen Gedanken, die neuen von V. Meyer bei der Esterificirung aromatischer Säuren aufge-

fundenen Gesetzmässigkeiten<sup>1)</sup> auch für die exacte Trennung unseres Säuregemisches zu verwerthen. Da dieses voraussichtlich nur aus den einbasischen Säuren von 152° und 127° Schmelzpunkt bestand, und die erstere wahrscheinlich mit der nicht esterificirbaren Mesitylencarbonsäure V. Meyer's (a. a. O.) identisch, die bei 127° schmelzende Säure demnach die esterificirbare sein musste, so bestand theoretisch die allergrösste Hoffnung, die beiden vorliegenden Säuren durch die Aetherungsmethode trennen zu können. Die Esterificirung wurde genau in der von V. Meyer und Schülern desselben näher beschriebenen Weise vorgenommen. Zur möglichst vollkommenen Reinigung wurde die ätherische Lösung des Esters einmal mit Wasser und die wässrige Lösung des Alkalisalzes der nicht esterificirten Säure einmal mit Aether gewaschen. Die gesammte Aetherlösung hinterliess einen braunen, angenehm obstartig riechenden Ester, der nach dem Verseifen mit alkoholischem Kali unmittelbar die reine Säure vom Schmp. 126.5—127° lieferte. Aus dem nicht esterificirten Säureantheil erhielten wir sogleich die reine, bei 152° schmelzende Säure. Auch die noch unreinen Antheile von  $\alpha$ -Isodurylsäure konnten gleichfalls durch Esterification von den Beimengungen an Mesitylencarbonsäure befreit werden. Der ölige Ester der  $\alpha$ -Isodurylsäure roch ebenfalls angenehm obstartig.

Kalksalze der reinen Isodurylsäuren. — Das Kalksalz der  $\alpha$ -Säure (Schmelzpunkt 215°) ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem etwas leichter und krystallisirt in schönen, glänzenden Nadelgruppen, meist aus längeren, doppelt brechenden Spiessen bestehend. Die Analyse desselben ergab 4.90 pCt. H<sub>2</sub>O (bei 150—170°) und 14.77 pCt. CaO, während die Formel  $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O = 4.69$  pCt. H<sub>2</sub>O und 14.58 pCt. CaO verlangt. Jannasch und Bielefeldt, wie Jacobsen fanden 5 H<sub>2</sub>O für das wahrscheinlich nur aus kalter Lösung auskrystallisirte Kalksalz.

Das Kalksalz der bei 152° schmelzenden  $\beta$ -Säure bildet glänzende, doppelt brechende Nadeln, die häufig concentrisch gelagert sind und ein zackiges Aussehen besitzen. Sie waren in heissem und kaltem Wasser etwa gleich löslich. Bei 150—170° getrocknet, lieferte dasselbe 8.37 pCt. H<sub>2</sub>O und bei der Calciumoxydbestimmung 14.32 pCt. Die Theorie verlangt für  $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O = 8.96$  pCt. H<sub>2</sub>O und 13.93 pCt. CaO.

Das Kalksalz der dritten bei 127° schmelzenden  $\gamma$ -Säure bestand aus grösseren Krystallindividuen, die sich aus vielen parallel gruppirten, doppelt brechenden Nadeln zusammensetzten. Die Analyse ergab 9.05 pCt. H<sub>2</sub>O und 14.16 pCt. CaO; Theorie für  $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O = 8.96$  pCt. H<sub>2</sub>O und 13.93 pCt. CaO. Das Baryumsalz

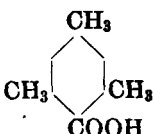
<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 510.

derselben Säure bestand aus langen, schräg abgeflachten Prismen, oder auch aus tafelartigen, ebenfalls doppeltbrechenden Krystallen.

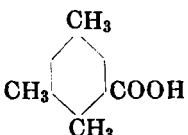
Für die bei 215° schmelzende ätherificirbare Säure wird damit

die schon von Jacobsen angenommene Constitution 

gestützt. Für die zweite, bei 152° schmelzende Säure liegt nunmehr in der Thatsache ihrer Nichtesterificirbarkeit ein zuverlässiger Beweis

für die Constitution  vor. Sie scheint identisch zu sein

mit der von V. Meyer dargestellten Mesitylencarbonsäure (cf. weiter oben); jedoch ist es durchaus nicht sicher bewiesen, ob Jacobsen's  $\beta$ -Isodurylsäure wirklich unsere  $\beta$ -Isomere war. Jene krystallisirte aus Ligroïn in derben langen Prismen und gab ein krümlig-krystallinisches Calciumsalz, während unsere sich niemals anders als in grossen Tafeln ausschied und ihre Kalksalzlösung selbst bei dem schnellsten Auskrystallisirenlassen stets wohlcharakterisirte Einzelkrystalle resp. Nadelanlagerungen lieferte. Für die dritte Säure vom Schmelzpunkt 127°

bleibt nur noch die Structur  übrig. Sie darf als

identisch mit der schon früher von Jannasch und Bielefeldt, wenn auch noch nicht absolut rein dargestellten, so doch tadellos charakterisirten  $\beta$ -Isodurylsäure vom Schmelzpunkt 120—123° angesehen werden. Aus Ligroïn krystallisirt die reine  $\gamma$ -Säure in schönen, grossen Tafeln bis zu  $\frac{1}{2}$  cm Länge und Breite. Eine der Jacobsen'schen  $\gamma$ -Isodurylsäure vom Schmelzpunkt 84—85° entsprechende Verbindung war in unserem Säuregemisch nicht enthalten. Dass seine Säure durch die Brenzreaction Pseudocumol ergab, ist weder ein Beweis für ihre Constitution, noch für deren Reinheit, da dieser Kohlenwasserstoff auch ebenso gut aus beigemengter Durylsäure entstanden sein konnte. Für die gemischte Natur der früheren  $\gamma$ -Säure sprechen aber ihre ganz unvollkommenen Kalksalzkrystallisationen, wovon bei unserem Präparat nichts zu spüren war, sowie ferner ihre amorphe und gummiartige Rückstände bildenden Baryt- und Alkalisalze, eine kaum denkbare Ausnahme unter ihren so total krystallisationsfähigen Anverwandten. Das aus unserer  $\gamma$ -Säure dargestellte Baryumsalz war zwar ungemein leicht löslich in Wasser, krystallisirte

aber schliesslich daraus bis auf den letzten Tropfen in normalen, schönen Krystallindividuen (cf. weiter oben).

Die von uns aus Isodurolo dargestellten drei isomeren Monocarbonsäuren sind von Hrn. Dr. von Kraatz-Koschlaue am hiesigen mineralogischen Institut gemessen worden. Die aus Aceton umkrystallisirte  $\alpha$ -Säure war monoklin (Prismen, Orthopinakoïd und zwei orthodomatische Flächen). Die ebenfalls aus Aceton umkrystallisirte  $\beta$ -Säure bildete monokline Tafeln nach der Basis mit sechsseitiger Begrenzung. Die aus Ligroïn umkrystallisirte  $\gamma$ -Säure ist voraussichtlich monoklin, oder vielleicht triklin. Ueber die speciellen krystallographischen und optischen Verhältnisse wird Hr. v. Kraatz später berichten.

Ueber zwei bei der Oxydation des Isoduroles mit Salpetersäure gleichzeitig gebildete zweibasische Säuren werden wir in der nächstfolgenden Abhandlung berichten.

Heidelberg, December 1894. Univ.-Laboratorium.

### 638. M. Schiller-Wechsler: Ueber Thioderivate des $\beta$ -Naphtols.

(Eingegangen am 22. December.)

In dem am 12. November d. J. ausgegebenen Heft No. 16 dieser Berichte, Seite 2993 veröffentlicht Hr. Rob. Henriques eine Arbeit über Thioderivate des  $\beta$ -Naphtols und beschreibt in derselben ein von ihm dargestelltes Dioxydinaphtylsulfid und Dehydrodioxydinaphtylsulfid.

Ich erlaube mir auf das mir am 24. September 1892 unter No. 64816 ertheilte, in diesen Berichten 26, Referate S. 30 auch erwähnte D. R.-Patent hinzuweisen, durch welches mir ein Verfahren zur Darstellung eines von mir Thiodinaphtyloxyd genannten Körpers geschützt worden ist. Dasselbe ist als orangeroth-farbiger, amorpher Körper erhalten worden durch Einwirkung von rothem Blutlaugensalz auf eine alkalische Lösung einer Schwefelnaphtolverbindung, welche letztere identisch ist mit der von Hrn. Henriques Dioxydinaphtyldisulfid genannten.

Das mir patentirte Thiodinaphtyloxyd ist in seiner amorphen Form als pharmaceutisches Mittel bei Erkrankungen der Haut benutzt worden und ist augenblicklich noch Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Ich vermute, dass mein Thiodinaphtyloxyd identisch ist mit dem von Hrn. Henriques beschriebenen Dehydrodioxydinaphtylsulfid, wiewohl ich durch häufiges Umkrystallisiren aus Eisessig einen Körper