

reinen Durols nach der Methode von Gattermann (mit Harnstoffchlorid und Aluminiumchlorid) nur bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln reine Durolcarbonsäure, sonst aber ein Gemisch der Carbonsäuren aller drei Durole erhalten wird¹⁾, liefert das Mesitylen bei diesen Reactionen immer nur reine Mesitylenderivate. Ebenso ist durch vorstehende Arbeit gezeigt, dass auch die Umwandlung desselben in Carbonsäure nach der Methode der Acetylierung ohne jede Umlagerungserscheinung verläuft.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

231. Victor Meyer und W. Molz: Ueber *v*-Durolcarbonsäure.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Vor einiger Zeit wiesen Victor Meyer²⁾ und seine Mitarbeiter, sowie Gattermann²⁾ nach, dass die 3 Durolcarbonsäuren hochschmelzende, schön krystallisirte Körper sind, nachdem Claus³⁾ zwei derselben als dicke Oele beschrieben, für die dritte, die Säure des *s*-Durols, den Schmelzpunkt 127° angegeben hatte, während ihr Schmelzpunkt in Wahrheit bei 176.5° liegt⁴⁾. Es wurde ferner gezeigt, dass die Säuren genau dem Estergesetze entsprechen, dass also zwei derselben bei Behandlung nach der Methode von E. Fischer nicht —, die dritte aber leicht und vollständig esterificirt wird.

Da der Hauptbearbeiter des Gebietes, Claus, die von ihm beschriebenen Säuren überhaupt nicht unter Händen gehabt hatte, so wurde die genaue Feststellung der Eigenschaften dieser Säuren zu einer für die Systematik nothwendigen Aufgabe. Für die Säuren des Durols und Isodurols war diese durch V. Meyer und Erb sowie durch Gattermann bereits durch eingehende Untersuchungen gelöst. Für die dritte Durolcarbonsäure, welche von Gottschalk sowie V. Meyer und Wöhler als hochschmelzende Säure, von Claus dagegen als Oel beschrieben war, blieb aber eine genaue Feststellung der Eigenschaften noch wünschenswerth.

Die Säure ist nicht ganz leicht zu erhalten. Gottschalk giebt an⁵⁾, dass man sie durch Oxydation von Pentamethylbenzol mit Salpetersäure rein erhalte. Nach diesem Verfahren erhielten wir sie aber stets nur in sehr geringer Menge.

¹⁾ V. Meyer und Wöhler, diese Berichte 29, 2569.

²⁾ Diese Berichte 29, 831.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 52, 529.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 2569.

⁵⁾ Diese Berichte 20, 3287.

V. Meyer und Wöhler¹⁾ erhielten sie als Nebenproduct beim Carboxylieren des festen Durols unter Umlagerung, doch ist sie auch auf diese Weise nicht leicht in grösserer Menge zu gewinnen.

Der beste Weg schien die Isolirung von *v*-Durol und Carboxylierung desselben.

Da wir von unseren früheren Versuchen im Besitze grösserer Mengen festen Durols waren, welches wir durch Behandeln von Mesitylen mit Chlormethyl und Aluminiumchlorid erhalten hatten, so gingen wir von diesem Kohlenwasserstoffe aus.

Nach Jacobsen²⁾ verwandelt er sich beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in ein Gemisch der Sulfosäuren von Prehnitol (*v*-Durol) und Pseudocumol.

Aus diesem Gemenge mussten sich die Kohlenwasserstoffe *v*-Durol und Pseudocumol isoliren und, wegen der erheblichen Verschiedenheit ihrer Siedepunkte, durch Fractioniren trennen lassen. Diese Methode führte in der That zum Ziel, wie folgende Versuche beweisen.

Darstellung des *v*-Durols und Ueberführung desselben in Amid und Carbonsäure.

Die Darstellung der Sulfosäuren wurde genau nach dem von Jacobsen angegebenen Verfahren ausgeführt. 30 g Durol wurden mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dickflüssigen Brei angerieben und unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur 4 Tage lang stehen gelassen, dann 12 Stunden auf 45° erwärmt. Die Masse bräunte sich dabei stark und es trat der Geruch nach schwefeliger Säure auf. Zur Entfernung des gebildeten Hexamethylbenzols wurde der Brei mit Wasser verdünnt und mit Ligroin ausgeschüttelt. Das Säuregemisch wurde darauf mit Baryumcarbonat neutralisirt, vom gebildeten Baryumsulfat abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Wir erhielten so 34 g Sulfosalz. Da die beiden demselben zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe eine Siedepunktsdifferenz von 34° zeigen, sich also leicht durch fractionirte Destillation trennen lassen mussten, so verzichteten wir auf die umständliche Trennung der Säuren durch fractionirte Krystallisation ihrer Amide und schritten sofort zur Abspaltung der Sulfogruppe. Das Gemenge der Sulfosalze wurde mit mässig verdünnter Schwefelsäure (3 Volume concentrirte Schwefelsäure auf 1 Volum Wasser) auf 120° erhitzt und dann ein Strom von Wasserdampf hindurchgeleitet. Die Kohlenwasserstoffe liessen sich auf diese Weise glatt und fast quantitativ abspalten und gingen direct mit den Wasserdämpfen über.

Da die Carbonsäuren des Prehnitols und des Pseudocumols sich durch Esterification nicht trennen lassen, musste das zur Carboxy-

¹⁾ Diese Berichte 29, 2569.

²⁾ Diese Berichte 19, 1209.

lirung gelangende Prehnitol ganz rein sein, weshalb wir die erhaltenen Kohlenwasserstoffe einer sehr sorgfältigen fractionirten Destillation unterwarfen. Die hierdurch erlittenen Verluste waren ziemlich bedeutend, immerhin erhielten wir eine genügende Menge einer Fraction, die constant bei 202—204° siedete, also reines Prehnitol war.

Die Ueberführung derselben in die Carbonsäure geschah nach der Gattermann'schen Methode vermittels Harnstoffchlorid und Aluminiumchlorid.

Wir versetzten zu diesem Zwecke das erhaltene Prehnitol mit der gleichen Menge Harnstoffchlorid und der 5-fachen Menge Schwefelkohlenstoff. Hierzu wurde unter guter Kühlung allmählich die doppelte Gewichtsmenge fein gepulvertes Aluminiumchlorid gefügt und das Reactionsgemisch, nach 1-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur, vorsichtig mit Eiswasser zersetzt. Der unveränderte Kohlenwasserstoff wurde von dem gebildeten Amid durch Wasserdampfdestillation getrennt und wieder gewonnen, das Amid selbst durch Verreiben mit Sodalösung von etwa gebildeter Cyanursäure befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisirt in weissen, seidglänzenden Nadeln, die zu federartigen Büscheln vereinigt sind. Es schmilzt scharf bei 222°. In Aether ist es schwer löslich. Die Analyse ergab

Ber. Procente: N 7.89.

Gef. » » 7.7.

Zur Verseifung des Amids bedienten wir uns einer von Professor Gattermann angegebenen Modification der Bouveault'schen Methode, die glatt zum Ziele führte. Das Amid wurde in heisser verdünnter Schwefelsäure gelöst und die heisse Lösung mit 10-procentiger Natriumnitritlösung versetzt. Erforderlich hierbei ist, dass man die Nitritlösung möglichst tief unter der Oberfläche zugiebt, was man am bequemsten mittels einer spitz ausgezogenen Pipette erreicht. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit verdünnter Alkalilösung geschüttelt, aus welcher die Säure durch verdünnte Salzsäure gefällt wurde. In dem Aether blieb das unveränderte Amid gelöst, das wieder gewonnen und nochmals dem Verseifungsprocess unterworfen wurde. Die so erhaltene Prehnitolcarbonsäure krystallisirt aus Ligroïn in feinen, weissen Nadeln, die nicht ganz scharf bei 167—168° schmelzen. Da durch Umkrystallisiren der Schmelzpunkt derselben nicht ganz scharf zu erhalten war, schritten wir zu ihrer Reinigung durch Esterification. Diese wurde nach dem Verfahren von E. Fischer ausgeführt und dabei gleichzeitig bestimmt, wie viel Ester die Säure liefert. Durch 5-stündiges Kochen mit 3-procentiger alkoholischer Salzsäure konnten wir 97 pCt. Ester erhalten. Durch Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali liess sich die Säure in reinem

Zustand gewinnen: Aus Ligroin krystallisirt sie in feinen, weissen Nadeln, die bei $168 - 169^{\circ}$ schmelzen, also um etwa 3° höher, als der Entdecker Gottschalk angegeben hat. Bei der Esterbildung liefert sie fast quantitativ Ester; durch 5-stündiges Kochen mit 3-procentiger methylalkoholischer Salzsäure erhielten wir 99 pCt. Ester. Der Ester bleibt beim Verdampfen des Aethers, mit dem er aufgenommen war, anfangs als dickes Oel zurück, das allmählich zu einer festen Masse erstarrt. In Aether, Alkohol, Ligroin, Benzol und Chloroform ist der Ester ausserordentlich leicht löslich und aus diesen Lösungsmitteln nur schwer krystallisirt zu erhalten. Am besten erhält man ihn aus Chloroform durch allmähliches Verdunsten des Lösungsmittels. Der Ester scheidet sich dann in weissen, glänzenden Nadeln ab, die bei 36° schmelzen.

Schliesslich wurde noch das Silbersalz der Säure durch Fällung dargestellt. Es ist ein weisser käsiger Niederschlag. Die Analyse ergab

Ber. Procente: Ag 37.89.

Gef. " " 37.62.

Wie schon neulich hervorgehoben, zeigt sich hier der eigenthümliche Fall, dass 2 der stellungsisomeren Säuren sehr nahe liegende Schmelzpunkte haben [164 u. $168 - 169^{\circ}$]. Eine völlig glatte Unterscheidung und Trennung derselben liefert die Esterificirung, zumal, wenn sie nach dem E. Fischer'schen Vorschlage ausgeführt wird. Hierbei liefert die ν -Säure circa 99 pCt., die isomere und nahezu gleichschmelzende Säure gar keinen Ester. Schliesslich sei noch erwähnt, dass wahrscheinlich die bequemste Methode zur Gewinnung des ν -Durols in der Umlagerung des Pentamethylbenzols mit Schwefelsäure bestehen wird. Hierbei entstehen nach Jacobsen nur Hexamethylbenzol und die Sulfosäure des ν -Durols. Die Letztere kann durch Spaltung in ϵ -Durol übergeführt werden und dies muss so rein erhalten werden, ohne dass irgend eine Trennung durch Fractioniren, Krystallisiren oder dergleichen nöthig ist.

Schliesslich geben wir eine Zusammenstellung der Eigenschaften der 3 Durolcarbonsäuren:

Carbonsäure des festen Durols: Schmp. 176.5° (V. Meyer und Wöhler); nach E. Fischer's Methode nicht esterificirbar

Carbonsäure des Isodurols: Schmp. 164° (Gattermann); nach E. Fischer's Methode nicht esterificirbar.

Carbonsäure des ν -Durols: Schmp. $168 - 169^{\circ}$ (V. Meyer, Wöhler, Molz); glatt esterificirbar.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.