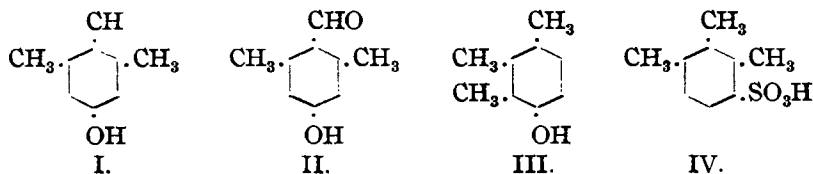


504. K. v. Auwers und F. Wieners:

Über *symm.* und *asymm.* Hemellitenol.

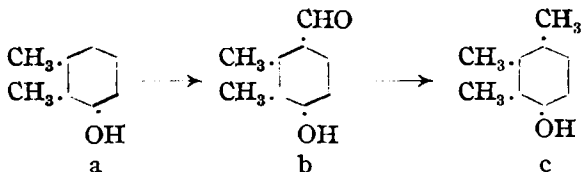
(Eingegangen am 6. November 1925.)

Durch Sulfurierung von Hemellitol und Verschmelzen der entstandenen Sulfonsäure mit Alkali erhielt Jacobsen<sup>1)</sup> ein Phenol vom Schmp. 81°, das er als das *symm.* Hemellitenol (I) auffaßte. Später zeigten jedoch Auwers und Saurwein<sup>2)</sup>, daß ein Körper, der bei der Reduktion des 1,3-Dimethyl-5-oxy-2-benzaldehyds (II) nach Clemmensen entstand und daher gleichfalls jenes Hemellitenol sein mußte, bei 107° schmolz. Sie vermuteten, daß Jacobsen die geringe Menge seines Phenols nicht ge-



nügend habe reinigen können und aus diesem Grunde den Schmelzpunkt zu niedrig gefunden habe.

Bei einer Untersuchung, über die demnächst an anderer Stelle berichtet werden soll, fanden wir nun, daß das *asymm.* oder *vic.* Hemellitenol (III) bei 81° schmilzt, und diese Tatsache legte den Gedanken nahe, daß auch die Jacobsensche Verbindung vom gleichen Schmelzpunkt in Wahrheit dieses Phenol gewesen sei. An der Struktur der von uns erhaltenen Verbindung ist kein Zweifel möglich, da sie — abgesehen von anderen Bildungsweisen — auf dem Wege a → b → c aufgebaut werden konnte. Ferner ist nach be-



kannten Substitutionsgesetzen bei der Sulfurierung des Hemellitols in erster Linie die Bildung einer Sulfonsäure von der Formel IV zu erwarten, die bei der Alkalischmelze das *vic.* Hemellitenol liefern mußte. Beim Nacharbeiten der Jacobsenschen Versuche erhielten wir in der Tat dasselbe Phenol wie aus dem *vic.* *o*-Xylenol; die Jacobsensche Verbindung ist daher gleichfalls das *asymm.* oder *vic.* Hemellitenol.

Eine vergleichende Übersicht über einige Eigenschaften und Derivate der beiden Hemellitenole gibt die folgende Zusammenstellung.

	<i>symm.</i> Hemellitenol	<i>vic.</i> Hemellitenol
Schmelzpunkt .....	107°	81°
Siedepunkt .....	248—249°	235—237°
Reaktion mit Eisenchlorid	keine Färbung	keine Färbung
Acetylderivat .....	Schmp. 59—60°	Öl; Sdp. 239—241°
Phenylurethan .....	Schmp. 148—149°	Schmp. 126.5—127.5°

<sup>1)</sup> B. 19, 2518 [1886].

<sup>2)</sup> B. 55, 2374, 2382 [1922].

Erwähnt sei noch eine Schmelzpunkts-Eigentümlichkeit der *vic.* Verbindung. Bei der Darstellung dieser Substanz nach verschiedenen Methoden wurde sie regelmäßig zunächst mit Wasserdampf übergetrieben. Diese Präparate schmolzen, obwohl sie bereits frei von Verunreinigungen waren, nicht bei  $81^{\circ}$ , sondern bei  $67-68^{\circ}$ . Auch als das Phenol unter gewöhnlichem Druck destilliert wurde, besaß die erstarrte Schmelze den niedrigen Schmp.  $69^{\circ}$ . Bei Zimmertemperatur wandelten sich solche Proben allmählich in die höher schmelzende Form um, beim Erwärmen auf dem Wasserbad sofort. Ebenso erhielt man die stabile Modifikation vom Schmp.  $81^{\circ}$ , wenn man die niedrigschmelzenden Präparate aus einem beliebigen Lösungsmittel umkrystallisierte. Es liegt also offenbar ein Fall von Dimorphismus vor.

### Beschreibung der Versuche.

#### Hemellitol.

Ein reines Präparat dieses schwer zugänglichen Kohlenwasserstoffs wurde uns von Hrn. Direktor Dr. Weißgerber zur Verfügung gestellt, dem wir hierfür herzlichen Dank sagen. Da die Konstanten des Körpers früher<sup>3)</sup> nur an einem Präparat bestimmt worden waren, dessen Reinheit nicht über jeden Zweifel erhaben war, wurde die spektrochemische Untersuchung wiederholt.

Sdp.  $174.7-175.5^{\circ}$ . —  $d_4^{22.0} = 0.8913$ . —  $d_4^{20} = 0.893$ . —  $n_D = 1.50716$ ,  $n_{He} = 1.51173$ ,  $n_B = 1.52287$ ,  $n_{\gamma} = 1.53270$  bei  $22.0^{\circ}$ . —  $n_{D,110}^{20} = 1.51264$ ).

	$M_a$	$M_D$	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
Ber. für $C_9H_{12} \left  \frac{3}{3} \right.$ (120.10)	39.88	40.16	0.91	1.46
Gef. ....	40.11	40.42	1.04	1.69
EM.....	+0.23	+0.26	+0.13	+0.23
EΣ.....	+0.19	+0.22	+14%	+16%

Diese Daten stimmen gut mit den früheren Beobachtungen überein.

#### *vic.*-Hemellitol-sulfonsäure.

Man löste Hemellitol in der  $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge auf dem Wasserbad erwärmter konz. Schwefelsäure, verdünnte vorsichtig unter Rühren mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und ließ dann erkalten. Die Sulfonsäure schied sich in guter Ausbeute ab und konnte aus 40-proz. Schwefelsäure umkrystallisiert werden. Eine auf Ton abgepreßte Probe schmolz nach längerem Trocknen im Vakuum-Exsiccator bei  $111-114^{\circ}$ . Der Schmelzpunkt des Amids lag in Übereinstimmung mit der Angabe von Jacobsen bei  $195-196^{\circ}$ .

#### *vic.* Hemellitenol.

a) Das Natriumsalz der Sulfonsäure — das in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist — gab man zu einer etwa  $250^{\circ}$  heißen Schmelze von Ätzkali, steigerte die Temperatur allmählich bis  $310^{\circ}$  und trug dann weitere Mengen des Salzes ein. Das in üblicher Weise isolierte Phenol schmolz nach dem Umkrystallisieren (aus Benzin vom Sdp.  $60^{\circ}$ ) bei  $81^{\circ}$ .

b) Das für die zweite Darstellungsweise dieses Hemellitenols erforderliche *vic. o*-Xylenol stellte man nach den Angaben in der Literatur aus *o*-Xylol über die 3-Nitroverbindung und das entsprechende Xylidin dar. Erwähnt sei, daß wir den Schmelzpunkt des reinsten, aus Benzol umkrystallisierten

<sup>3)</sup> Auwers, A. **419**, 117 [1919].

<sup>4)</sup> Bestimmungen von Hrn. Dr. Ottens.

Acet-*vic.*-*o*-xylyds bei 135° fanden; Noelting und Forel<sup>5)</sup> geben 134° an, Hodgkinson und Limpach<sup>6)</sup> 132°. Bei der Umwandlung des Xylidins in das Xylenol wurden die besten Ausbeuten erzielt, wenn man eine Aufschlammung des schwerlöslichen Sulfats in eiskalter verd. Schwefelsäure langsam diazotierte und darauf die klare Lösung nur schwach erwärmte.

Der 2,3-Dimethyl-4-oxy-benzaldehyd<sup>6a)</sup> wurde aus dem Xylenol genau nach Gattermanns<sup>7)</sup> Angaben dargestellt und besaß den richtigen Schmp. 171—172°. Man reduzierte den Aldehyd in der üblichen Weise nach Clemmensen und trieb das entstandene Hemellitenol mit Wasserdampf über. Man erhielt so die niedrigschmelzende Form; auch nach der Destillation schmolz der Körper bei 69°. Als man ihn aber einigemal aus Benzin umkrystallisierte, stieg der Schmelzpunkt auf 81°, und ein Gemisch der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate schmolz bei der gleichen Temperatur.

0.1784 g Sbst.: 0.5168 g CO<sub>2</sub>, 0.1430 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 79.4, H 8.9. Gef. C 79.0, H 9.0.

Das Hemellitenol ist in den meisten organischen Mitteln sehr leicht löslich; gut läßt es sich aus Ligroin umkrystallisieren. Sein Acetylderivat ist ölig und siedet bei 239—241°.

0.1470 g Sbst.: 0.4000 g CO<sub>2</sub>, 0.1074 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 74.1, H 7.9. Gef. C 74.2, H 8.2.

Das Phenyl-urethan, das in Äther in Gegenwart einer Spur Natrium dargestellt wurde, krystallisiert aus verd. Alkohol in winzigen Blättchen und schmilzt bei 126.5—127.5°.

0.1298 g Sbst.: 6.3 ccm N (19°, 744 mm)<sup>8)</sup>. — C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 5.5. Gef. N 5.5.

#### Benzolazo-*vic.*-hemellitenol.

Als man zu dem in eiskalter 1-proz. Natronlauge gelösten Phenol die äquimolekulare Menge einer Diazobenzolchlorid-Lösung fließen ließ, schied sich sofort ein krystallinischer gelbroter Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus verd. Essigsäure konstant bei 110—111° schmolz. Der Farbstoff ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

0.1094 g Sbst.: 11.4 ccm N (20°, 744 mm). — C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 11.6. Gef. N 11.7.

Für Vergleichszwecke wurden schließlich noch die Acetylverbindung und das Phenyl-urethan des *symm.* Hemellitenols dargestellt.

Dieses Phenol gewann man, wie früher, durch Reduktion des 1,3-Dimethyl-5-oxy-2-benzaldehyds nach Clemmensen, doch gelang es, die Ausbeute von etwa 40% auf 85% d. Th. zu steigern. Wesentlich hierfür war, daß man das Gemisch von Aldehyd, amalgamiertem Zink und Salzsäure nicht sofort erhitzte, sondern erst einige Stunden oder über Nacht bei Zimmertemperatur stehen ließ. Den Siedepunkt fanden wir bei 248—249°.

Das Acetylderivat, das mit Acetylchlorid hergestellt wurde, ist ein fester Körper, der sich aus Ligroin in derben Nadeln ausscheidet und bei 59—60° schmilzt. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln.

0.1438 g Sbst.: 0.3896 g CO<sub>2</sub>, 0.1031 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.1, H 7.9. Gef. C 73.9, H 8.0.

<sup>5)</sup> B. 18, 2671 [1885].      <sup>6)</sup> Soc. 77, 68 [1900].

<sup>6a)</sup> (=1,2-Dimethyl-3-oxy-6-benzaldehyd)      <sup>7)</sup> A. 357, 326 [1907].

<sup>8)</sup> Analyse von Hrn. stud. C. Mahr.

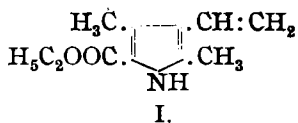
Das Phenyl-urethan<sup>9)</sup> krystallisiert aus Ligroin in feinen Nadelchen vom Schmp. 148—149°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich. 0.0899 g Sbst.: 4.6 ccm N (17°, 746 mm)<sup>10)</sup>. — C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 5.5. Gef. N 5.8.

Marburg, Chemisches Institut.

**505. Hans Fischer und Bruno Walach:  
Synthese des 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-8-vinyl-pyrrols und seine  
Überführung in Krypto-pyrrol.**

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]  
(Eingegangen am 10. November 1925.)

Pyrrole mit Vinyl-Seitenketten sind zuerst von H. Fischer und Smeykal<sup>1)</sup> durch alkalische Kondensation von Pyrrol-aldehyden, die durch unsere Arbeiten leicht zugänglich geworden sind, erhalten worden. Kurz danach wurden dann von Küster und Maurer<sup>2)</sup> durch saure Kondensation unserer Pyrrol-aldehyde ebenfalls Vinyl-derivate erhalten. Über einen vergeblichen Versuch, freies Vinyl-pyrrol zu erhalten, berichten Küster, Brudi und Koppenhöfer<sup>3)</sup>, nachdem sie die 3.5-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol-2-acrylsäure als grün-gelben, amorphen Stoff beschrieben hatten. Auch wir beschäftigten uns seit einiger Zeit, wie aus unseren Arbeiten hervorgeht, mit der Gewinnung der Vinyl-pyrrole, und es ist uns gelungen, das 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-vinyl-pyrrol (I) in prachtvoll kry-



stallisiertem Zustande darzustellen. Hrn. Prof. Steinmetz, der die kristallographische Untersuchung ausführte, sind wir hierfür zu großem Dank verpflichtet. Zur Gewinnung dieses Vinyl-pyrrols war das Ausgangsmaterial der schon früher dargestellte 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-aldehyd<sup>4)</sup>, dessen Darstellungsmethode wir erheblich vereinfachten. Wir ließen Oleum auf 2.4-Dimethyl-3.5-dicarbäthoxy-pyrrol einwirken, um an einfachen Pyrrolen neue Gewaltmethoden zum Abbau des Blutfarbstoffs zu studieren. Überraschenderweise stellte sich dabei heraus, daß in diesem Medium nicht die  $\alpha$ -ständige Carbäthoxygruppe, wie man von vornherein annehmen sollte, verseift wird, sondern die  $\beta$ -ständige, und wir erhielten die 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-carbonsäure in gut krystallisiertem Zustande. Es erwies sich dann als zweckmäßig, statt Oleum konz. Schwefelsäure zu nehmen und bei ca. 40° zu arbeiten. Es ist interessant, daß unter dem Einfluß der konz. Schwefelsäure so die  $\beta$ -Stellung zur reaktionsfähigen wird. Die Gründe für dieses abweichende Verhalten werden wohl dieselben sein wie bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in stark saurem Medium auf  $\beta$ -Aldehyde, wo wir angenommen haben, daß im Pyrrol-Kern die  $\beta$ -Stellung in ähnlicher Weise aktiviert wird, wie in der Benzolreihe konz. Schwefelsäure die Aminogruppe zum Substituenten 2. Ordnung macht<sup>5)</sup>. Bemerkenswerterweise zeigt die Carbonsäure in Campher nach Rast das doppelte Molekulargewicht (Assoziation).

<sup>9)</sup> Dieser Körper wurde von Hrn. Dr. Mauß dargestellt.

<sup>10)</sup> Analyse von Frl. stud. L. Koch.

<sup>1)</sup> B. 56, 2368 [1922].

<sup>2)</sup> B. 56, 2478 [1922].

<sup>3)</sup> B. 58, 1014 [1925].

<sup>4)</sup> B. 56, 1194 [1922].

<sup>5)</sup> vergl. Fischer und Stern, Annalen (im Druck).