Ueber die Derivate des Isodurols;

von *Max Bielefeldt*.

E r s t e M i t t h e i l u n g.

(Eingelaufen den 16. Juni 1879.)

(Mitgetheilt von Paul Jannasch.)

Auf Veranlassung und unter Leitung des Referenten hat Herr Bielefeldt das ausführliche Studium des Isodurols *) begonnen. Herr Bielefeldt untersuchte specieller die Monosulfosäure des Kohlenwasserstoffs und deren Salze, sowie die beim Kochen von Isodurol mit verdünnter Salpetersäure entstehenden Oxydationsproducte. Die hauptsächlichsten Resultate seiner Arbeit bilden den Inhalt der folgenden Mittheilung.

Darstellung des Isodurols. — Verfährt man genau nach der schon früher **) beschriebenen Methode (Erhitzung von 25 Grm. Monobrommesitylen, 40 Grm. Jodmethyl und 14 Grm. Natrium im Paraffinbade am aufrechten Kühler unter Quecksilberverschluss bis auf 180°), so erzielt man recht zufriedenstellende Ausbeuten. Benzol als Lösungs- und Verdünnungsmittel nimmt man möglichst wenig (nicht über 25 Grm.), es verzögert sich sonst der Eintritt der Reaction zu lange; bei guter Kühlung und langem weitem Kühlrohr empfiehlt es sich ferner, die Temperatur rasch auf 180 bis 200° zu steigern,

*) Zur bequemerer Benennung der Derivate des Kohlenwasserstoffs wählte ich für das von mir vor vier Jahren aus Brommesitylen, Jodmethyl und Natrium dargestellte flüssige Tetramethylbenzol den Namen Isodurol. J.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 355.

um den Angriff des Natriums zu beschleunigen; nach der vollendeten Einwirkung des letzteren erhitzt man noch eine Stunde. Die weitere Reindarstellung des Kohlenwasserstoffs geschieht nach den bekannten Methoden. Nach obigem Verfahren kann man sich leicht aus 500 Grm. Mesitylen 100 bis 150 Grm. reines Isodurool, frei von Isomeren, darstellen. — Da ich wiederholt größere Mengen von Isodurool unter Händen hatte (bis 150 Grm.), so bot sich mir Gelegenheit, den Siedepunkt desselben genauer zu controliren, als dies früher von Jannasch bei der ersten, nur aus einigen Grammen bestehenden Menge geschehen konnte; derselbe liegt bei 195 bis 197°, also etwas höher als damals angegeben wurde (192 bis 194°) und auch höher als der des Durols *).

Isodurolsulfosäure **). — Dieselbe entsteht beim anhaltenden Schütteln von Isodurool mit dem doppelten Volum rauchender Schwefelsäure; der Kohlenwasserstoff vereinigt sich leicht damit unter Erwärmung; man befördert die Reaction durch zeitweiliges Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade. — Die freie Säure wurde isolirt durch Fällen der

*) Gifsmann fand den Siedepunkt des Durols bei 191° (vgl. dessen Inauguraldissertation über die Einwirkung starker Oxydationsmittel auf Durool, Göttingen 1875, E. A. Huth, S. 12 und 13). — Das ganz kürzlich (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 329) von Ador und Rilliet nach einer neuen Methode neben einer Menge anderer Benzolkohlenwasserstoffe dargestellte Durool siedete bei 193 bis 195°; ich besitze leider momentan keine größere Menge Durool, um sofort einen Siedepunktscontrolversuch damit ausführen zu können, gedenke aber dies gelegentlich nachzuholen. In der ersten Abhandlung über Durool (Fittig und Jannasch, Zeitschrift für Chemie N. F. **6**, 161) ist der Siedepunkt 189 bis 191° angegeben. J.

**) Ueber die noch nicht dargestellte isomere Duroolsulfosäure wird später einer meiner Schüler Mittheilungen machen. J.

wässrigen Lösung ihres Bleisalzes mit Schwefelwasserstoffgas, starkes Einengen des Filtrats und Stehenlassen über concentrirter Schwefelsäure, wobei die Säure zu einer aus Blättern oder Tafeln bestehenden festen Krystallmasse erstarrt, welche an der Luft nicht zerfließt. Die Krystalle schmelzen etwas unter 100° in ihrem Krystallwasser; auf eine Bestimmung des Wassers mußte verzichtet werden, da sich die Isodurolsulfosäure vor dem völligen Entweichen desselben schon bräunt und deutlich nach freiwerdendem Kohlenwasserstoff riecht. Bemerkenswerth erscheint es, daß mehrere der von mir studirten Salze (das Baryum-, Kupfer- und Bleisalz) sich bei einer verhältnißmäßig niedrigen Temperatur (120 bis 130°) bereits zersetzten, während eine Anzahl anderer bei ihren Wassergehaltsbestimmungen ohne Gefahr der Verkohlung bis auf 150° erhitzt werden konnten; zu letzteren gehörten das Kalium-, Calcium-, Strontium- und Kobaltsalz; das Natriumsalz war bei 180° noch beständig.

Salze der Isodurolsulfosäure :

1) *Bleisalz*, $(C_6H[CH_3]_4SO_2O)_2Pb$, $3 H_2O$. — Es krystallisirt in schönen breiten Nadeln, welche Perlmutterglanz besitzen. Die wässrige Lösung des Salzes reagirt sauer.

0,4201 Grm. lufttrockenes Salz gaben $0,1824 PbSO_4 = 29,65$ pC. Pb;
ber. 30,13 pC.

2) Das *Kupfersalz*, $(C_6H[CH_3]_4SO_2O)_2Cu$, krystallisirt wasserfrei in schwach blaugrün gefärbten Nadeln mit lebhaftem Perlmutterglanz.

0,2874 Grm. lufttrockenes Salz gaben $0,0480 CuO = 13,32$ pC. Cu;
ber. 12,95 pC.

3) Das *Silbersalz*, aus der freien Säure durch Erhitzen mit kohlensaurem Silber erhalten, krystallisirt in Form von kleinen harten durchsichtigen rhombischen Tafeln. Die Lösung

färbt sich beim Eindampfen dunkel und setzt kleine Mengen Silberoxyd ab.

4) Das *Baryumsalz*, $(C_6H[CH_3]_4SO_2O)_2Ba$, krystallisirt wasserfrei, in Nadelaggregaten.

0,2900 Grm. lufttrocken gaben 0,1200 $BaSO_4 = 24,31$ pC. Ba; ber. 24,33 pC.

5) Das *Strontiumsalz*, $(C_6H[CH_3]_4SO_2O)_2Sr$, 9 H_2O , krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern.

0,2163 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 140° 0,0536 Grm. = 24,78 pC. Wasser; ber. 23,98 pC.

0,1930 Grm. Trockensubstanz gaben 0,0688 $SrSO_4 = 16,92$ pC. Sr; ber. 17,03 pC.

6) Das *Calciumsalz*, $(C_6H[CH_3]_4SO_2O)_2Ca$, 3 H_2O , krystallisirt in büschelförmig aneinander gereihten Nadeln.

0,2002 Grm. lufttrocken verloren bei 140° 0,0202 Grm. = 10,08 pC. Wasser; ber. 10,38 pC.

0,1800 Grm. Trockensubstanz gaben 0,0522 $CaSO_4 = 8,50$ pC. Ca; ber. 8,58 pC.

7) *Kaliumsalz*, $C_6H(CH_3)_4SO_2 \cdot OK$, H_2O . — Dasselbe krystallisirt in langen, wetzsteinförmig zugespitzten Nadeln, welche sich zu breiten atlasglänzenden Blätteraggregaten zusammenlagern.

0,2197 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 150° 0,0151 Wasser ab.

0,2046 Grm. Trockensubstanz gaben 0,0721 K_2SO_4 .

0,2505 Grm. lieferten mit einem Gemisch von Soda und Salpeter (8 : 1) im Platintiegel allmählig bis zum Schmelzen erhitzt 0,2128 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}SO_3K, H_2O$	Gefunden
K	15,47	15,78
S	11,84	11,67
H_2O	6,66	6,87.

8) Das *Natriumsalz*, $C_6H(CH_3)_4SO_2 \cdot ONa$, $\frac{1}{2} H_2O$, kry-

stallisirt in rhombischen glänzenden Tafeln. Es ist bedeutend leichter löslich als das Kaliumsalz.

0,2588 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 180 bis 200° 0,0108 Wasser ab = 4,17 pC.; ber. 3,67 pC.

0,2480 Grm. lufttrocken gaben 0,0747 Na_2SO_4 = 9,71 pC. Na; ber. 9,74 pC.

Das *Kobaltsalz*, $(\text{C}_6\text{H}[\text{CH}_3]_4\text{SO}_2\text{O})_2\text{Co}$, $7\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, bildet glänzende, schwach roth gefärbte vierseitige dünne Tafeln. Beim Erhitzen auf dem Platinblech färbt es sich schön blau und schmilzt schliesslich zu einer dunkelblauen Flüssigkeit.

0,2932 Grm. lufttrocken gaben bei 145° 0,0647 Wasser ab = 22,06 pC.; ber. 21,77 pC.

0,2285 Grm. Trockensubstanz gaben 0,0286 metallisches Kobalt = 12,51 pC.; ber. 12,16 pC.

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Isodurool.

Beim zweitägigen Kochen von Isodurool mit verdünnter Salpetersäure (1 : $3\frac{1}{2}$ oder 1 : 4) erhält man zwei neue Trimethylbenzoësäuren, Homologe der Benzoësäure, welche isomer sind mit der von Jannasch zuerst dargestellten Durylsäure *). — Die Ausbeute an reinem Säuregemisch nach dieser Methode ist leider sehr gering, weil gleichzeitig zu viel Nitroproducte entstehen neben nicht unbeträchtlichen Mengen einer mehrbasischen, bei 300° noch nicht schmelzenden, in länglichen Blättchen sublimirbaren Säure. — Die Isolirung der gebildeten Trimethylbenzoësäuren geschah nach den bekannten Methoden. Beim Amidiren der Säuren mit Zinn und Salzsäure zur Entfernung der letzten Spuren von etwa noch anhaftenden Nitroderivaten schmelzen dieselben zu

*) Zeitschrift für Chemie N. F. 6, 449.

einer öligen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit zusammen.

Beide Säuren entstehen in nahezu gleicher Menge. Zur Reindarstellung der hochschmelzenden α -Isodurylsäure wurde das Säuregemisch mit einem Ueberschufs von Doppelspathpulver längere Zeit gekocht und die Lösung zur Krystallisation verdampft, wobei zuerst das α -isodurylsaure Calcium auskrystallisirt; durch Umkrystallisiren läßt sich dieses Salz sehr leicht absolut rein erhalten. Auch durch Auskochen des Säuregemisches mit den entsprechenden Quantitäten Wasser läßt sich die α -Isodurylsäure rein darstellen, da sie selbst in der Kochhitze nur sehr wenig von Wasser gelöst wird, während sich die niedrig schmelzende β -Isodurylsäure ungleich leichter darin löst.

Die α -Isodurylsäure schmilzt bei 215° , sie sublimirt zwischen Uherschalen erhitzt in zolllangen, schönen glänzenden Nadeln. In kaltem Wasser ist sie so gut wie gar nicht und selbst in kochendem nur sehr wenig löslich; aus einer solchen Lösung krystallisirt die Säure in kleinen mikroskopischen Nadeln; in kaltem Benzol ist sie viel schwerer löslich als in heifsem, aus dieser Lösung krystallisirt sie in treppenförmig aneinander gelagerten Prismen; in Alkohol ist sie verhältnißmäfsig am leichtesten löslich und scheidet sich daraus in compacten prismatischen Krystallen ab. Als das beste Lösungsmittel für die Säure erwies sich Aether; in der Kälte darin nur wenig löslich, viel löslicher aber in der Wärme, scheidet sie sich aus verdünnteren Lösungen beim freiwilligen Verdunsten an der Luft in grofsen klaren, stark lichtbrechenden monoklinen Krystallen aus.

0,2170 Grm. aus Benzol krystallisirt gaben mit CuO verbrannt
0,5809 CO_2 und 0,1439 H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2$	Gefunden
C	73,17	73,00
H	7,31	7,36
O	19,52	—
	<hr/> 100,00.	

Die α -Isodurylsäure ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Die dargestellten Salze (das Baryum-, Strontium- und Calciumsalz) der Säure zeigten sich ziemlich leicht löslich in Wasser.

Das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca, 5H_2O$, bildet glänzende, concentrisch gelagerte, aus feinen Nadeln bestehende Gruppen

0,2281 Grm. verloren bei 150 bis 170° 0,0441 Wasser und gaben 0,0675 $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca, 5H_2O$	Gefunden
H_2O	19,73	19,33
$(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca$		
Ca	10,92	10,73.

Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba, 4H_2O$, bildet aus kleinen feinen Nadeln zusammengesetzte Haufwerke. Es ist noch etwas löslicher als das Calciumsalz.

0,2377 Grm. verloren bei 150 bis 180° 0,0318 Wasser.

0,2046 Grm. verloren bei 150 bis 190° 0,0279 Wasser und gaben 0,0883 $BaSO_4 = 0,0519 Ba$.

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba, 4H_2O$	Gefunden	
H_2O	13,45	13,37	13,63
$(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba$			
Ba	29,58	29,37	—

Das *Strontiumsalz*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Sr, 5H_2O$, krystallisirt in langen feinen, seideglänzenden Nadelbüscheln; es ist ungefähr so löslich wie das Calciumsalz.

0,2893 Grm. lufttrocken verloren bei 160° 0,0519 H_2O und lieferten 0,1056 $SrSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{10}H_{11}O_2)_2Sr, 5H_2O$	
H_2O	17,87	17,93
	$(C_{10}H_{11}O_2)_2Sr$	
Sr	21,16	21,18.

Die zweite, bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Isodurool entstehende Trimethylbenzoësäure,

die *β-Isodurylsäure*, unterscheidet sich wesentlich in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten von der isomeren *α-Säure*; sie schmilzt viel niedriger, bereits unter heissem Wasser, ist schon etwas löslich in kaltem, beträchtlich löslicher aber in kochendem Wasser und auch ganz bedeutend leichter löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Alkohol und Petroleumäther, aus welchen Lösungsmitteln sie in Form kleiner oder feiner langer Nadeln krystallisirt. Da ich diese Säure indessen noch nicht in absoluter Reinheit dargestellt habe, so werde ich darüber erst später ausführlichere Angaben machen. Zur Feststellung ihrer Isomerie mit der sicher charakterisirten *α-Säure* wurde das aus einer constant bei 120 bis 123° schmelzenden Säure erhaltene Kalksalz analysirt; es ist leichter löslich als das entsprechende Salz der bei 215° schmelzenden Säure und krystallisirt in concentrischen, aus sehr kleinen lebhaft glänzenden Nadelchen bestehenden Büscheln.

0,2178 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 180° 0,0201 Wasser und gaben 0,0728 $CaSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca, 2H_2O$	
H_2O	8,95	9,22
	$(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca$	
Ca	10,92	10,82.

Ueber die wichtigeren Substitutionsproducte des Isodurols wird später eine besondere Abhandlung erscheinen; dargestellt sind bereits die Dinitroverbindung, die Monobromver-

bindung *), welche constant bei 252 bis 254° siedet und in der Kälte vollständig in prachtvollen, perlmutterglänzenden Blättern erstarrt, sowie Bromnitroisodurolo.

Göttingen, im Juni 1879.

*) Monobromdurolo bildet grofse, bei 65° schmelzende glänzende Blätter oder Tafelkrystalle (nach Gifs mann, Inauguraldissertation, Göttingen 1875).

Geschlossen den 5. September 1879.

C.v. Than, Wirkung hoher Temperaturen auf org. Körper.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4. T.E. Thorpe Heptan von Pinus Sabiniana.