

fung mit Chloracetyl zu unterziehen. Da das Hemellithol 10° höher siedet als Mesitylen, so sollte aus diesen Antheilen sicher ein Mono-acetyl derivat isolirbar sein, wenn tatsächlich aus Aceton neben dem Mesitylen auch der isomere Kohlenwasserstoff gebildet wird.

Da auch Hr. Lucas im Würzburger Universitäts-Laboratorium die Frage experimentell studirt, so wird hoffentlich bald eine bestimmte Entscheidung gegeben werden können, ob das »Mesitylen aus Aceton« mehrere Trimethylbenzole enthält, oder ob es, wie bisher angenommen, ein einheitliches, symmetrisches Benzolderivat ist.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

483. Victor Meyer und Lothar Wöhler: Ueber Durol-carbonsäuren.

(Eingegangen am 15. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Das Interesse, welches die drei isomeren Durolcarbonsäuren in Folge der Untersuchungen über Esterbildung erlangt haben, und die vollkommen unrichtigen Angaben über die Eigenschaften dieser Säuren, welche in jüngster Zeit von Claus gemacht worden sind¹⁾, legten den Wunsch nahe, diese Säuren noch einmal darzustellen und genau zu untersuchen.

Wie der Eine von uns schon früher mittheilte²⁾, hatte Hr. Prof. Gattermann einen Theil dieser Aufgabe erfolgreich übernommen; er hat jetzt die Carbonsäure des Isodurols, welche Claus als »Oel« beschrieben hat, in Gestalt einer prächtig krystallisirenden, scharf bei 164°C . schmelzenden Säure erhalten. Wie nach dem Estergesetz vorauszusehen war, gab sie bei der Behandlung nach E. Fischer keinen Ester.

Auch die Carbonsäure des Prehnitols (1, 2, 3, 4-Durols) ist von Claus als »Oel« beschrieben worden. Dabei hat er offenbar übersehen, dass die Säure schon vor Jahren von Gottschalk³⁾ in Rostock dargestellt und als Krystalle vom Schmp. 165° beschrieben worden ist, — eine Angabe, welche wir bestätigen können. — Wie nach dem Estergesetze vorauszusehen war, lieferte sie bei der Behandlung nach Emil Fischer quantitativ Ester. Diese durchgreifende Verschiedenheit im chemischen Verhalten der beiden isomeren Säuren ist im vorliegenden Falle zu ihrer Unterscheidung um so werthvoller, als beide nahezu bei der gleichen Temperatur [164° und 165°] schmelzen.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. **52**, 529—532.

²⁾ Diese Berichte **29**, 831.

³⁾ Diese Berichte **20**, 3286.

Was endlich die Carbonsäure des festen Durols anbelangt, so gab Claus für sie anfangs den Schmp. 109°, später 127° an. Wie schon nachgewiesen¹⁾, hat der Autor damals diese Säure nicht in Händen gehabt. Er übersah, dass Jacobsen dieselbe vor Jahren bereitet und für sie den Schmp. 179° angegeben hatte²⁾. Wie vorauszusehen war, gab diese Säure bei der Behandlung nach E. Fischer keinen Ester.

Bei der Besprechung dieser Säure, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Erb untersuchte, ist mitgetheilt worden³⁾, dass dieselbe bei 178° schmolz (nach Jacobsen 179°), dass sie aber zuvor erweicht, während die anderen Säuren dieser Reihe dies nicht thun, sondern ganz plötzlich schmelzen. Es erschien daher wünschenswerth, sie einer erneuten Reinigung zu unterziehen, um auch sie von ganz scharfem und plötzlich eintretenden Schmelzpunkte zu erhalten. Diese Aufgabe haben wir durchgeführt und berichten im Folgenden darüber.

Darstellung der Durolcarbonsäure.

Die Säure wird nach dem Verfahren von Jacobsen — Behandlung von Durol mit Phosgen — stets nur in sehr geringen Mengen erhalten. Viel besser erhält man sie nach dem Verfahren von Gattermann, dessen Durchführung näher beschrieben sei. Hierbei möge folgende Bemerkung vorausgeschickt sein: Reines festes Durol liefert, wenn man dasselbe kurze Zeit mit wenig Chloraluminium und Harnstoffchlorid behandelt, nur die Carbonsäure des festen Durols, welche beim Wiederabspalten von Kohlensäure reines festes Durol gibt. Arbeitet man dagegen mit viel überschüssigem Aluminiumchlorid, und lässt man dieses längere Zeit einwirken, so wird ein Theil umgelagert, und man erhält neben der Durolcarbonsäure eine kleine Menge von Prehnitylsäure. Da diese Säuren aber äusserst leicht durch Esterificirung zu trennen sind, und da beim Arbeiten mit wenig Chloraluminium und bei kurzer Versuchsdauer die Ausbeute an Säuren nur gering ist, so haben wir es dennoch vorgezogen, die Säure durch andauernde Behandlung mit überschüssigem Aluminiumchlorid zu bereiten und die so erhaltene rohe Säure durch ein einfaches Verfahren zu reinigen.

Das zur Darstellung des Säureamides erforderliche Harnstoffchlorid bereitet man durch Ueberleiten eines lebhaften Stromes von Phosgen über Chlorammonium, das am besten in einer mit gekühlter Vorlage verbundenen tubulirten Retorte auf 250—300° im Luftbade erhitzt wird. 4 bis 5 ccm des erhaltenen Harnstoffchlorides werden zu einer Lösung von 5 g Durol in 25 g Schwefelkohlenstoff gegeben,

¹⁾ Diese Berichte 29, 831.

²⁾ Diese Berichte 22, 1223.

³⁾ Diese Berichte 29, 831.

und allmäglich 15 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugefügt. Das Gemisch wird einen Tag lang sich selbst überlassen, der Schwefelkohlenstoff alsdann abgegossen, und die festen Aluminiumverbindungen mit Wasser zersetzt. Das sich abscheidende Amid ballt sich zu einer compacten Masse zusammen, die mit Aether aufgenommen und zur Entfernung von Cyanursäure, die bei der Darstellung des Harnstoffchlorides in kleinen Mengen sich bildet, mit Sodalösung gewaschen wird. Nach dem Verdampfen des Aethers wird etwa vorhandenes unverändertes Durol mit Wasserdampf abgetrieben, und das so gereinigte Durolcarbonsäureamid aus Wasser umkristallisiert. Es zeigt einen unscharfen Schmp. von 150—160°, der selbst nach oftmaligem Umkristallisieren aus Wasser oder Ligroin nicht scharf wird und constant bleibt. Dies hat seinen Grund darin, dass bei dieser Art des Arbeitens, wie schon erwähnt wurde und nachher genau gezeigt wird, neben dem Amid der Durolcarbonsäure das Amid ihrer Isomeren durch Umlagerung in geringer Menge entsteht. Ein reines Amid wird erhalten, wenn man 2 g Durol in Schwefelkohlenstoff mit 2 g Harnstoffchlorid und nur 2 g Aluminiumchlorid unter Eiskühlung mischt, und unmittelbar darauf nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs das Reactionsgemisch mit viel Eiswasser zersetzt, das feste Amid abfiltrirt und wie oben beschrieben von Cyanursäure und Durol befreit. Es resultiert alsdann schon nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser ein reines Amid vom scharfen Schmp. 178°, wonach die frühere Angabe von Gattermann (172—73) zu berichtigten ist. Die Ausbeute an Amid unter diesen Bedingungen ist indessen eine so geringe, dass sie zur Darstellung grösserer Mengen Säure nicht zu empfehlen ist. Es wurde daher nach der ersten Methode verfahren, die eine fast quantitative Ausbeute an Amid, freilich neben einem Isomeren, liefert, und zur Reindarstellung der Säure der Weg über den Ester eingeschlagen.

Das Gemisch der isomeren Amide wurde nach der Bouveault'schen Methode¹⁾), die von Hrn. Prof. Gattermann verbessert und uns so zur Verfügung gestellt wurde, verseift. In Portionen von je 2 g wird danach das Amid mit 30 g verdünnter Schwefelsäure (1:3) bis zum Kochen erhitzt, wobei es sich klar löst, und während des Kochens aus einer Pipette, die bis auf den Boden des Becherglases reicht und zugleich als Rührer dient, 25 ccm einer 10 prozentigen Natriumnitritlösung tropfenweise hinzugefügt. Man lässt noch wenige Minuten kochen, kühl ab, zieht mit Aether aus und trennt durch Zusatz verdünnter Natronlauge die Säure von unverändertem Amid. Die aus dem Salz mit Salzsäure abgeschiedene Säure zeigt, aus Ligroin umkristallisiert, der Unreinheit des Amids entsprechend, einen un-

¹⁾ Diese Berichte 26, Ref. 773.

scharfen Schmelzpunkt. Sie wurde daher durch Esterification nach Emil Fischer gereinigt, d. h. mit der sechsfachen Menge Methylalkohol, der 3 Gewichtsprocente Salzsäure enthält, 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die unverändert gebliebene Durolcarbonsäure kann nun durch Alkali von einer kleinen Menge Ester getrennt werden. Die aus demselben durch Verseifung mit alkoholischem Kali leicht erhaltene Säure erwies sich als

Prehnitolcarbonsäure

[Carbonsäure des 1,2,3,4-Durols] vom Schmp. 163—165° C. Bei der Behandlung nach E. Fischer wurde sie quantitativ in Ester übergeführt.

Aus diesen Mittheilungen ergibt sich, dass das Durol beim andauernden Behandeln mit Harnstoffchlorid und Chlor-aluminium in grossem Ueberschusse zum Theil sich umlagert, während beim raschen Arbeiten und unter Vermeidung eines Ueberschusses an Aluminiumchlorid keine Umlagerung stattfindet¹⁾. —

Die gewonnene

Durolcarbonsäure

lässt sich durch Umkrystallisiren nicht auf völlig scharfen Schmelzpunkt bringen. Wir schritten daher zur Darstellung ihres

Methylesters.

Man erhält denselben durch sechsständiges Einleiten eines lebhaften Salzsäurestromes in die kochende Lösung der Säure in der sechsfachen Menge Methylalkohol. Mit Aether und Natronlauge trennt man ihn von der unveränderten, ziemlich geringen Menge Säure. Durch Krystallisiren aus Alkohol erhält man den Ester absolut rein als vollkommen einheitliche Blättchen, die ganz scharf und plötzlich bei 58° C. schmelzen und geruchlos sind. Claus, welcher dem Ester den Schmp. 79—81° und einen angenehmen Geruch zuschreibt, hat den Ester einer andern Säure in Händen gehabt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}O_2$.

Procente: C 75.00, H 8.33.

Gef. » » 75.03, » 8.57.

Wird dieser Ester 6 Stunden lang mit conc. alkoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht, so wird er vollkommen verseift, wonach die Angabe von Jacobsen, dass er nicht verseifbar sei,

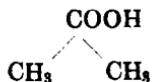
¹⁾ Ich theile hier, mit Zustimmung von Prof. Gattermann, mit, dass dieser über derartige Umlagerungen eine eingehende Untersuchung angestellt hat. Er hat dabei gefunden, dass man aus reinem, festen Durol unter gewissen Bedingungen — beim langen Behandeln mit Harnstoffchlorid und viel Aluminiumchlorid — die Carbonsäureamide aller drei Durole erhalten kann, dass also dabei die Methylgruppen des Durols nach jeder überhaupt möglichen Stellung verschoben werden. V. Meyer.

zu berichtigten ist. Die so erhaltene Säure wird aus Ligroin umkristallisiert; sie schmilzt nun, ohne das geringste Erweichen zu zeigen, vollkommen scharf und plötzlich bei 176.5° . Dieser Schmelzpunkt bleibt bei erneutem Umkristallisieren constant; er ist als der Schmelzpunkt der völlig reinen Säure anzusehen.

Rückwandlung in Durol.

Da bei der Carboxylierung die von Gattermann und von uns nachgewiesenen Umlagerungen eintreten, so war nun zu beweisen, dass die fragliche Säure wirklich die Carbonsäure des festen Durols sei. Sie wurde deshalb mit Kalk destillirt und so reines Durol gewonnen, dessen Schmelzpunkt nach einmaligem Umkristallisieren bei 78° C. lag.

Die Hauptresultate dieser Arbeit sind die folgenden: Es wurde in Uebereinstimmung mit Gattermann gefunden, dass die Einführung von Carboxyl nach der Gattermann'schen Methode beim Durol unter gewissen Bedingungen zur Verschiebung der Methylgruppen führt; es wurde aber auch genau festgestellt, in welcher Weise man arbeiten muss, damit diese Umlagerung vollständig ausbleibt. Es wurde ferner gezeigt, dass die drei Durolcarbonsäuren, deren Eigenschaften nunmehr genau bekannt sind, sich vollkommen entsprechend dem Estergesetz verhalten. Die Säuren des Durols und Isodurols, welche beide die Gruppe



enthalten, liefern bei der Behandlung nach Emil Fischer keinen Ester. Die Carbonsäure des Prehnitols, welche die Gruppe



enthält, liefert bei der Behandlung nach E. Fischer quantitativ Ester.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.
