

waschen. Die Reinigung des Productes geschieht am besten so, dass die dunkelgefärbten Krystalle in Benzol gelöst werden und die Benzollösung mit Wasser tüchtig durchgeschüttelt wird. In der wässrigen Schicht bilden sich schon weniger gefärbte Krystalle; sie wurden von der Benzollösung getrennt, die Krystalle abfiltrirt und die Benzollösung von Neuem mit Wasser geschüttelt. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation konnte ein grosser Theil des krystallinischen Productes der Benzollösung entzogen werden. Die erhaltenen, zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle wurden, da sie noch etwas gefärbt waren, noch zweimal aus Ligroïn, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. Ich erhielt so schneeweisse Krystallnadeln, in Wasser nur sehr wenig löslich, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz zeigten, dass nicht Tri-, sondern Dibutylpyrogallol entstanden war. Ich erhielt 70.11 pCt. C und 9.45 pCt. H, bezw. 70.2 pCt. C und 9.54 pCt. H. Ber. für  $C_6H(C_4H_9)_2(OH)_3$  70.58 pCt. C und 9.24 pCt. H. 1 g des Dibutylpyrogallols wurde in 2 g Essigsäureanhydrid gelöst und mit 1 g entwässertem Natriumacetat versetzt. Nach einer halben Minute erwärmte sich die Flüssigkeit stark und erstarrte sofort krystallinisch. Die erhaltenen Krystalle wurden mit Wasser gewaschen, zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Der Analyse zu Folge sind alle drei Hydroxylwasserstoffe durch Acetyl ersetzt worden. Gefunden 65.2 pCt. C und 8.1 pCt. H. Ber. für  $C_6H(C_4H_9)_2(O.COCH_3)_3$  65.9 pCt. C und 7.7 pCt. H.

Das Dibutylpyrogallol schmilzt bei  $119^{\circ}$ , sein Triacetylcylester bei  $163^{\circ}$ .

### 386. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Vierundzwanzigste, vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber die erschöpfende Bromirung von Isogeraniolen und Jonen.

Die Methode der erschöpfenden Bromirung von Terpenen ist von uns ersonnen worden, um hydroaromatische Kohlenwasserstoffe in aromatische zu verwandeln. Da sich dieselbe beim Limonen und Sylvestren durch Ueberführung in *p*- und *m*-Cymol bewährte, wurde auch versuchsweise ein Terpen in dieser Weise behandelt, welches durch Dehydrirung allein nicht in ein Benzolderivat übergeführt werden kann, weil es bei der Oxydation *gem*-Dimethylbernsteinsäure liefert und daher die *gem*-Dimethylgruppe im Ring enthalten muss.

Dieses Terpen, welches wir wegen seiner Abstammung vom Eucarvon »Euterpen« genannt haben, gab nun trotzdem ein Benzolderivat — das Aethylxylol<sup>1)</sup> — und lieferte dadurch den Beweis, dass die Bromirung nicht nur eine Dehydrirung, sondern auch eine Wanderung der Kohlenstoffatome bewirken kann. Es eröffnete sich hierdurch zwar ein weiterer Horizont für die Anwendung der Methode; andererseits wurde es aber nothwendig, neue Versuche an möglichst gut bekannten cyclischen, die *gem*-Dimethylgruppe enthaltenden Gebilden anzustellen, weil es beim Euterpen noch nicht feststand, ob darin ein Sechs- oder ein Sieben-Ring enthalten ist, und man daher im Zweifel bleiben konnte, ob bei der Bromirung aus der *gem*-Dimethylgruppe zwei isolirte Methyl- oder eine Aethyl-Gruppe entstanden sei.

Sehr willkommen war es daher, als Hr. Geh. Rath Tiemann uns gestattete, die beiden von ihm entdeckten Kohlenwasserstoffe Isogeraniolen<sup>2)</sup> und Jonen<sup>3)</sup> in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen, da namentlich das Isogeraniolen den denkbar einfachsten Fall — einen hydrirten Sechsring mit einer *gem*-Dimethylgruppe — darstellt, während das Jonen ausserdem noch einen zweiten Sechsring enthält. Wir sind übrigens Hrn. Tiemann für diese Erlaubniss um so mehr zu Dank verpflichtet, als er selbst noch über diese beiden Kohlenwasserstoffe zu arbeiten gedenkt und die Disposition über dieselben nicht aus der Hand zu geben wünscht.

Das Resultat der Untersuchung war den Erwartungen entsprechend. Das Isogeraniolen wird in ein Benzol-, das Jonen in ein Naphtalin-Derivat verwandelt. Die *gem*-Dimethylgruppen verwandeln sich in beiden Fällen in zwei getrennte, in Orthostellung befindliche Methyle.

Die experimentelle Bearbeitung wurde sehr durch den Umstand erleichtert, dass mehr als die Hälfte des Bromirungsproductes krystallinisch war, während das Limonen und Sylvestren nur amorphe Substanzen lieferten. Die Krystalle bestehen aus Bromsubstitutionsproducten von Benzol- und Naphtalin-Derivaten, während die amorphen Substanzen aus Limonen und Sylvestren sich wie Bromadditionsproducte verhalten. Da das Euterpen auch zum Theil Krystalle lieferte, wird dieser Unterschied wahrscheinlich auf die Zahl und Natur der Seitenketten zurückzuführen sein.

Von den 4 Bromatomen der ursprünglichen Bromide stehen 3 im Kern und eines in einem Methyl. Das wandernde Methyl wird in beiden Fällen nicht bromirt. Aus diesem auf den ersten Blick auf-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2067.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2727; Tiemann u. Semmler.

<sup>3)</sup> Tiemann u. Krüger, diese Berichte 26, 2675; Tiemann, diese Berichte 31, 813.

fallenden Umstände scheint hervorzugehen, dass die Wanderung auf einer vorübergehenden Bildung eines Trimethylenringes beruht, welcher bekanntlich durch Bromwasserstoff leichter, als durch Brom gesprengt wird. Wenn man dann noch annimmt, dass das Brom dabei in den Kern tritt, so erklärt sich das Intactbleiben des wandernden Methyls zur Genüge.

#### Arbeitsmethoden.

Die Methode der erschöpfenden Bromirung wurde in derselben Weise angewendet, wie früher beschrieben, indem die mit Bromwasserstoff gesättigten Kohlenwasserstoffe mit einem Ueberschuss von Brom versetzt und nach Zufügung von etwas Jod eine Woche im zerstreuten Licht stehen gelassen wurden. In beiden Fällen wurden über 50 pCt. Krystalle erhalten, die mit essigsauerm Silber behandelt wurden. Die durch Verseifung der Acetate erhaltenen gebromten Alkohole können nach zwei Methoden weiter verarbeitet werden, indem die letzteren entweder zur Säure oxydirt und dann entbromt, oder erst entbromt und dann oxydirt werden. Die Verarbeitung der Isogeraniolenderivate machte keine besonderen Schwierigkeiten, während die grosse Unlöslichkeit der Jonenabkömmlinge besondere Kunstgriffe erforderte, die in der Anwendung verschiedener Lösungsmittel, wie Nitrobenzol, Chinolin und Xylol, bestanden. Wenn es hierdurch auch in vielen Fällen möglich war, die gebromten Derivate in gewohnter Weise zu oxydiren, so zeigten doch trotz geeigneter Lösungsmittel einige Körper eine Beständigkeit, welche an die sogenannte »sterische Verhinderung« erinnert. So wird z. B. der gebromte Alkohol aus dem Jonen durch verdünnte Salpetersäure nicht oxydirt, während dies beim Acetat und Aethyläther der Fall ist. Ferner wird das gebromte Aldehyd aus Jonen von Permanganat nicht oxydirt, während verdünnte Salpetersäure ihn mit Leichtigkeit in die entsprechende Säure verwandelt. Beim Isogeraniolen ist dies Verhalten merkwürdiger Weise gerade umgekehrt, indem der gebromte Aldehyd von verdünnter Salpetersäure garnicht angegriffen wird, während Permanganat, wenn er in Lösung ist, ihn schon in der Kälte oxydirt. Man sieht hieraus, dass das Ausbleiben einer Reaction auch unter Umständen erfolgen kann, die eine sterische Verhinderung sehr unwahrscheinlich erscheinen lassen.

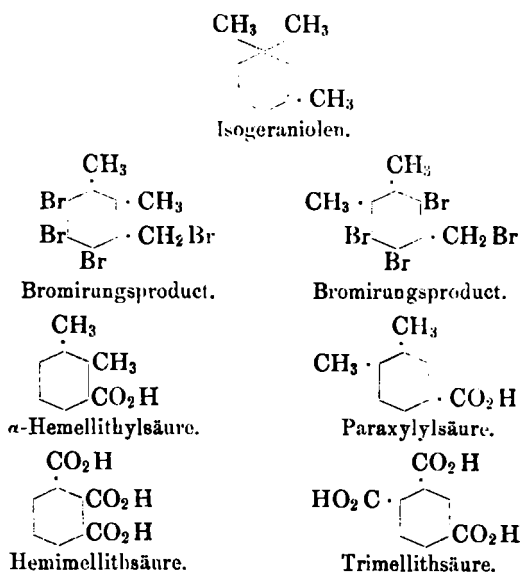
Im Uebrigen ist zu bemerken, dass bei der Entbromung der Naphtalinverbindungen nur Natriumamalgam angewendet werden darf, da Natrium und Alkohol den Naphtalinkern selbst reduciren.

#### Isogeraniolen.

Das Kohlenstoffskelett dieses Kohlenwasserstoffs besteht nach Tiemann aus einem 1-*gem*-Dimethyl-3-methyl-Sechsring. Bei der Bromirung bilden sich Krystalle, welche ein Gemenge von zwei

isomeren Tetrabromiden sind, die sich von den zwei Trimethylbenzolen — Hemellithol und Pseudocumol — ableiten. Da eins von den vier Bromatomen in einem Methyl befindlich ist, lassen sich aus den ursprünglichen Bromiden leicht Alkohol, Aldehyd und einbasische Säure darstellen. Die entsprechenden bromfreien Substanzen werden zweckmässig durch Oxydation des entbromten Alkohols gewonnen. Die einbasischen Säuren liefern endlich bei der Oxydation mit Permanganat die entsprechenden dreibasischen Säuren, nämlich die Hemimellith- und Trimellith-Säure.

#### Tabellarische Zusammenstellung.



Das Isogeraniolen wird daher bei der Bromirung theils in ein Hemellithol-, theils in ein Pseudocumol-Derivat verwandelt. Die erstere Umformung kann nur durch eine Wanderung der einen Methylgruppe in die Orthostellung erklärt werden, das Pseudocumolderivat könnte dagegen auch durch Wanderung in die Parastellung zu Stande kommen. Da indessen beim Jonen eine solche Parawanderung nicht eintritt, ist es sehr wahrscheinlich, dass auch beim Isogeraniolen nur eine Orthowanderung stattfindet, welche nach zwei Richtungen hin vor sich gehen und ein Mal Hemellithol, das andere Mal Pseudocumol liefern kann. Das wandernde Methyl wird, wie ein Blick auf die Formeln lehrt, in keinem Falle bromirt.

#### Jonen.

Das Jonen wird durch erschöpfende Bromirung, wie nach den Untersuchungen von Tiemann zu erwarten stand, in ein Naphtalin-

derivat verwandelt. Es hat dies zwar nicht direct durch Darstellung des Naphtalins, oder überhaupt irgend eines bekannten Naphtalinderivates bewiesen werden können, indessen lässt sowohl die Zusammensetzung als auch das Verhalten der verschiedenen, weiter unten zu beschreibenden Derivate auch nicht den geringsten Zweifel über diesen Punkt aufkommen. Die erschöpfende Bromirung erscheint daher als eine Methode, welche nicht allein die Constitution ganzer Körperklassen aufzuklären, sondern auch unsere noch sehr dürftigen Kenntnisse über die Homologen des Naphtalins zu erweitern im Stande ist.

Das Product der Bromirung des Jonens besteht zu  $\frac{1}{4}$  aus einer amorphen und zu  $\frac{3}{4}$  aus einer krystallisirten Substanz. Letztere liefert bei der Behandlung mit Silberacetat etwas mehr, als die Hälfte eines krystallisirten Acetates, sodass von letzterem etwa 40 pCt. der theoretischen Ausbeute aus dem Jonen gewonnen werden, ein verhältnissmässig sehr gutes Resultat. Aus dem amorphen Product bei der letzteren Reaction konnte nichts Fassbares erhalten werden. Zwei Proben von Jonen, von denen die eine aus reinem  $\alpha$ - und die andere aus reinem  $\beta$ -Jonon dargestellt waren, verhielten sich ganz gleich.

Das krystallisirte Acetat liess sich mit guter Ausbeute in Alkohol, Aldehyd und Säure verwandeln. Sowohl die Säure als auch der Alkohol werden quantitativ durch Alkohol und Natriumamalgam in der Kälte entbromt. Die entbromte Säure giebt einerseits mit Salzsäure ein Dimethylnaphtalin, andererseits mit Natriumchromat und Eisessig ein dimethylirtes  $\alpha$ -Naphtochinon. Letzteres wird schliesslich durch Permanganat zu Trimellithsäure oxydirt. Andererseits kann aus dem Alkohol durch Bromwasserstoff ein dem Benzylbromid entsprechendes Bromid erhalten werden, welches bei der Reduction mit Zinkstaub ein Trimethylnaphtalin giebt, dessen Zusammensetzung sich von der des Jonens nur durch einen Mindergehalt von 4 Wasserstoffatomen unterscheidet.

Aus diesen Reactionen ergibt sich für die Constitution des aus dem Jonen entstehenden Trimethylnaphtalins Folgendes.

1. In dem einen Benzolring des Naphtalins kann nur eine Methylgruppe und zwar in der 6- oder 7-Stellung stehen, weil das Dimethyl- $\alpha$ -naphtochinon bei der Oxydation Trimellithsäure liefert.

2. In dem anderen Benzolring sind 2 Methylgruppen enthalten, weil durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Naphtoëssäure ein Dimethylnaphtalin entsteht und durch Oxydation der Säure ein Dimethyl- $\alpha$ -naphtochinon, welches sich durch seine Flüchtigkeit als solches charakterisirt.

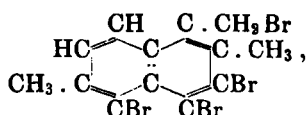
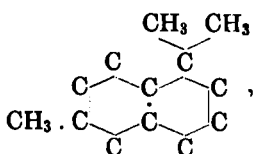
3. Die Carboxylgruppe in der Säure wird bei der Oxydation zu  $\alpha$ -Naphtochinon eliminirt. Daraus geht hervor, dass die Säure-

gruppe und somit auch ein Methyl in der 1-Stellung befindlich und die 4-Stellung unbesetzt ist.

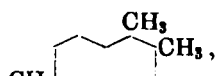
4. Da nach Tiemann's Untersuchungen sicher nachgewiesen ist, dass die *gem*-Dimethylgruppe in 1 steht, so kann die Wanderung des einen Methyls nur nach 2 oder 3 erfolgt sein. Eine Wanderung in die Metastellung ist aber theoretisch nicht wahrscheinlich, und wird auch durch das Verhalten des Isogeraniolens nicht annehmbar gemacht. Die beiden Methylgruppen stehen daher in 1 und in 2.

5. Der einzige Punkt, welcher durch diese Untersuchungen keine experimentelle Stütze gefunden, die Frage nämlich, ob das isolirte Methyl im anderen Benzolring in 6 oder 7 steht, wird durch Tiemann's Untersuchungen beantwortet. Dass der Ring ein Sechsring ist, geht aus der Jonirigentricarbonsäure und der Dimethylhomophthal-säure Tiemann's hervor. Die Bildung eines Sechsringes bedingt aber die Stellung der Methylgruppe in 6. Der aus dem Jonen entstehende Kohlenwasserstoff muss daher als 1.2.6-Trimethylnaphtalin bezeichnet werden. Die Stellung der im Naphtalinkern enthaltenen Bromatome ist willkürlich angenommen unter Berücksichtigung der Erfahrung, dass der Benzolring um so leichter bromirt wird, je mehr Seitenketten er enthält.

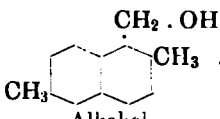
Tabellarische Uebersicht über die durch erschöpfende Bromirung des Jonens erhaltenen Substanzen.



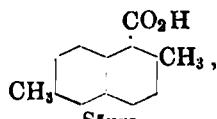
Kohlenstoffskelett des Jonens      Product der erschöpfenden Bromirung.



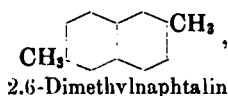
1.2.6-Trimethylnaphtalin



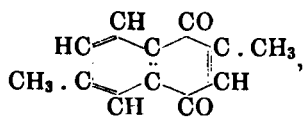
Alkohol



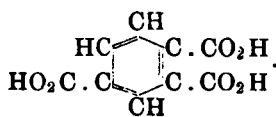
Säure



2.6-Dimethylnaphtalin



2.6-Dimethyl-α-naphthochinon

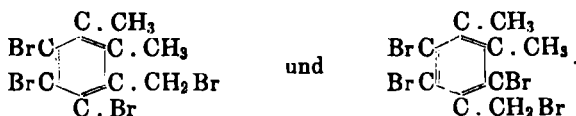


Trimellithsäure

## Experimenteller Theil.

## I. Umwandlung des Isogeraniolens in Trimethylbenzolderivate.

Isogeraniolen vom Sdp. 130—140° wurde zunächst mit der gleichen Menge Eisessig verdünnt und unter Eiskühlung die fünffache Menge Eisessig-Bromwasserstoff hinzugesetzt. Das Gemenge wurde nach 24-stündigem Stehen auf Eis gegossen und das Additionsproduct mit Aether aufgenommen. Das nach dem Waschen, Trocknen und Entfernen des Aethers hinterbleibende Hydrobromid ist ein Oel, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Dasselbe wurde in der früher beschriebenen Weise mit 10 Theilen Brom und  $\frac{1}{10}$  Theil Jod behandelt und lieferte nach 10-tägigem Stehen eine teigartige, krystallinische Masse, die durch Verreiben mit Eis und Bisulfit von Brom und durch Behandlung mit Aether von öligen Beimengungen befreit wurde. Die Ausbeute an Krystallen betrug 130 pCt. des Ausgangsmaterials. Aus den weiter unten mitgetheilten Beobachtungen geht hervor, dass diese Substanz ein Gemenge von den Tetrabromiden zweier Trimethylbenzole ist, nämlich von:



Dies Gemenge besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt und wurde deshalb nicht analysirt. Nach öfterem Umkrystallisiren aus Eisessig wurde der Schmp. 137—139° gefunden. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt es in langen, in Alkohol und Aether schwer, in Benzol und Chloroform leichter löslichen Nadeln.

Eine Trennung dieser beiden isomeren Bromide wurde nicht versucht und ebensowenig die der daraus dargestellten Derivate: Acetat, Alkohol, entbromter Alkohol und Aldehyd und zwar wegen der damit verbundenen Schwierigkeiten. Dagegen gelang die Trennung der entsprechenden entbromten Monocarbonsäuren leicht, wodurch rückwärts die Constitution der genannten Derivate vollständig aufgeklärt wurde.

## Acetate.

25 g des krystallisirten Bromirungsproductes wurden in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und mit 25 g Silberacetat eine halbe Stunde gekocht. Auf Zusatz von Wasser zu der vom gebildeten Bromsilber abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich ein Gemenge von Nadeln und Blättern ab, welches nach dem Waschen und Trocknen mit alkoholischem Kali verseift wurde.

## Alkohole.

Das Gemenge von Alkoholen, welches viel schwerer löslich ist, als die Acetate, hatte den Schmp. 227—228.5°, krystallisirte aus warmem

Essigester in langen Prismen und gab bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel  $C_9H_9Br_3O$  stimmen.

0.1861 g Sbst.: 0.1969 g  $CO_2$ , 0.0407 g  $H_2O$ .

0.2086 g Sbst.: 0.3167 g AgBr.

$C_9H_9Br_3O$ . Ber. C 28.96, H 2.41, Br 64.34.

Gef. » 28.86, » 2.43, » 64.60.

Da die Ueberführung der gebromten Alkohole in gebromte Säuren Schwierigkeiten machte, wurden die ersteren zunächst entbromt und zwar mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Alkohol. Die Reduction erfolgt ziemlich langsam, aber vollständig in 2–3 Tagen, wenn man fortwährend die Flüssigkeit mit der Turbine in Bewegung hält und die Substanz mehrmals isolirt und mit frischem Alkohol und Natriumamalgam weiter behandelt.

Die entbromten Alkohole wurden als ein Oel erhalten, das zunächst durch Schütteln in der Kälte mit der Beckmann'schen Chromsäuremischung in den Aldehyd übergeführt wurde. Der mittels Aether isolirte Aldehyd wurde ohne weitere Reinigung durch Schütteln mit Permanganat in der Kälte in die entsprechenden Säuren verwandelt. Die Säuren wurden mit Dampf übergetrieben, wobei etwa der vierte Theil zurückblieb. Diese nicht flüchtige Säure krystallisirt in Nadeln und besteht wahrscheinlich aus einer durch zu weit gehende Oxydation gebildeten Dicarbonsäure, welche aber nicht mehr untersucht wurde.

Zur Trennung des flüchtigen Säuregemisches eignet sich das Baryumsalz. Als die verdünnte Lösung des Baryumsalzes bis zu einem gewissen Punkt eingedampft war, krystallisirte das Salz der Paraxylylsäure in Blättchen aus. Bei weiterem Eindampfen und Entfernen der Zwischenfractionen wurde schliesslich ein in der Wärme sehr leicht lösliches Salz erhalten, welches durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt werden konnte und bei der Zersetzung reine  $\alpha$ -Hemellithylsäure von Jacobsen lieferte.

#### Paraxylylsäure.

Die Säure wurde beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in kurzen Prismen erhalten vom Schmp. 163–165°. Die Salze wurden mit denen einer aus Aethylxylol dargestellten Paraxylylsäure<sup>1)</sup> verglichen und zeigten sich vollständig identisch.

0.1646 g Sbst.: 0.4335 g  $CO_2$ , 0.0985 g  $H_2O$ .

$C_9H_{10}O_2$ . Ber. C 72.00, H 6.67.

Gef. » 71.83, » 6.66.

Zur weiteren Bestätigung der Constitution der Paraxylylsäure wurde eine Probe der aus Aethylxylol dargestellten Säure mit Per-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2078.



manganat bei Wasserbadtemperatur oxydirt, wobei Trimellithsäure erhalten wurde.

#### $\alpha$ -Hemellithylsäure.

Zur vollständigen Reinigung des in Wasser leicht löslichen hemellithylsauren Baryums wurde dasselbe in wenig Wasser gelöst, mit absolutem Alkohol versetzt und letzterer abdestillirt. Wiederholt man den Zusatz von Alkohol und das Abdestilliren desselben mehrmals, so erstarrt die Flüssigkeit schliesslich zu einem Brei von nadel-förmigen Krystallen. Diese lieferten die Hemellithylsäure in reinem Zustand. Die Säure krystallisirt aus concentrirtem Alkohol in glänzenden Prismen, die in heissem Wasser schwer, wenn auch etwas leichter löslich sind, als Paraxylylsäure. Der Schmelzpunkt liegt bei  $144^{\circ}$  (Jacobsen<sup>1)</sup>  $144^{\circ}$ ). Das Mengenverhältniss zwischen Paraxylylsäure und Hemellithylsäure war ungefähr 1:2. Die Analyse ergab stimmende Zahlen.

0.1551 g Sbst.: 0.4077 g  $\text{CO}_2$ , 0.0939 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Ber. C 72.00, H 6.67.

Gef. » 71.69, » 6.73.

Da Jacobsen die Salze nur oberflächlich beschrieben hat, sei hier noch einiges zur Charakterisirung derselben erwähnt. Sie wurden dargestellt durch Vermischen des neutralen Ammoniumsalzes mit den betreffenden Metallsalzen und Einkochen. Calciumsalz: leicht lösliche Nadeln; Baryumsalz fällt aus concentrirter wässriger Lösung in Form feiner Nadeln aus, wenn man Alkohol zusetzt; Silbersalz bildet haarfeine Nadeln, die in heissem Wasser löslich sind; Kupfersalz: unlösliches, weisses Pulver; Bleisalz: amorph, in der Hitze leicht löslich.

#### Hemimellithsäure.

Die  $\alpha$  Hemellithylsäure ist unseres Wissens noch nicht zur Hemimellithsäure oxydirt worden, dies geschieht aber leicht durch alkalisches Permanganat bei Wasserbadtemperatur. Dabei bildet sich zuerst eine schwerlösliche, aus Wasser in Nadeln krystallisirende Säure, die wahrscheinlich eine Dicarbonsäure ist. Dies giebt ein Mittel an die Hand, um zu sehen, ob die Reaction beendet ist, da die Hemimellithsäure sehr leicht löslich ist. Als die Abscheidung der schwer löslichen Säure nach 9 Stunden nicht mehr beobachtet wurde, extrahirte man in üblicher Weise mit Aether, und benutzte zur Reinigung die ausgezeichnete, von Graebe<sup>2)</sup> angegebene Methode der Fällung des sauren Kaliumsalzes mit Chlorkalium. Die daraus abgeschiedene Säure krystallisirte aus Wasser in grossen Tafeln, welche Krystallwasser enthalten. Dieselben schmelzen nach dem Trocknen bei  $105^{\circ}$  ungefähr

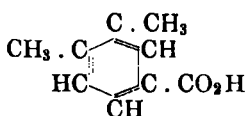
<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2518.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 290, 217.

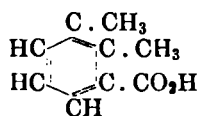
bei 191° unter Gasentwicklung. Nach längerem Erhitzen im Nitrobenzolbad wurde der Schmp. 194 — 196° gefunden, entsprechend den Angaben von Graebe.

Zur Ergänzung der Angaben in der Literatur sei über die Salze noch Folgendes erwähnt. Die sauren Salze, welche beim Vermischen der freien Säurelösung mit Ammoniumchlorid, Chlorcalcium, Chlorbaryum, Magnesiumsulfat, Silbernitrat entstehen, sind schön krystallisierte, schwer lösliche Verbindungen, namentlich das Calciumsalz. Von den neutralen Salzen bildet das Calciumsalz beim Vermischen des Ammoniumsalzes mit Chlorcalcium beim Eindampfen eine kleistige, aus haarfeinen Nadeln bestehende Masse, das Kupfersalz zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Aus den Formeln der Paraxylyl- und der  $\alpha$ -Hemellithyl-Säure,

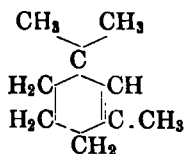


Paraxylylsäure

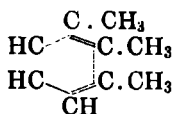
 $\alpha$ -Hemellithylsäure,

ergibt sich die Constitution der zugehörigen Alkohole und damit auch die Eingangs aufgestellten Formeln für die beiden Tetrabromide, aus welchen der krystallisierte Theil des ursprünglichen Einwirkungsproductes von Brom auf Isogeraniolen besteht.

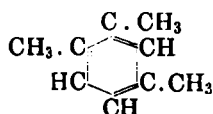
Die Umformung, welche das Isogeraniolen bei der erschöpfenden Bromirung erleidet, wird also durch folgende Formeln der zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe ausgedrückt:



Isogeraniolen



Hemellithol



Pseudocumol.

Es geht daraus hervor, dass das eine Methyl der *gem*-Dimethylgruppe im Isogeraniolen in eine von den beiden möglichen Orthostellungen wandert, um einmal Hemellithol, das andere Mal Pseudocumol zu bilden. In Bezug auf die Bildung des Pseudocumols könnte man auch annehmen, dass die eine Methylgruppe in die Parastellung wandert; da diese Möglichkeit aber beim Hemellithol ausgeschlossen ist, erscheint es wahrscheinlicher, dass die Wanderung immer nur nach der Orthostellung hin erfolgt.

## II. Umwandlung des Jonens in Trimethylnaphtalin.

Zu den folgenden Versuchen diente sowohl ein Jonen, welches aus dem käuflichen Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon dargestellt war, als

auch zwei Proben von Jonen, welche von sorgfältig gereinigtem  $\alpha$ -Jonon und  $\beta$ -Jonon herstammten. Ein Unterschied im Verhalten konnte nicht beobachtet werden, woraus man den Schluss ziehen kann, dass aus den beiden Modificationen des Jonons dasselbe Jonen gebildet wird. Ganz einheitlich scheint das Jonen übrigens nicht zu sein, da es immer weniger Bromwasserstoff aufnimmt, als einem Molekül entspricht; z. B. nahmen 20 g Jonen 5.4 g Bromwasserstoff auf anstatt 9.4 g. Ein anderes Mal addirten 65 g Jonen 17 g Bromwasserstoff anstatt 30.6 g.

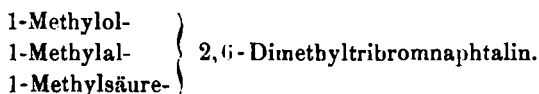
65 g Jonen wurden unter Eiskühlung mit dem sechsfachen Gewicht Eisessig-Bromwasserstoff versetzt und unter wiederholtem Schütteln drei Tage stehen gelassen. Die Flüssigkeit wurde darauf auf Eis gegossen und das Oel mit Aether aufgenommen. Nach dem Waschen und Trocknen wurde der Aether vollständig, schliesslich im Vacuum, bis zur Gewichtsconstanz entfernt, und das zurückbleibende gelbe Oel im Kältegemisch mit der 10-fachen Menge trocknen Broms tropfenweise versetzt. Als die sofort eintretende Bromwasserstoffentwicklung nachgelassen hatte, wurden 6.5 g Jod hinzugefügt und 5 Tage im zerstreuten Licht stehen gelassen. Der nach dieser Zeit entstandene Krystallbrei wurde darauf ebenso behandelt, wie oben beim Isogeraniolen angegeben ist. Es wurden 140 g krystallisirter, in Aether schwerlöslicher Substanz erhalten; für  $C_{13}H_{10}Br_4$  berechnet sich eine Ausbeute von 183.5 g, also 76.3 pCt. von der Theorie. Diese Substanz gab bei der Analyse Zahlen, die ungefähr auf die Formel  $C_{13}H_{10}Br_4$  stimmten, sie ist indessen nicht einheitlich und liefert bei der Behandlung mit essigsauerm Silber nur ungefähr 50 pCt. einer krystallisirten Verbindung. Ob dieser Umstand mit der nicht einheitlichen Natur des Jonens zusammenhängt, muss ebenfalls dahingestellt bleiben. Das Rohproduct krystallisirt aus heissem Xylol in flachen Prismen, die bei 217–220° schmelzen und in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Nitrobenzol, Chinolin und heissem Xylol, sehr schwer löslich sind.

Was die Constitution der zu beschreibenden Verbindungen betrifft, so hat die Untersuchung ergeben, dass sie sich von einem 1,2,6-Trimethylnaphtalin ableiten, welches in der 1-Methylgruppe einmal und im Naphtalinkern dreimal bromirt ist. Da die Stellung dieser drei letzteren Bromatome nicht bestimmt worden ist, so soll sie so angenommen werden, wie es am wahrscheinlichsten ist.

Die ursprüngliche Verbindung, welche übrigens nicht isolirt worden ist, hat demnach die Zusammensetzung:



1-Brommethyl-2,6-dimethyl-tribromnaphtalin, die davon abgeleiteten Verbindungen sind daher zu benennen:



#### Acetat des 1-Methylol-2,6-Dimethyltribromnaphtalins.

40 g von dem krystallisirten Rohproduct wurden mit 40 g Nitrobenzol, 200 g Eisessig und 27 g Silberacetat  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht, hierauf das Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestillirt, das zurückbleibende Gemisch von Bromsilber und organischer Substanz mit Alkohol gewaschen, getrocknet und mit Chloroform im Soxhletapparat extrahirt. Die concentrirte Chloroformlösung lieferte auf Zusatz von Alkohol die Substanz im reinen Zustand, als lange verfilzte Nadeln. Die Ausbeute beträgt 23 g, der Verlust rührt her von der Bildung einer harzigen, in Alkohol löslichen Substanz, welche durch das Waschen des Rohproducts mit Alkohol vollständig entfernt werden kann. Die Analyse stimmt auf die Formel



0.2370 g Sbst.: 0.3331 g  $\text{CO}_2$ , 0.0652 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1891 g Sbst.: 0.2302 g AgBr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{O}_2$ . Ber. C 38.71, H 2.80, Br 51.61.

Gef. » 38.43, » 3.06, » 51.80.

Der Schmelzpunkt liegt bei  $181\text{--}183^\circ$ . Was das Verhalten des Acetats gegenüber Lösungsmitteln betrifft, so gleicht es ganz dem der übrigen Derivate, mit Ausnahme der Säure, welche einige Abweichungen zeigt.

Diese Körper sind alle in Aether und Alkohol sehr schwer, leichter in Chloroform und Benzolkohlenwasserstoffen und leicht in Nitrobenzol und Chinolin löslich. Das Acetat bildete den Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Verbindungen, weniger geeignet ist hierfür der Aethyläther, welcher deshalb auch nur kurz beschrieben werden soll.

#### Aethyläther des 1-Methylol-2,6-Dimethyltribromnaphtalins.

10 g Bromirungsproduct wurden in 10 g Chinolin gelöst, mit einer Auflösung von 10 g Natrium in 150 g Alkohol vermischt und  $1\frac{1}{2}$  Stunden gekocht. Beim Zusatz von Wasser und Schwefelsäure schied sich der Aethyläther in verfilzten Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus Essigester gereinigt und von dem harzigen Nebenproduct befreit werden. Die Ausbeute betrug wie beim Acetat ca. 50 pCt. Der Schmelzpunkt wurde bei  $141\text{--}142^\circ$  beobachtet. Die Analyse stimmte auf die Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Br}_3\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{O}$ .

0.2483 g Sbst.: 0.3642 g  $\text{CO}_2$ , 0.0782 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1771 g Sbst.: 0.2216 g AgBr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{O}_3$ . Ber. C 39.91, H 3.33, Br 53.22.

Gef. » 40.00, » 3.50, » 53.25.

Der Aethyläther krystallisirt aus Essigester in derben Spiesen.

#### 1-Methylol-2,6-Dimethyltribromnaphthalin (Alkohol).

50 g Acetat wurden mit 100 g Chinolin übergossen und 67 g methylalkoholisches Kali 1:2 zugegeben, worauf sich in kurzer Zeit unter ganz geringem Erwärmen Alles löst. Gleich darauf scheidet sich der Alkohol als Krystallpulver wieder ab. Die Isolirung erfolgte durch Zusatz von Wasser und verdünnter Schwefelsäure, Waschen und Trocknen. Zur Analyse wurde die Substanz in warmem Chloroform gelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt. Man erhält sie so in concentrisch gruppirten Nadelchen vom Schmp. 230—231°. Die Analyse stimmt mit der Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Br}_3 \cdot \text{OH} = \text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Br}_3\text{O}$ .

0.1945 g Sbst.: 0.2616 g  $\text{CO}_2$ , 0.0495 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1733 g Sbst.: 0.2316 g AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Br}_3\text{O}$ . Ber. C 36.88, H 2.60, Br 57.72.

Gef. » 36.58, » 2.83, » 56.87.

Der Alkohol zeigt eine merkwürdige Beständigkeit gegenüber Salpetersäure. Während nämlich das Acetat, der Aethyläther und der im Folgenden beschriebene Aldehyd durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure bei Gegenwart von Nitrobenzol in die Säure verwandelt werden, erleidet der Alkohol unter diesen Umständen gar keine Veränderung. Chromsäure greift ihn dagegen schon in der Kälte an und verwandelt ihn in das

#### 1-Methylal-2,6-Dimethyltribromnaphthalin (Aldehyd).

20 g vom Alkohol wurden in 200 g Xylol heiss gelöst, 400 g Eisessig zugesetzt und durch möglichst rasche Abkühlung die Abscheidung der Substanz in ganz feinen Nadeln bewirkt. Zu dieser Mischung wurde tropfenweise eine Lösung von 5 g Chromsäure in möglichst wenig Wasser und 80 g Eisessig zugegeben. Es bildet sich sofort eine braune, flockige Chromsäureverbindung, welche beim Erwärmen auf dem Wasserbade sich wieder löst, während die Farbe der Flüssigkeit in Grün übergeht. Die Lösung wurde darauf durch Wasserdampf vom Xylol befreit und der in Krystallen ausgeschiedene Aldehyd abfiltrirt. Zur Analyse wurde die Substanz aus Benzol umkrystallisirt, woraus sie sich in Nadeln abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 200—204°.

0.1680 g Sbst.: 0.2305 g  $\text{CO}_2$ , 0.0350 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2090 g Sbst.: 0.2790 g AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Br}_3\text{O}$ . Ber. C 37.05, H 2.14, Br 57.00.

Gef. » 37.42, » 2.31, » 56.81.

2,6-Dimethyltribromnaphthalin-1-methylsäure  
(Tribromdimethyl- $\alpha$ -naphthoësäure).

25 g roher Aldehyd wurden mit 50 g Nitrobenzol übergossen, 375 g verdünnte Salpetersäure 1 : 4 zugegeben und am Rückflusskühler 2 Stunden gekocht. Zuerst war der Aldehyd ganz im Nitrobenzol gelöst, aber schon nach 10 Minuten begann die Abscheidung von Krystallbrocken der Säure, welche in der angegebenen Zeit beendet war. Nach dem Erkalten wurde die wässrige Flüssigkeit entfernt, das Nitrobenzol mit Wasserdampf grösstentheils übergetrieben und der zurückbleibende Krystallkuchen durch Kochen mit stark verdünnter Sodalösung in einer Schale zur Lösung gebracht. Nach dem Abfiltriren von einem gelben Pulver wurde die Säure gefällt und durch Behandlung mit Salzsäure und Zinn in alkoholischer Lösung von Nitrosubstanzen befreit. Man erhält so eine farblose, alkoholische Lösung, aus der man durch Einleiten von Wasserdampf die Säure gut krystallisirt erhält. Die Ausbeute betrug 19 g aus 25 g rohem Aldehyd. Zur Reinigung wurde die Säure aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, woraus sie sich in warzenförmigen Krystallaggregaten abscheidet. In Nadeln erhält man sie beim Abdampfen einer mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung als amorphe, kleistrige Masse beim Ausfällen aus einer Salzlösung. Der Schmelzpunkt liegt bei 244—245.5°. Die Säure ist in heissem Alkohol leicht löslich, ebenso in Aether und Essigester, schwieriger dagegen in Chloroform und Benzol. Die Analyse gab ungefähr stimmende Zahlen auf die Formel  $C_{13}H_9Br_3O_2$ .

0.2365 g Sbst.: 0.3048 g  $CO_2$ , 0.0434 g  $H_2O$ .

0.1918 g Sbst.: 0.2474 g AgBr.

$C_{13}H_9Br_3O_2$ . Ber. C 35.70, H 2.06, Br 54.92.

Gef. » 34.15, » 2.04, » 54.89.

Da die Zahlen nicht sehr gut stimmten, wurde [ein Aethyläther dargestellt, welcher bei der Analyse gute Resultate lieferte. Die Säure wurde mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Chloroform übergossen und mit einem kleinen Ueberschuss von Fünffachchlorphosphor im Wasserbad erwärmt. Nach eingetretener Lösung wurde Alkohol zugegeben und derselbe sammt dem Chloroform durch Dampf entfernt. Die erhaltenen Nadeln des Aethyläthers wurden in Alkohol gelöst und noch einmal mit Dampf ausgefällt. Schmelzpunkt bei 138—142°.

0.1756 g Sbst.: 0.2500 g  $CO_2$ , 0.0460 g  $H_2O$ .

0.1984 g Sbst.: 0.2407 g AgBr.

$C_{13}H_{13}Br_3O_2$ . Ber. C 38.71, H 2.80, Br 51.61.

Gef. » 38.83, » 2.91, » 51.63.

Auffallend ist, dass der Aether durch alkoholisches Kali ausserordentlich schwer verseifbar ist.

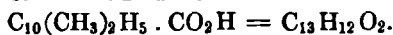
Da die weitere Oxydation dieser Säure nicht glatte Resultate lieferte, wurde sie zunächst entbromt und zwar mit Natriumamalgam.

2.6-Dimethylnaphtalin-1-methylsäure  
(Dimethyl- $\alpha$ -naphtoëssäure).

47 g der gebromten Säure wurden in einer Lösung von 16 g Soda in  $2\frac{1}{2}$  L Wasser gelöst und mit 3-proc. Natriumamalgam unter Umrühren mit der Turbine versetzt. Im Anfang scheidet sich das Natriumsalz als voluminöse Masse aus, welche allmählich wieder in Lösung geht. Die Reduction erforderte 4 Tage, verbraucht wurden 1800 g Amalgam.

Die filtrirte Flüssigkeit wurde angesäuert und ausgeäthert, die Säure durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt. Die Ausbeute betrug 17 g. Der Schmp. liegt bei  $168-171^{\circ}$ . Die Säure ist in Wasser und Ligroin sehr schwer löslich und wird aus der Lösung eines Salzes als schnell in Nadeln krystallisirendes Oel gefällt. Sie ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich und wird am besten aus heissem Benzol umkrystallisirt, aus dem sie sich in flachen Prismen abscheidet.

Die Analyse stimmte auf die Formel



0.2448 g Subst.: 0.6987 g  $\text{CO}_2$ , 0.1324 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Ber. C 78.00, H 6.00.

Gef. » 77.84, » 6.01.

Titration: 0.1687 g Subst. brauchten bei der Titration in alkoholischer Lösung 8.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge. Berechnet für die einbasische Säure,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , 8.44 ccm.

Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes gab folgende Reactionen: Mit Silbernitrat einen amorphen Niederschlag, der sich in heissem Wasser auflöst; mit Chlorbaryum beim Eindampfen ein leicht lösliches, in Nadelchen krystallisirendes Salz; ebenso mit Magnesiumsulfat. Chlorkalium giebt beim Erwärmen sehr schwer lösliche, lange Nadeln (charakteristisch); Cadmiumsulfat und Bleinitrat geben in der Wärme sehr schwer lösliche Nadelchen.

Da von Säuren der Zusammensetzung  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$  nur eine Naphtylpropionsäure und eine Aethylnaphtoëssäure bekannt sind, deren Eigenschaften von denen der vorliegenden abweichen, mussten besondere Versuche zur Ermittlung der Constitution derselben angestellt werden.

2.6-Dimethylnaphtalin.

Erhitzt man die Säure mit Kalk, so bekommt man einen sehr flüchtigen, nach Naphtalin riechenden und in Blättchen krystallisirenden Kohlenwasserstoff. Dieser Geruch nach Naphtalin rührt offenbar von einer weitergehenden Zersetzung her, da bei der Abspaltung von

Kohlensäure, welche, wie bei der  $\alpha$ -Naphthoësäure, schon beim  $2\frac{1}{2}$ -stündigen Erhitzen mit Salzsäure 1:1 auf  $200^{\circ}$  vor sich geht, ein Product erhalten wird, welches garnicht nach Naphtalin, sondern nach Orangenblüthen riecht.

Dieser so erhaltene Kohlenwasserstoff wurde durch Uebertreiben mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt. Er bildet grosse Blätter, welche den auffallend hohen Schmp.  $110-111^{\circ}$  besitzen, mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig sind, ohne zu schmelzen, und schwach nach Orangenblüthen riechen. Die Analyse stimmt auf die Formel  $C_{12}H_{12}$ .

0.1429 g Subst.: 0.4853 g  $CO_2$ , 0.0968 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{12}$ . Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.62, » 7.53.

Der hohe Schmelzpunkt steht mit der angenommenen Stellung der Methylgruppen (2.6) in Einklang, da diese eine Art von Parastellung ist. Das Pikrat bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, orangefarbene Nadeln vom Schmp.  $142-143^{\circ}$ . Der Kohlenwasserstoff ist in den verschiedenen Lösungsmitteln verhältnissmässig schwer löslich. Bisher gelang es nicht, daraus eine Methylnaphthoësäure darzustellen. Da Ciamician<sup>1)</sup> angiebt, er habe durch Behandlung von  $\beta$ -Methylnaphtalin mit starker Salpetersäure  $\beta$ -Naphthoësäure erhalten, wurde der Kohlenwasserstoff mit diesem Reagens erhitzt. Es bildete sich allerdings in ganz kurzer Zeit ein farbloser, aus Alkohol in Nadeln krystallisirender, bei circa  $178^{\circ}$  schmelzender Körper, der sich aber als ein Nitroproduct erwies. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure verschwinden diese Krystalle wieder, es entsteht dabei aber auch keine Säure, sondern eine in Soda unlösliche, harzartige Substanz. Die Richtigkeit der Angabe von Ciamician, der die Säure weder analysirt noch untersucht hat, muss daher in Zweifel gezogen werden.

### 2.6-Dimethyl- $\alpha$ -naphthochinon.

10 g Dimethylnaphthoësäure wurden in 100 g Eisessig bei circa  $66^{\circ}$  gelöst und ohne weiteres Erwärmen binnen einer halben Stunde 40 g festes Natriumdichromat eingetragen. Jeder Zusatz bewirkte eine verhältnissmässig schwache Kohlensäureentwicklung, die auf dem Wasserbade stärker wurde. Nach  $1\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen wurde das gebildete Chinon durch Wasserzusatz gefüllt, abfiltrirt und mit Wasserdampf übergetrieben. Die Ausbeute an reinem Chinon betrug 2.3 g. Zur Analyse wurde die Substanz aus warmem Essigester umkrystallisirt, woraus sie sich in gelben Prismen vom Schmp.  $137-138^{\circ}$  abscheidet. Die Analyse stimmt auf die Formel  $C_{12}H_{10}O_2$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 272.



0.2070 g Sbst.: 0.5873 g CO<sub>2</sub>, 0.1002 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 77.42, H 5.38.

Gef. » 77.38, » 5.38.

Da das Chinon mit Wasserdampf flüchtig ist und dabei einen chinonartigen Geruch verbreitet, ist es unzweifelhaft ein  $\alpha$ -Chinon.

Merkwürdig ist die Leichtigkeit, mit der die Carboxylgruppe eliminirt wird, was übrigens auch beim Erhitzen der Säure mit Salpetersäure und Schwefelsäure beobachtet wurde. Es erscheint nicht unwahrscheinlich, dass dieser Umstand auf der Stellung der Carboxylgruppe zwischen 2 Kohlenstoffseitenketten beruht, und es wäre nicht uninteressant zu untersuchen, ob die  $\beta$ -Hemellithylsäure Jacobsen's, in der die Säuregruppe sich zwischen zwei Methylgruppen befindet, ebenfalls diese Eigenschaft besitzt. Die Schwierigkeit der Beschaffung dieser von Jacobsen auch nur sehr flüchtig beschriebenen Säure hat die Anstellung des Versuches verhindert, es wäre dies sonst eine willkommene Bestätigung der Annahme gewesen, dass die eine Methylgruppe in die Orthostellung wandert.

#### Oxydation des Chinons zu Trimellithsäure.

1.6 g reines Chinon wurden mit einer Lösung von 10.9 g Permanganat in 270 g Wasser am Rückflusskühler bis zur Entfärbung gekocht, was nach 3½ Stunden eintrat. Das Filtrat vom Braunstein wurde nach dem Einengen und Ansäuern mit Aether extrahirt und die erhaltene rohe Säure aus concentrirter Lösung mit Salzsäure gefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser wurde die Säure in mikroskopischen, verwachsenen Prismen vom Schmelzpunkt 224–225° erhalten, während sie zuerst bei 217–219° schmolz. Baeyer hat den Schmelzpunkt bei 216° angegeben, während es Ekstrand<sup>1)</sup> durch häufiges Umkrystallisiren gelang, den Schmelzpunkt bis auf 228° hinaufzutreiben. Eine Vergleichung der Salze mit denen der Trimellithsäure aus Aethylxylol bestätigte übrigens die Identität beider Säuren vollkommen. Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes wurde mit Metallsalzen versetzt und eingekocht, wo es nöthig war: Chlorbaryum: schwer lösliche, aus Nadelchen bestehende Warzen; Chlorcalcium: schwer lösliche, büschelförmig verwachsene Nadeln (charakteristisch); Silbernitrat und Bleinitrat: unlösliche Pulver. Die Analyse der Säure stimmte auf die Formel der Trimellithsäure.

0.2018 g Sbst.: 0.3804 g CO<sub>2</sub>, 0.0515 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 51.43, H 2.86.

Gef. » 51.41, » 2.84.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. 43, 427.

Titration: 0.0955 g Sbst. brauchten zur Neutralisation 13.6 ccm  $\frac{1}{10}$  *n*-Kalilauge. Ber. für eine dreibasische Säure von der Formel  $C_9H_6O_6$ : 13.64 ccm.

1-Methylol-2.6-Dimethylnaphtalin  
(Alkohol des Trimethylnaphtalins).

50 g vom gebromten Acetat wurden mit je 500 g Aether und absolutem Alkohol übergossen, 1 kg dreiprocentiges Natriumamalgam zugegeben und unter zeitweiligem Abkühlen geschüttelt. Nach zweistündigem Schütteln war Alles gelöst. Nun wurde die Flasche an der Turbine so lange gedreht, bis eine Probe auf Wasserzusatz eine in Aether leicht lösliche Substanz ausschied. Hierauf wurde die ganze Menge isolirt, auf Zusatz von Alkohol an der Turbine von Neuem mit Amalgam behandelt, und dies Verfahren so lange wiederholt, bis das Product bromfrei war, was nach Verbrauch von  $2\frac{1}{2}$  kg Amalgam und Ablauf von 4 Tagen eintrat.

Das Product erstarrte nach dem Entfernen des Aethers vollständig krystallinisch, die Ausbeute war quantitativ. Der Alkohol ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln reichlich löslich, mit Ausnahme von kaltem Benzol und Ligroïn. Beim Verdunsten einer mit Ligroïn versetzten ätherischen Lösung scheidet sich der Körper in langen Nadeln ab, die auffallender Weise keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten. Die ursprüngliche Substanz schmolz zwischen  $80^\circ$  und  $90^\circ$ , die im Trockenschrank auf  $110$ — $115^\circ$  erhitzte bei  $76$ — $79^\circ$ . Wahrscheinlich ist ein Gehalt der Krystalle an einem Lösungsmittel an diesem Umstand schuld, sodass der zuletzt angegebene Schmelzpunkt als der wahre zu betrachten wäre. Die Analyse der erhitzten Substanz stimmte auf die Formel  $C_{13}H_{14}O$ .

0.2006 g Sbst.: 0.6160  $CO_2$ , 0.1361 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{14}O$ . Ber. C 83.87, H 7.53.

Gef. » 83.75, » 7.54.

Das Pikrat bildet orangegelbe Nadeln, die in Benzol schwer löslich sind und unscharf bei  $83^\circ$  schmelzen. Die Oxydation des Alkohols zuerst in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Chromsäure und dann mit Permanganat in alkoholischer Lösung führte zu der oben beschriebenen Dimethyl- $\alpha$ -naphtoessäure vom Schmp.  $169$ — $171^\circ$ .

1-Brommethyl-2.6-Dimethylnaphtalin  
(Bromid des Alkohols).

5 g Alkohol wurden mit 50 g destillirter, wässriger Bromwasserstoffsäure  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten erstarrte das oben aufschwimmende Oel vollständig krystallinisch und

wurde durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Ligoïn gereinigt. Das so erhaltene Bromid bildet Blätter vom Schmp. 107—108.5°. Die Substanz ist in kaltem Alkohol und in Ligoïn schwer, sonst leicht löslich.

#### 1.2.6.-Trimethylnaphtalin.

5 g Bromid wurden mit 50 g absolutem Alkohol übergossen und unter Eiskühlung mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure unter Umrühren mittels der Turbine 24 Stunden behandelt. Das Product wurde durch Zusatz von Wasser und Aufnehmen in Aether isolirt und darauf mit Wasserdampf übergetrieben. Es blieben etwa 0.2 g eines hoch schmelzenden Krystallpulvers zurück, welches wahrscheinlich ein Condensationsproduct ist. Der Kohlenwasserstoff wurde darauf im Vacuum destillirt und 2.3 g eines bei 154—156° unter 15 mm Druck siedenden Oeles erhalten, welches denselben Geruch nach Orangenblüthen besitzt wie das Dimethylnaphtalin. Die Analyse stimmte auf die Formel  $C_{10}H_5(CH_3)_3$ .

0.1871 g Sbst.: 0.6277 g  $CO_2$ , 0.1382 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{14}$ . Ber. C 91.76, H 8.24.

Gef. » 91.50, » 8.21.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in orangerothern Nadeln vom Schmp. 122—123°. Mit Brom versetzt, giebt der Kohlenwasserstoff leicht ein krystallisirtes Substitutionsproduct, welches nicht auf Silberacetat einwirkt, im Uebrigen aber nicht weiter untersucht wurde. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wurde nur ein Harz, aber keine Säure erhalten, Schwefelsäure gab eine Sulfonsäure, heisse Permanganatlösung lieferte nicht, wie man hätte erwarten können, Prehnitsäure, sondern eine Säure, welche roh bei 220° schmolz und wahrscheinlich Trimellithsäure ist. Alle Versuche, Brom in die Seitenkette einzuführen, waren vergeblich; im Sonnenlicht entstand das oben angeführte Kernsubstitutionsproduct, bei 230° verharzte der Kohlenwasserstoff grösstentheils schon bei Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Brom, die daneben gebildete kleine Menge von Krystallen reagierte nicht auf Silberacetat. Eine Methode, Dimethyl- und Trimethyl-Naphtalin in Seitenkettenderivate des Naphtalins überzuführen, bleibt daher noch aufzufinden.