

543. J. U. Nef: Ueber einige Derivate des Durols.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 8. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im folgenden beschriebenen Versuche mit dem Durol sind in der Absicht angestellt worden, Benzochinoncarbonsäuren darzustellen, von denen noch kein Repräsentant bekannt ist.

Obgleich ich nun dieses Ziel noch nicht erreicht habe, möchte ich doch mit der Publication der gewonnenen Resultate nicht länger zögern, weil mir dieselben an und für sich einiges Interesse zu besitzen scheinen.

Zur Darstellung der Chinontetracarbonsäure suchte ich zunächst zur Dinitropyromellithsäure zu gelangen.

Die directe Nitrirung der Pyromellithsäure scheint nicht ausführbar zu sein, da diese Säure ohne Veränderung mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure 10 Stunden auf 150° erhitzt werden konnte.

Ebensowenig war es mir möglich, das Dinitrodurol durch Oxydation in die Dinitropyromellithsäure zu verwandeln.

Verdünnte Salpetersäure; eine Mischung von 1 Vol. Eisessig, 1 Vol. concentrirter Salpetersäure, 1 Vol. Wasser [in welcher Mischung die Substanz sich löste] waren nach zweitägigem Erhitzen am Rückflusskühler ohne Wirkung. Mit Chromsäure und Eisessig wurde die Substanz meistens zerstört.

Dagegen lässt sich die Dinitrodurylsäure leicht in die Dinitropyromellithsäure überführen.

Darstellung der Durylsäure.

Jannasch [Zeitschr. N. F. VI, 449 und VII, 32] hat gezeigt, dass bei langem Erhitzen von Durol mit verdünnter Salpetersäure zwei Säuren in ungefähr gleichen Quantitäten entstehen, von denen die eine, die Durylsäure, mit Wasserdampf flüchtig, die andere, die Cumidinsäure, nicht flüchtig ist.

Wenn es sich darum handelt, blos Durylsäure darzustellen, verfährt man am besten folgendermaassen:

Das Durol wird 3—4 Stunden am Rückflusskühler mit verdünnter Salpetersäure [1 Vol. Salpetersäure (1.4) zu 3 Vol. Wasser] erhitzt, und die Flüssigkeit nach dem Abkühlen abfiltrirt. Der Rückstand wird mit Sodalösung ausgezogen und das unveränderte Durol noch einmal mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Bei dem zweiten Aus-

ziehen mit Soda hinterbleibt ein schwach gelbes Oel, das stickstoffhaltig ist und bei der Analyse Zahlen giebt, die annähernd passen für Mononitrodürol.

Aus den vereinigten Sodauszügen scheidet Salzsäure unreine Durylsäure als flockigen Niederschlag ab, der zunächst zur Entfernung der Nitroverbindungen mit Zink und Eisessig und dann mit Wasserdampf destillirt wurde. Da hierbei nichts zurückblieb, war keine Cumidinsäure gebildet worden. Die so erhaltene Durylsäure zeigte den Schmelzpunkt 149° und stimmte in allen Eigenschaften völlig mit denen von Jannasch [Zeitschr. N. F. VI, 449] angegebenen überein. Die Ausbeute beträgt aus 40 g Dürol 15—20 g Durylsäure und 20—22 g Nebenproduct (Oel), welches durch weiteres Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure sehr wenig angegriffen wird.

Darstellung der Dinitrodurylsäure.

Das Nitriren von Durylsäure nach der Vorschrift von Gissmann [Ann. Chem. Pharm. 216, 200] wurde nicht vortheilhaft gefunden, da die Reaction zu heftig vor sich geht.

Folgende Methode erwies sich als die zweckmässigste: Die fein zerriebene Durylsäure wurde in reiner, concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Eis gekühlt. Es wird allmählich eine Lösung von etwas über die berechnete Menge Salpeter in reiner Schwefelsäure hinzugesetzt unter stetigem Umrühren. Nach 4—5 stündigem Stehenlassen wird auf Eis gegossen und die ausgefällte Nitrosäure abfiltrirt und sorgfältig gewaschen.

Die so erhaltene Dinitrodurylsäure wird durch das Kalksalz gereinigt [Gissmann, Ann. Chem. Pharm. 216, 200]. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren bekommt man das Kalksalz beinahe farblos.

Die freie Säure wird durch Salzsäure als ein schwach gelbes, amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 205° gefällt und stimmte übrigens in ihren Eigenschaften mit denen von Gissmann erwähnten überein.

Darstellung von Dinitropyromellithsäure.

10 g bei 100° getrocknete Dinitrodurylsäure werden in einer verdünnten Lösung von kohlenstoffsaurem Kali gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt.

Man setzt langsam etwas weniger als die berechnete Menge Kaliumpermanganatlösung (36 g) hinzu. Anfangs geht die Oxydation schnell, gegen Ende sehr langsam. Nach 3—4 Tagen ist sie fertig. Die filtrirte Lösung wird nun mit Salzsäure stark angesäuert und mit Aether extrahirt. Es bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers eine

weisse Masse zurück, die eine Mischung der drei- und der vierbasischen Säure ist.

Nach vielen Versuchen erwies sich folgende Trennungsmethode als sehr scharf. Das Gemenge wird in Wasser gelöst und mit fein zerriebenem Marmor bis zur neutralen Reaction erhitzt. Zu dem ziemlich concentrirten Filtrat wird Sprit so lange hinzugesetzt, bis kein weiterer Niederschlag erfolgt. Das Kalksalz der vierbasischen Säure krystallisirt so vollständig in weissen Nadeln aus, während das Kalksalz der dreibasischen Säure in Lösung bleibt und überhaupt nicht durch Zusatz von Sprit gefällt werden kann.

Die Ausbeute bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ist eine gute — zwischen 75—85 pCt.

Das Kalksalz der Dinitropyromellithsäure wurde durch Lösung in Wasser und Ausfällen mit Sprit gereinigt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren war es rein. Es hat eine schwach gelbe Farbe. Erhitzt man auf längere Zeit bei 180° im Luftbad, so verliert es das Krystallwasser und färbt sich schön gelb.

Eine Kalkbestimmung gab folgende Zahlen:

I. 0.1260 g Substanz gaben 0.0802 g Calciumsulfat.

II. 0.1602 g Substanz gaben 0.1022 g Calciumsulfat.

Berechnet		Versuch	
für $C_6(NO_2)_2[(CO_2)_2Ca]_2$		I.	II.
Ca	19.05	18.73	18.76 pCt.

Um nun die freie Säure zu bekommen, wurde das reine bei 100° getrocknete Kalksalz in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und mit Aether extrahirt. Nach Verdunsten des Aethers bleibt reine Dinitropyromellithsäure zurück. Sie ist vollständig farblos, riecht sehr stark sauer und wird aus Aether oder Wasser in sehr langen, seideglänzenden Nadeln erhalten. Sie ist leicht schon in kaltem Wasser löslich, mehr in heissem; in Aether ist sie äusserst leicht löslich.

Sie wird auch gelöst durch Alkohol und Eisessig, ist aber unlöslich in Chloroform, Benzol und Lignoïn.

Mit Ausnahme des Blei- und Silbersalzes sind die Salze der Säure leicht löslich in Wasser und viele werden durch Sprit daraus gefällt. Im Capillarrohr erhitzt verliert die Säure Wasser (100—160°) und wird schwach gelb. Höher erhitzt wird sie immer mehr gelb, und bei 203° zersetzt sie sich unter Gasentwicklung.

Zur Elementaranalyse wurde das Silbersalz angewendet. Es wird bereitet durch Zusatz einer sorgfältig mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure zu einer Lösung von Silbernitrat. Das Silbersalz fällt als ein goldgelber, amorpher Niederschlag.

Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd gemischt, da es beim Erhitzen verpufft.

Die Verbrennung gab folgende Zahlen:

I. 0.2793 g Substanz gaben 0.1621 g Kohlensäure.

II. 0.3954 g Substanz gaben 0.2278 g Kohlensäure.

0.5668 g Substanz gaben 18.75 ccm Stickstoff bei 7° und 714 mm Druck.

	Berechnet für $C_6(NO_2)_2(CO_2 Ag)_4$	Versuch	
		I.	II.
C	15.55	15.82	15.71 pCt.
N	3.63	3.77	— »
O	24.87	—	— »
Ag	55.96	—	— »

Versuche, die Dinitropyromellithsäure zu der Diamidosäure zu reduciren, waren erfolglos. Mit den meisten Reductionsmitteln trat eine tief rothe Färbung ein. Aether entzieht den sauren Lösungen die rothe Substanz und färbt sich dabei mit starker Fluorescenz.

Mit granulirtem Zink und verdünnter Schwefelsäure in der Kälte entsteht eine gelbe Flüssigkeit, die grün fluorescirt. Mit concentrirter Kalilauge erwärmt tritt eine tiefrothe Färbung ein.

Es war zu erwarten, dass die Reduction besser mit dem Ester der Säure gehen würde.

Darstellung des Tetraäthylesters der Dinitropyromellithsäure.

Man erhitzt das Silbersalz der Dinitropyromellithsäure mit Jodäthyl und Aether im zugeschmolzenen Rohr 1—2 Stunden auf 100°.

Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt der Ester zurück. Durch Waschen mit kalter Sodalösung oder mit kaltem Alkohol wird er von etwas anhaftendem Oel befreit. Der Ester ist leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Alkohol und krystallisirt daraus in prächtigen, verzweigten, farblosen Nadeln. Nach zweimaliger Umkrystallisation ist er rein.

Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0.1155 g Substanz gaben 0.0465 g Wasser und 0.2006 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_6(N O_2)_2(C O_2 C_2 H_5)_4$	Versuch	
C	47.37	47.38 pCt.	
H	4.39	4.37	»
O	42.10	—	»
N	6.14	—	»

Der Ester ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, Aceton, Essigäther, schwerer in Aether. Aus Ligroin krystallisirt er in prächtigen Nadeln. Er schmilzt bei 130° und löst sich in alkoholischem Ammoniak unter vorübergehender Rothfärbung.

Reduction des Esters.

Eine völlige Reduction des Esters zu einem Diamidokörper konnte nicht erreicht werden, da sich bei der Einwirkung von Reductionsmitteln zunächst immer ein sehr beständiger Azokörper bildet, welcher bei längerer Behandlung mit Zinn und Salzsäure zwar eine farblose Lösung liefert, aus der ich bisher aber nichts Fassbares isoliren konnte.

Darstellung von Azopyromellithsäuretetraäthylester.

Diesen Azokörper gewinnt man auf folgende Weise:

Der Ester der Dinitropyromellithsäure wird in viel Eisessig gelöst, die Lösung bis nahe zum Sieden erwärmt und mit Zinkstaub in kleinen Portionen unter stetigem Schütteln versetzt. Wenn ein Zusatz von mehr Zinkstaub nicht mehr heftig einwirkt und die rothe Farbe der Lösung in gelb übergeht, wird sofort vom ausgeschiedenen Zinkacetat abfiltrirt und dieses mit etwas heissem Eisessig gewaschen. Setzt man zu dem noch heissen Filtrat viel Wasser hinzu, so fällt der Azokörper in gelben Flocken aus, die sich bald in einen tiefrothen krystallinischen Niederschlag verwandeln.

Der Körper zeigt schwach basische Eigenschaften. Fügt man concentrirte Salzsäure zu dem Azokörper, so wird er farblos, aber bleibt ungelöst. Setzt man ein Volumen Wasser hinzu, so geht beim Erwärmen allmählich Alles in Lösung und beim Erkalten krystallisirt das farblose Salz wieder aus. Fügt man aber zur heissen Lösung des Salzes in Salzsäure mehr Wasser hinzu, so krystallisirt der rothe Azokörper völlig in prächtigen, feuerrothen, glänzenden, rhombischen Tafeln aus.

Nach zweimaliger auf diesem Wege bewirkter Umkrystallisation war er rein und zeigte denselben Schmelzpunkt 134° , wie nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig.

Bei der Analyse zeigten beide Producte nach dem Trocknen bei 100° dieselbe Zusammensetzung. Die Verbrennung der mit Kupferoxyd gemischten Substanz ergab folgendes Resultat:

I. Substanz aus Salzsäure krystallisirt: 0.1405 g gaben 0.0728 g Wasser und 0.2820 g Kohlensäure.

II. Substanz aus Eisessig krystallisirt: 0.1280 g gaben 0.0630 g Wasser und 0.2575 g Kohlensäure.

0.2970 g Substanz gaben 20.3 ccm Stickstoff bei 19° und 723 mm Druck.

	Berechnet	Versuch	
	für $C_8N_2(CO_2C_2H_5)_4$	I.	II.
C	55.10	54.75	54.86 pCt.
H	5.10	5.75	5.47 »
N	7.15	7.47	— »
O	32.65	—	— »

Der Körper ist tief zinnberroth und hat einen schönen Glanz. Er ist unlöslich in Wasser oder verdünnten Säuren. Mit concentrirter Salzsäure bildet er ein farbloses Salz. Er löst sich leicht in Eisessig, Alkohol, Aether und schmilzt bei 134° . Beim Erhitzen in einem Tiegel sublimirt er ohne Zersetzung und ohne Rückstand.

Beim Verseifen mit alkoholischem Kali bekommt man beim Ansäuern und Extrahiren mit Aether dieselbe rothe, fluorescirende Lösung, wie bei der Reduction der Dinitropyromellithsäure selbst. Durch Chromsäure und Eisessig wird der Azokörper zerstört.

Da es zweifelhaft ist, ob die Bildung der Azogruppe innerhalb eines Moleküles stattfindet oder zwischen mehreren, war es wünschenswert, durch eine Dampfdichtebestimmung sein Molekulargewicht zu ermitteln.

Versuche nach der Methode von Victor Meyer bei der Temperatur des siedenden Diphenylamins und des siedenden Schwefels waren aber wegen allmählicher Zersetzung der Substanz erfolglos.

Durolochinon.

Dinitrodurol wurde nach der Methode von Jannasch und Fittig dargestellt (Zeit, N. F. VI, 161).

Durol wird langsam in kalte, rauchende Salpetersäure eingetragen und die Flüssigkeit nach einigem Stehen auf Eis gegossen.

Das erhaltene Product wird durch Krystallisation aus Alkohol von einem als Nebenproduct entstehenden Oel befreit. Die Ausbeute beträgt 50 pCt. Zur Reduction wird eine mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzte Lösung der Substanz in Eisessig mit Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt, bis auf Zusatz von Wasser nichts mehr ausfällt.

Nach dem Versetzen mit überschüssiger Natronlauge extrahirt Aether das Diamidodurol, welches nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in völlig farblosen, glänzenden Tafeln krystallisirt, die sich an der Luft schnell röthlich färben.

Versetzt man die saure Lösung desselben mit salpetrigsaurem Natron oder mit Eisenchlorid, so krystallisirt das Chinon schon in der Kälte aus. Zur Darstellung verfährt man am besten folgendermaassen.

Nach entstandener Reduction fällt man das Zink mit Schwefelwasserstoff aus und setzt nun viel Eisenchlorid hinzu. In allen Fällen tritt zuerst eine tief grüne Färbung ein, die sofort einer gelben Platz macht; dann krystallisirt das Chinon in schönen, gelben Nadeln aus, die durch Aether extrahirt wurden. Das Durolochinon wurde durch zweimalige Umkrystallisation aus Ligroïn gereinigt. Es zeigte so den scharfen Schmelzpunkt 111° . Eine Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1290 g Substanz gaben 0.0815 g Wasser und 0.3259 g Kohlensäure.

Ber. für $C_6(CH_3)_4O_2$		Gefunden
C	73.18	72.86 pCt.
H	7.32	7.42 >

Das Durolochinon ist ein schöner Körper. Aus Ligroïn krystallisirt, bekommt man es in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 111° . Es sublimirt sehr leicht in Nadeln und riecht nur schwach chinonartig. Es ist sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Alkohol, Aceton, leicht in heissem Ligroïn, aber schwer in kaltem, und ist übrigens ein sehr beständiger Körper. Durch Zinkstaub und Natronlauge, durch Schwefligsäure und durch Natriumamalgam wird es reducirt, das Durolochinon krystallisirt aber sofort beim Schütteln mit Luft wieder aus. Es löst sich nicht in Alkalien und kaum in heissem Wasser. Durch Kaliumpermanganat und Sodalösung, sowie durch Chromsäure und Eisessig wird es zerstört.

Die grosse Beständigkeit des Durolochinons lässt mich hoffen, dass es mir gelingen wird das Chinon der Pyromellithsäure darzustellen, welche die gleiche Zusammensetzung besitzt wie die Krokonsäure.

$C_5H_2O_5$	$C_{10}H_4O_{10}$
Krokonsäure.	Chinon der Pyromellithsäure.

Der Gedanke, dass diese beiden Substanzen identisch sein könnten, rührt von Hrn. Prof. v. Baeyer her, welcher mich auch veranlasst hat das Durolo in dieser Richtung zu untersuchen.