

glücklicher gewesen, als Fittig und Hoogewerff¹⁾. Als reines Isopropyljodid und Parabromtoluol genau in der oben angegebenen Weise mit Natrium behandelt wurden, verlief die Reaction sehr wesentlich langsamer, als bei Anwendung von normalem Propyljodid. Die Hauptmenge des Jodids blieb unangegriffen. Das hellgelbe, grün fluorescirende Destillat enthielt ausserdem in grösserer Menge nur Toluol und Ditolyl. Nur eine höchst geringe Menge eines Kohlenwasserstoffs destillirte zwischen 150 und 170^o, konnte aber von Toluol nicht vollständig befreit werden. Die wenigen Tropfen, die schliesslich als fast frei von Toluol betrachtet werden konnten, lieferten kein wohlcharakterisirtes Sulfamid.

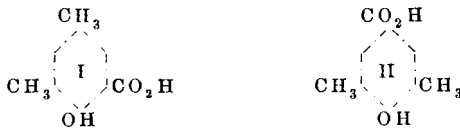
Auch ein Hilfsmittel, dessen ich mich in Fällen eines in der Kälte zu trägen Verlaufs der Fittig'schen Synthese mehrfach mit Vortheil bedient habe, nämlich das Hinzutröpfeln von etwas Essigäther, änderte hier nichts an jenem ungünstigen Resultat.

540. Oscar Jacobsen: Ueber die Constitution der Oxymesitylensäure.

(Eingegangen am 25. November.)

In einer ausführlicheren Arbeit, deren Resultate in den *Annalen d. Chem.* zur Veröffentlichung gelangen, habe ich nachgewiesen, dass die einzige bisher bekannte, von Fittig und Hoogewerff durch Schmelzen von mesitylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumhydroxyd erhaltene Oxymesitylensäure bei längerer Dauer jener Operation zu einer Oxyvitinsäure und endlich sehr langsam zu Oxytrimesinsäure oxydirt wird, nicht aber, wie ihre Entdecker glaubten, unter Abspaltung von Kohlensäure ein festes Xylenol liefert.

Der Zusammenhang der Oxymesitylensäure mit einem festen Xylenol, welches nur das von mir beschriebene 1, 2, 3 Metaxylenol hätte sein können, würde von den beiden möglichen Formeln



die zweite als die richtige haben erkennen lassen. Da ich aber die Identität des von Fittig und Hoogewerff für Xylenol gehaltenen Phenols mit dem Mesitol von Biedermann und Ledoux festgestellt habe, fällt jener Beweisgrund fort. Ich habe deshalb aus der Oxymesitylensäure durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200 bis 205^o ein wirkliches Xylenol abgespalten, um über die Stellung des Hydroxyls zum Carboxyl in jener Säure Aufschluss zu erhalten.

¹⁾ *Annal. d. Chem.* 149, S. 337.

Das resultierende Xylenol war das flüssige Metaxylenol, für welches ich die Stellung 1, 3, 4 bewiesen habe.

(Es erstarrte nicht bei -20° , destillierte vollständig zwischen 208 und 212° , färbte sich mit Eisenchlorid in seiner sehr verdünnten, wässrigen Lösung hellblau, in weingeistiger Lösung dunkelgrün, gab mit Schwefelsäure zwei Sulfonsäuren, von denen die eine das leicht zu identificirende, ziemlich schwer lösliche Bariumsalz bildete, und lieferte bei längerem Schmelzen mit Kaliumhydroxyd die bei 151° schmelzende Oxytoluylsäure.)

Der Oxymesitylsäure kommt danach die erste der obigen Formeln zu. Mit dieser Erkenntniss war zugleich die Möglichkeit gegeben, die Constitution der beiden Nitromesitylsäuren zu ermitteln, von denen die eine von Fittig¹⁾, die andere von Geibel²⁾ bereits vor zehn Jahren dargestellt worden war. Inzwischen ist aber die Entscheidung über jene Constitution schon von H. Schmitz³⁾ dadurch herbeigeführt, dass aus den beiden Amidomesitylsäuren durch Destillation mit Kalk die betreffenden Metaxylidine dargestellt und mit bekannten Xylidinen verglichen wurden.

Immerhin schien es mir von Interesse, das Resultat dieser Untersuchungen durch Feststellung der Beziehungen zwischen Nitro- und Oxymesitylsäuren zu bestätigen, namentlich da die sehr abweichenden Angaben über die beiden Nitrosäuren zu einer wiederholten Darstellung dieser Säuren aufzufordern schienen.

Den Schmelzpunkt der als Nebenprodukt bei der Bereitung der Mesitylsäure gewonnenen Nitrosäure fand Fittig bei 218°

Die Säure lieferte ein ziemlich schwer lösliches Bariumsalz mit 6 resp. 2 Mol. Krystallwasser. Geibel beobachtete, dass beim Nitriren von fertiger Mesitylsäure zwei Nitrosäuren entstehen. Die von ihm als Isonitromesitylsäure bezeichnete stammte aus einem schwer löslichen Bariumsalz mit $4H_2O$ und schmolz bei 179° . Die in grösserer Menge entstandene Nitromesitylsäure, deren ebenfalls mit $4H_2O$ krystallisirendes Bariumsalz sehr leicht löslich war, schmolz bei 217° .

Auf Grund der nahe übereinstimmenden Schmelzpunkte hielt Geibel diese letztere Säure für identisch mit der Fittig'schen.

H. Schmitz hat nunmehr bestätigt, dass durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Mesitylsäure zwei Nitromesitylsäuren entstehen. Für diejenige, welche das leicht lösliche Bariumsalz liefert, fand er den Schmelzpunkt bei $210-212^{\circ}$, während die aus dem schwer löslichen Bariumsalz erhaltene Säure je nach Umständen bei 174 bis 176° , oder bei $167-168^{\circ}$, oder endlich bei $214-220^{\circ}$ schmolz.

1) Annal. d. Chem. 141, S. 144.

2) Inaug.-Dissertation. Leipzig 1868.

3) Annal. d. Chem. 193, S. 160.

Auf Grund der Schwerlöslichkeit der Bariumsalze und nach directer Vergleichung erklärt Schmitz nunmehr diese bei verschiedenen Temperaturen schmelzende Säure für identisch mit der Fittig'schen.

Ich habe nun ganz reine, gross krystallisirte Mesitylsäure (Schmelzpunkt 169°) ganz nach den Angaben von Schmitz in fein zerriebenem Zustande allmählig in rauchende Salpetersäure eingetragen, die beiden dabei entstehenden Nitromesitylsäuren in die Bariumsalze übergeführt und diese durch Krystallisation getrennt, was bei ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit äusserst leicht ausführbar ist.

Die Bariumsalze entsprachen durchaus der Beschreibung von Schmitz, und im Wesentlichen lässt sich von den daraus wieder abgeschiedenen Säuren dasselbe sagen. Die höchst eigenthümlichen Schmelzpunktverschiebungen bei der von Schmitz dargestellten β -Nitromesitylsäure habe ich indess nicht ganz in derselben Weise beobachtet.

Meine aus dem schwer löslichen Bariumsalz abgeschiedene Säure schmolz völlig constant bei 179° , also genau bei der bereits von Geibel angegebenen Temperatur ¹⁾. Die Säure wurde aus grossen Mengen heissen Wassers, dann mehrmals aus Weingeist (von 50—60 pCt.) krystallisirt, ohne dass sich dieser Schmelzpunkt im Geringsten änderte.

Ich löste sie nun in kaltem, absoluten Alkohol und liess die Lösung über Schwefelsäure verdunsten. Der Rückstand schmolz genau wieder bei 179° . Als ich dann aber die Säure mit einer so geringen Menge entwässerten Alkohols zum Sieden erhitzte, dass beim Erkalten die Ausscheidung ziemlich grosser, compacter Krystalle eintrat, zeigten diese einen ganz andern, aber wieder ganz constanten Schmelzpunkt. Sie schmolzen nämlich erst bei 223° . Ein auffallendes Erweichen ging dem Schmelzen nicht voraus, wenn ganz absoluter Alkohol, wohl aber wenn etwas verdünnter Alkohol angewandt, oder absichtlich eine Spur der aus Wasser abgeschiedenen Säure zugesetzt war.

Nur in diesen beiden Fällen war auch der Erstarrungspunkt wesentlich niedriger, als der Schmelzpunkt. Die aus ganz absolutem Alkohol während des Erkaltes ausgeschiedenen Krystalle erstarrten bei nicht zu schneller Abkühlung nahe unter 220° , ebenso wie die aus Wasser abgeschiedene und bei 179° schmelzende Säure schon bei 175° stets wieder vollständig erstarrt war.

Wird die bei 223° schmelzende Substanz mit Wasser oder mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium gekocht, so scheidet sich aus diesen Lösungen beim Erkalten resp. beim Uebersättigen mit Salzsäure wieder die bei 179° schmelzende Säure ab.

¹⁾ Alle Schmelzpunktsbestimmungen wurden bei ganz eintauchender Quecksilbersäule mit einem abgekürzten Geissler'schen Thermometer ausgeführt, an welchem reines Anilin unter 770 mm Druck genau bei 185° siedete.

Ich kann aus diesen Beobachtungen nicht entnehmen, dass die β -Nitromesitylensäure mit überzähligen Schmelzpunkten behaftet sei, sondern nur, dass sie durch Krystallisiren aus heissem, absoluten Alkohol in eine bei 223° schmelzende Substanz verwandelt wird, die beim Auflösen in heissem Wasser wieder die ursprüngliche Säure liefert.

Vermuthungen über die Natur der bei 223° schmelzenden Substanz würde ich einstweilen nicht durch entscheidende Versuche zu stützen vermögen, da ich die β -Nitromesitylensäure nur in geringer Menge dargestellt habe.

Die aus dem leicht löslichen Bariumsalz abgeschiedene, in weit überwiegender Menge entstandene α -Nitromesitylensäure schmolz genau bei 212° .

Die daraus dargestellte α -Amidomesitylensäure entsprach der Beschreibung von Schmitz, ihren Schmelzpunkt fand ich indess nicht bei 186 — 187° , sondern bei 190° .

Sehr nahe über diesem Schmelzpunkt beginnt sie sich zu zersetzen, und zwar zunächst unter Bildung einer leichter schmelzbaren Substanz, so dass die wiederholt etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzte Amidosäure bei immer niedrigerer Temperatur wieder zum Schmelzen gebracht werden kann.

Die α -Amidomesitylensäure wurde in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst, und dieser Lösung in kleinen Portionen und in unzureichender Menge eine Lösung von salpetrigsaurem Kalium zugesetzt, worauf die Flüssigkeit im Wasserdampfstrom destillirt wurde.

Die mit den Wasserdämpfen übergehende, farblose, krystallinische Säure färbte sich mit Eisenchlorid intensiv blau. An ihrem Schmelzpunkt (179°) und durch Vergleichung der Bariumsalze wurde sie leicht als mit der aus Mesitol entstehenden Oxymesitylensäure identisch erkannt.

Die auf die angegebene Weise erhaltene Oxymesitylensäure war nach einmaliger Krystallisation aus verdünntem Weingeist völlig rein, falls das salpetrigsaure Kalium nicht in zu grosser Menge, nämlich nicht bis zur Bildung eines gelblichen Niederschlags, der Amidosäure zugesetzt wurde; andernfalls waren die zuerst destillirenden Antheile der Oxysäure durch eine gelbe, stickstoffhaltige Säure verunreinigt, die sich aus dem heissen Destillat zunächst als harzartige, weiche Masse ausschied.

Nachdem Schmitz die Constitution der α -Amidomesitylensäure durch Darstellung des entsprechenden Metaxylidins und ich diejenige der Oxymesitylensäure durch Abspaltung des 1, 3, 4 Metaxylensols ermittelt hatte, finden unsere Resultate in der hier beschriebenen Ueberführung der Amido- in die Oxysäure ihre gegenseitige Bestätigung.