

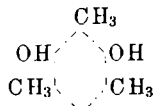
Da nun reine Oxalsäure leichter zu beschaffen ist als reines Tannin, so dürfte es mehrfach vorgekommen sein, dass Chemiker den Titre ihrer Chamäleonlösung nach Oxalsäure gestellt, nach dem von Neubauer angegebenen Verhältnisse auf Tannin umgerechnet und dadurch abweichende und unrichtige Resultate erhalten haben.

Eberswalde und Tharand, 6. Juni 1882.

272. Edmund Knecht: Ueber Mesorcin.

(Eingegangen am 9. Juni; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gestützt auf die Beobachtungen über das Verhalten der verschiedenen substituirten Resorcine gegen Phtalsäure, sprach ich vor Kurzem¹⁾ die Ansicht aus, dass die »Fluoresceïne« den Phtalsäurerest in der Metastellung zu den beiden Resorcinsauerstoffatomen enthalten möchten, und dass nur diejenigen substituirten Resorcine, in welchen der Metaplatz unbesetzt ist, Fluoresceïne zu geben im Stande seien. Wenn diese Ansicht richtig ist, so könnte das vom Mesitylen derivirende (noch unbekannt) zweiatomige Phenol,



sich mit Phtalsäure, gerade wie Resorcin und Cresorcin, aber abweichend vom Orcin, zu einem eigentlichen Fluoresceïn verbinden.

Da es sich in diesem Falle um ein Phenol von unzweifelhafter Constitution handelte, in welchem der einzige, überhaupt noch disponible Platz gerade ein solcher, zu den beiden Hydroxylgruppen in Metastellung befindlicher ist, so schien eine Untersuchung in dieser Richtung ein besonderes Interesse zu verdienen, und ich habe daher das Resorcin des Mesitylens dargestellt und untersucht. Die Gewinnungsmethode war ganz analog der bei der Bereitung des Cresorcins von mir befolgten, nämlich successive Umwandlung von Dinitromesitylen in Nitromesidin, Nitromesitol, Amidomesitol, Oxymesitol (Dioxymesitylen). Im Folgenden sind meine Beobachtungen kurz zusammengestellt.

Als Ausgangsmaterial diente mir Mesitylen, das ich nach der Vorschrift von Fittig in die Dinitroverbindung überführte. Um daraus

¹⁾ Diese Berichte XV, 1070.

das von Maule entdeckte Nitromesidin zu erhalten, ist eine anhaltende Behandlung mit Schwefelwasserstoff nöthig, da Dinitromesitylen, abweichend vom Verhalten des Dinitrobenzols und Dinitrotoluols, nur schwierig angegriffen wird. Ich operirte folgendermaassen: In einem Kolben wurden 25 g Dinitromesitylen mit 150 g absolutem Alkohol und 25 g concentrirtem wässrigem Ammoniak übergossen, das Ganze mit aufsteigendem Kühler auf dem Wasserbade erwärmt und zwei Tage lang ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet, während das entweichende Ammoniak von Zeit zu Zeit durch frisches ersetzt wurde. Die dunkel gewordene Flüssigkeit ward nun vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, zur Trockene verdampft, und mit viel mässig verdünnter Salzsäure ausgezogen. Die salzsaure Lösung wurde mit Ammoniak versetzt, und der entstandene gelbe Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Aus 25 g Dinitromesitylen erhielt ich auf diese Weise 18 g reines Nitromesidin. Diese Base lässt sich, wie ich fand mit Leichtigkeit in ein Phenol überführen, welches sich durch Eigenschaften und Zusammensetzung als ein Nitrooxymesitylen erwies. Ich will dasselbe als

Nitromesitol

bezeichnen. Zur Darstellung wurde Nitromesidin in verdünnter Schwefelsäure gelöst, unter Abkühlung mit der theoretischen Menge Natriumnitrit versetzt, und darauf mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Es schied sich dabei unter reichlicher Stickstoffentwicklung ein gelbes Oel aus, das beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Eine Elementaranalyse der aus heissem Wasser umkrystallisirten Substanz ergab:

	Ber. für $C_9H_{11}NO_3$	Gefunden
C	59.66	59.21 pCt.
H	6.07	6.12 »
N	7.73	7.67 »

Das Nitromesitol scheidet sich aus der warmen, wässrigen Lösung in gelben Blättchen aus, die bei 64° schmelzen. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig.

Amidomesitol.

Nitromesitol wurde mit Zinn und Salzsäure behandelt, wobei eine stürmische Reaction eintrat. Die Reduktionsmasse wurde, ohne vorheriges Filtriren, mit Wasser verdünnt und das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die vom Zinn befreite Lösung gab beim Eindampfen schöne, farblose Nadeln von salzsaurem Amidomesitol. Das Eindampfen darf man unbesorgt an freier Luft vornehmen.

Eine Chlorbestimmung ergab:

Ber. für $C_9H_{14}NOCl$	Gefunden
Cl 18.93	19.23 pCt.

Das salzsaure Amidomesitol bildet farblose Nadeln, die sich an der Luft leicht bräunen. Die freie Base bildet farblose leicht verharzende Krystalle.

Mesorcin, $C_8H(OH)_2(CH_3)_3$.

Zur Darstellung wurde salzsaures Amidomesitol in Wasser gelöst und unter Abkühlung mit der theoretischen Menge Natriumnitrit versetzt. Zusatz von Schwefelsäure ist in diesem Falle nicht nothwendig. Es fing schon in der Kälte eine reichliche Stickstoffentwicklung statt, die später durch Kochen vervollständigt wurde. Nach dem Abkühlen wurde von wenig röthlichem Harze filtrirt und die Flüssigkeit zweimal mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers krystallisirt das Reaktionsprodukt sofort. Dasselbe wurde durch Sublimiren gereinigt. Eine Elementaranalyse ergab:

Berechnet f. $C_9H_{12}O_2$	Gefunden
C 71.04	70.80 pCt.
H 7.89	7.86 »

Der Körper ist also ein Dioxymesitylen und ich möchte für denselben den Namen Mesorcin vorschlagen. Dasselbe sublimirt in sehr dünnen, blendend weissen, glänzenden Blättchen, die bei 149° bis 150° schmelzen. Es löst sich leicht in Aether, in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter beim Kochen, und destillirt unzersetzt bei $274-275^{\circ}$ (corr.). Es färbt sich nicht mit Ammoniak an der Luft, reducirt ammoniakalische Silberlösung sofort in der Kälte und wird durch Bleizucker nicht gefällt. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen Eisenchlorid. Versetzt man die wässrige Lösung mit Eisenchlorid, so entsteht unter vorübergehender Grünfärbung ein graugelber Niederschlag. Destillirt man die mit Eisenchlorid versetzte Lösung mit Wasserdämpfen, so erhält man ein gelb gefärbtes Destillat, das an Aether goldgelbe, chinonartig riechende Krystalle abgibt. Die wässrige Lösung derselben giebt mit der geringsten Spur Alkali, ja sogar mit Brunnenwasser die schöne und charakteristische Reaktion des Oxyisoxylchinons, welche Fittig¹⁾ beschrieben hat. Bekanntlich erhielt Fittig diesen, von ihm entdeckten Körper in ganz analoger Weise durch Oxydation des Diamidomesitylens.

Das Mesorcin habe ich nun vor Allem auf sein Verhalten gegen Phtalsäure geprüft, und ich fand in der That, dass dasselbe beim

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 23.

Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure einen, dem Fluoresceïn ähnlichen Körper liefert. Derselbe ist schwefelfrei und bildet, aus seiner alkalischen Lösung durch Säuren gefällt, ein rothbraunes Pulver, dessen Alkalilösung tief roth ist und im verdünnten Zustande eine schöne Rosafarbe mit intensiv grüner Fluorescenz besitzt. Ich glaubte daher anfangs, in diesem Körper das Phtaleïn des Mesorcins in Händen zu haben. Dies war indessen nicht der Fall, denn bald fand ich, dass derselbe Körper erhalten wird, wenn man Mesorcin allein, ohne Zusatz von Phtalsäure, mit Schwefelsäure erwärmt. In Folge dieser grossen Neigung der Mesorcinnmoleküle, sich mit einander zu Condensationsprodukten zu vereinigen, ist es mir bisher überhaupt nicht gelungen, das Mesorcin in ein Phtaleïn überzuführen, und ich muss daher die Frage, ob das Mesorcin, gemäss meiner Annahme, zu den Fluoresceïn-bildenden Phenolen gehöre, vorläufig unentschieden lassen. Immerhin kann ich, nach dem eben Gesagten, wenigstens seine Tendenz zur Bildung stark fluorescirender Condensationsprodukte constatiren.

Ueber das weitere Verhalten des Mesorcins, sowie über einige Derivate desselben, hoffe ich in Kurzem zu berichten.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

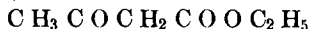
273. C. Duisberg: Beiträge zur Kenntniss des Acetessigesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium von Jena.]

(Eingegangen am 9. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als E. Lippmann ¹⁾ im Jahre 1868 auf Acetessigester Brom einwirken liess, erhielt er eine Verbindung $C_6H_{10}Br_2O_3$ »Dibromacetonkohlensaures Aethyl«, in welcher sich 2 Atome Brom einfach an 1 Molekül Acetessigester angelagert haben. Bei dem Zusammenbringen von überschüssigem Brom mit derselben Substanz fand dann C. Conrad ²⁾ im Jahre 1877 einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_8Br_4O_3$, der sich von dem Lippmann'schen Dibromacetonkohlensauren Aethyl nur dadurch unterscheidet, dass in demselben noch 2 Wasserstoffatome durch Brom substituirt sind.

Da nun sowohl die Lippmann'sche als auch die Conrad'sche Verbindung nach der fast allgemein als richtig anerkannten Frankland-Duppa'schen ³⁾ Constitutionsformel



¹⁾ Wiener Acad. Ber. f. Naturw. 1868, Bd. LVIII, II, p. 310.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 186, 232.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 138, 211 und 343.