

der Lösung harrenden Probleme, optisch active Substanzen synthetisch, — nicht durch Spaltung — darzustellen, näher zu kommen und die Lebenskraft aus dem letzten Schlupfwinkel, den ihr Pasteur bereitet hat, zu vertreiben.

Berlin. Chem. Laborat. d. landwirthsch. Hochschule.

301. Paul Wispek: Untersuchungen über die Derivate des Mesitylens.

(Eingegangen am 25. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Fortsetzung zu den im XV. Jahrgange dieser Berichte (S. 1743) von Hrn. Prof. Radziszewski und mir veröffentlichten Untersuchungen über die Substitutionsprodukte der Xylole wurde der nächste homologe Kohlenwasserstoff — das Mesitylen — einem eingehenden Studium unterworfen. Die erhaltenen Resultate sind im Folgenden zusammengestellt.

Mesitylbromid, $C_6H_3[1]CH_3[3]CH_3[5]CH_2Br$

bildet weisse, lange Prismen, die bei $37.5-38^{\circ}C.$ schmelzen und bei $229-231^{\circ}C.$ (bei 740 mm) unter geringer Zersetzung sieden. Es ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich und krystallisirt aus heissem Aether in langen Nadeln, die tafelförmige Aggregate bilden. Durch Destillation wird es in langgestreckten Prismen erhalten. Seine Dämpfe reizen die Augen sehr heftig zu Thränen. Die Analyse gab 40.00 pCt. Brom statt 40.20 pCt. berechnet für $C_9H_{11}Br$.

Bei der Destillation des rohen Bromirungsproductes bleibt immer eine sehr ansehnliche Menge verkohlter Massen im Kolben zurück. Ungleich bessere Resultate werden erhalten, wenn man auf das Mesitylen eine unzureichende Menge Brom ($\frac{2}{3}$ des theoretischen Gewichts) einwirken lässt und nachher das unangegriffene Mesitylen abdestillirt. Die Temperatur des Oelbades darf nie $150^{\circ}C.$ überschreiten; als beste habe ich die zwischen $135-145^{\circ}C.$ liegende gefunden. Man bekommt auf diese Weise beinahe die theoretische Ausbeute.

Essigsäuremesityläther, $C_9H_{11} \cdot C_2H_3O_2$, bildet eine farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei $228-231^{\circ}C.$ (bei 745 mm) siedet, und ein specifisches Gewicht 1.0903 bei $16.5^{\circ}C.$ besitzt. Wenn es Spuren von Wasser enthält, so zersetzt es sich damit theilweise bei der Destillation, wobei der Geruch von Essigsäure wahrgenommen wird. Bei der Analyse wurden:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| H | 7.60 | 7.86 pCt. |
| C | 73.99 | 74.16 > |

Durch Verseifen des Esters mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung wurde eine farblose, dem Benzylalkohol ähnlich riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 218—221° C. siedete und schwerer als Wasser war. Zweifelsohne ist es der entsprechende Mesitylalkohol $C_9H_{11} \cdot OH$ gewesen, doch konnte die Zusammensetzung desselben nicht durch eine Analyse bestätigt werden, da die ganze Menge der Flüssigkeit durch das Phosphorsäureanhydrid, welches zur Entwässerung zugesetzt worden war, gänzlich zerstört wurde. Die Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids dauerte kaum einige Augenblicke; die Flüssigkeit wurde sofort abgegossen und destillirt: es ging dabei zuerst viel Wasser über und dann über 360° C. ein fester, schön fluorescirender Körper, welcher nicht weiter untersucht wurde.

Symmetrische Dimethylphenylelessigsäure,
 $C_6H_3(CH_3)_2 \cdots CH_2 \cdot COOH$,

zeichnet sich durch sehr grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Sie ist in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich. Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt sie, bevor sie sich löst und krystallisirt beim langsamen Erkalten in spröden, decimeterlangen, dem sublimirten Phtalsäureanhydrid sehr ähnlichen Prismen, welche bei 100° C. schmelzen und bei 273° C. (bei 735 mm) sieden. Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-----------|----------|-----------|
| | | I. | II. |
| H | 7.32 | 7.55 | 7.49 pCt. |
| C | 73.17 | 72.97 | 73.25 > |

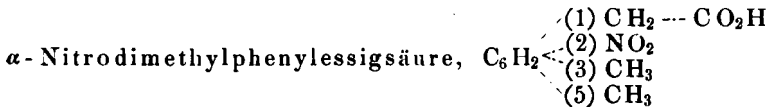
Die Dimethylphenylelessigsäure verflüchtigt sich sehr schwer mit den Wasserdämpfen; mit einem Liter Wasser geht kaum ein Gramm der Säure über. Sie reducirt leicht beim Erwärmen eine alkalische Permanganatlösung; aus den Oxydationsprodukten ist mit Aether die Uvitinsäure extrahirt worden. Mit verdünnter Salpetersäure acht bis zehn Stunden lang gekocht wird sie theilweise gänzlich verbrannt, grösstentheils aber entsteht die α -Nitrodimethylphenylelessigsäure. In rauchender Salpetersäure löst sie sich bei 0° C. sehr schwer, ohne sich zu verändern; sie löst sich dagegen leicht bei gewöhnlicher Temperatur und bildet zwei Nitrosäuren.

Salze der Dimethylphenylelessigsäure.

Das Kalisalz, $C_9H_{11} \cdot CO_2K + H_2O$, krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung über Schwefelsäure in feinen, seidenglänzenden Nadeln. An der Luft ist das Salz nicht zerfliesslich.

Das Kalksalz, $(C_9H_{11} \cdot CO_2)_2Ca + 3H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in sehr gut ausgebildeten, durchsichtigen, harten, dicken Nadeln, welche über Schwefelsäure die Hälfte ihres

Krystallwassers verlieren. Das Barytsalz, $(C_9H_{11} \cdot CO_2)_2Ba + 4H_2O$, bildet gut ausgebildete, sehr charakteristische, durchsichtige Prismen, welche über Schwefelsäure ihr ganzes Krystallwasser verlieren. Das Magnesiumsalz, $(C_9H_{11} \cdot CO_2)_2Mg + 5H_2O$, bildet lange, feine, seidenglänzende, sternförmig gruppirte Nadeln. Das Silbersalz, $C_9H_{21} \cdot CO_2Ag$, bildet einen gallertartigen Niederschlag, der in siedendem Wasser löslich ist und daraus in langen, dünnen Nadeln krystallisirt. Das Kalisalz giebt in wässriger Lösung mit Kupfersulfat einen grünen, mit Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalzen einen fleischfarbigen, mit Bleiacetat und mit Quecksilberoxydulsalzen einen weissen Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid giebt es keine Fällung.

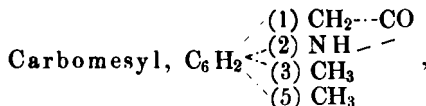


Erwärmt man die Diphenylmethylessigsäure mit verdünnter Salpetersäure im Verhältniss von 2 g der Säure auf 120—140 g der verdünnten Salpetersäure (1 Volum Salpetersäure, 2 Volume Wasser) 6—8 Stunden lang, so wird ein Gemisch von α -Nitrosäure und von unangegriffener Säure erhalten, welche sich leicht vermittelst ihrer Calciumsalze von einander trennen lassen. Nach dem Erkalten der concentrirten Lösung scheidet sich nämlich das schwerlösliche Calciumsalz der α -Nitrosäure in dünnen Nadeln aus.

Die α -Nitrodimethylphenylessigsäure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein gewonnen in langen, feinen, gelblichen Nadeln oder federartigen Gruppen. Sie schmilzt bei $139^{\circ}C$. Sie ist in Alkohol und Aether leicht, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich. Sie schmilzt nicht unter kochendem Wasser. Die wässrige Lösung ist gelb. Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| H | 5.26 | 5.59 pCt. |
| C | 57.42 | 57.84 > |
| N | 6.70 | 6.46 > |

Das Kalksalz, $[C_9H_{10}(NO_2) \cdot CO_2]_2Ca + 4H_2O$, krystallisirt in grossen, dicken, durchsichtigen Nadeln, welche bei $100^{\circ}C$ ihr Krystallwasser verlieren und bei stärkerem Erhitzen verpuffen. Ebenso verhält sich das Barytsalz, $(C_9H_{10} \cdot NO_2 \cdot CO_2)_2Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$, welches in feinen Nadeln krystallisirt. Das Silbersalz, $C_9H_{10} \cdot NO_2 \cdot CO_2 \cdot Ag$, schmilzt beim Erwärmen und verbrennt langsam unter Zurücklassung eines sehr schwammigen Silbers. Das Kalisalz giebt mit Kupfersulfat einen hellgrünen, mit Eisenchlorid einen fleischfarbigen, mit Quecksilberoxydulsalzen und mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag. Das Bleisalz ist in heissem Wasser löslich.



ist das innere Condensationsprodukt der im freien Zustande unbekanntem α -Amidodimethylphenylessigsäure. Reducirt man die α -Nitrodimethylphenylessigsäure unter Erwärmen mit Zinn und Salzsäure und giesst das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser, so scheidet sich sogleich ein voluminöser, weisser Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{11}NO$ entspricht. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| H | 6.83 | 6.95 pCt. |
| C | 74.53 | 74.69 » |
| N | 8.69 | 9.10 » |

Das Carbomesyl ist ebenso wie das Hydrocarbostyryl ein sehr beständiger Körper. An der Luft bleibt es unverändert. Es krystallisirt leicht aus heissem, verdünntem Alkohol in weissen, verfilzten Nadeln, welche gegen $215^{\circ} C.$ braun werden und ohne vorher zu schmelzen in feinen, weissen Nadeln sublimiren. Beim stärkeren Erhitzen schmilzt das Carbomesyl bei $231-232^{\circ} C.$ In kaltem Wasser ist dasselbe unlöslich, in heissem sehr schwer löslich. In kaltem Aether und Alkohol ist es wenig löslich, dagegen löst es sich leicht in heissem Alkohol und in heissem Benzol auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in gelblichen Nadeln. In Ammoniak ist es unlöslich, dagegen löst es sich in Kalilauge beim Erwärmen, woraus es durch Säuren wieder ausgeschieden wird. In heisser, concentrirter Salzsäure und in kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sich das Carbomesyl leicht auf; aus diesen Lösungen wird es schon durch Wasser unverändert ausgeschieden. Die ammoniakalische Silberlösung wird von dem Carbomesyl selbst beim Erwärmen nicht reducirt.

Der Name Carbomesyl ist analog dem von Chiozza für die Bezeichnung des inneren Anhydrids der Orthoamidozimmtsäure aufgestellten Namen Carbostyryl gebildet¹⁾. Durch die Bildung des Carbomesyls ist zugleich der Nachweis geliefert, dass die vorher beschriebene α -Nitrodimethylphenylessigsäure (Schmp. 139°) die Nitrogruppe in der Orthostellung zu der $CH_2 \cdot COOH$ -Gruppe enthält.

Chemisches Universitätslaboratorium des Prof. Radziszewski.
Lemberg, Juni 1883.

¹⁾ Die Untersuchung der analogen Derivate der Methylphenylessigsäuren ist schon im Laboratorium des Hrn. Prof. Radziszewski in Angriff genommen worden.