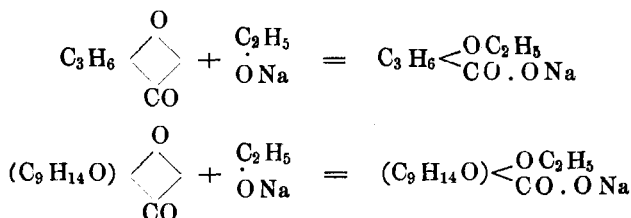


James Walker sagt zwar zum Schluss: »Es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass durch Erhitzen des Lactons auf genügend hohe Temperatur mit Alkohol eine ähnliche Sprengung des Lactonringes stattfinden würde.« Derartige beweislose Behauptungen haben aber in der Chemie keinen Cours. Ein der Autorität des Hrn. James Walker in diesen Dingen mindestens Ebenbürtiger schrieb mir vor einigen Monaten auf meine Anfrage, ob ihm bekannt sei, dass irgend ein Lacton durch Erwärmen mit freien Alkoholen esterificirbar sei, dass ihm kein Fall dieser Art bekannt geworden wäre — es war dies Hr. Fittig.

Uebrigens kann auch die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Butyrolacton hier nicht als Gegenargument gelten, sonst müsste diese Reaction beim Camphersäureanhydrid in gleicher Weise verlaufen



also derjenige Ester entstehen, in welchem nach Friedel das Alkyl *nicht* in die Carboxylgruppe eintritt, somit der Alloester der Camphersäure. Thatsächlich erhält man aber den Orthoester. Die vermeintliche Berichtigung des Hrn. James Walker ist somit ganz irrig.

Heidelberg, im Mai 1893.

219. A. Töhl und R. Eckel: Reactionen des Jodmesitylens.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 5. Mai.)

Aus den bisher vorliegenden Untersuchungen über die umlagernde Einwirkung der Schwefelsäure auf halogenisirte Benzolkohlenwasserstoffe geht hervor, dass von den Halogenen das Jod am leichtesten, das Chlor am schwersten übertragen wird. Während z. B. Bromdurol unter dem Einflusse der Schwefelsäure Dibromdurol und die durch Schwefelsäure aus Durol entstehenden Producte liefert, entstehen aus Chlordurol¹⁾ Chlorpentamethylbenzol und Chlortrimethylbenzol. Bezüglich der Einwirkung von Schwefelsäure auf jodirte aro-

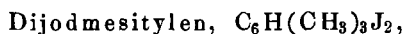
¹⁾ Diese Berichte 25, 1527.

matische Verbindungen sind bisher Mittheilungen gemacht von Neumann¹⁾ über das Jodbenzol, das *p*- und *o*-Jodtoluol, das *p*- und *o*-Jodphenol, von Kürzel²⁾ über das Jodpseudocumol und von Hammerich³⁾ über das Jodmetaxylo⁴⁾. Die im folgenden aufgeführten Untersuchungen beschäftigen sich mit dem von dem Einen⁵⁾ von uns kürzlich beschriebenen Jodmesitylen.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure.

30 g reines Jodmesitylen wurden mit der 5-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur geschüttelt. Schon nach einer Stunde war die Ausscheidung eines krystallinischen Pulvers aus der dunkel gefärbten Mischung wahrnehmbar. Nach circa 12 Stunden wurde das Gemisch in Eiswasser eingetragen und filtrirt.

Da etwas Jod ausgeschieden war, wurde der Rückstand mit thiochwefelsaurem Natron gewaschen und dann aus Alkohol krystallisirt. Das so erhaltene



ist leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether und Petroläther. Aus heissem Alkohol scheidet es sich in langen, gelblich-weissen, stark lichtbrechenden, sehr spröden Nadeln vom Schmp. $82 - 83^\circ$ aus.

Analyse: Ber. Procente: Jod 68.28.
Gef. » » 67.95.

Aus der vom rohen Dijodmesitylen abfiltrirten schwefelsauren Lösung konnte nach Sättigung mit kohlen-saurem Baryum kein Baryumsalz einer jodirten Sulfonsäure, sondern nur mesitylensulfonsaures Baryum, aus dem das bei 142° schmelzende Mesitylensulfamid gewonnen wurde, erhalten werden. Bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das Jodmesitylen bei höherer Temperatur oder bei längerer Dauer der Einwirkung waren die Producte dieselben.

Die Umwandlung des Jodmesitylens durch concentrirte Schwefelsäure lässt sich also durch folgende Gleichung ausdrücken:



Einwirkung von rauchender Schwefelsäure.

10 g Jodmesitylen wurden mit 50 g rauchender Schwefelsäure geschüttelt. Es entwickelte sich bald schweflige Säure aus dem dunkel gewordenen Gemisch und ein schweres Pulver schied sich ab. Nach circa 48 Stunden wurde mit Eiswasser versetzt und von dem pulverigen Product abfiltrirt. Letzteres erwies sich als

¹⁾ Ann. d. Chem. 241, 33.

²⁾ Diese Berichte 22, 1586.

³⁾ Diese Berichte 23, 1634.

⁴⁾ Siehe auch folgende Mittheilung.

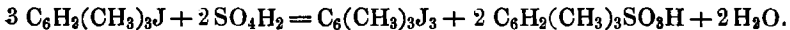
⁵⁾ Diese Berichte 25, 1522.

Trijodmesitylen, $C_6(CH_3)_3J_3$.

Es ist in Alkohol und Aether äusserst schwer löslich, leichter in Benzol und Toluol. Aus Benzol wurde es in derben gelblichweissen Prismen erhalten, die bei 208° schmolzen.

Analyse: Ber. Procente: Jod 76.5.
Gef. » » 76.4.

Aus der abfiltrirten Schwefelsäure-Lösung konnte reines mesitylensulfonsaures Baryum leicht erhalten werden, eine jodirte Sulfonsäure schien nicht oder nur in Spuren entstanden zu sein. Die Reaction verläuft also nach folgender Gleichung:



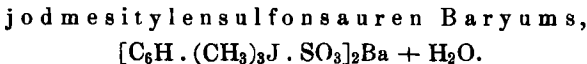
Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Dijodmesitylen.

Selbst durch wochenlanges Stehen mit concentrirter Schwefelsäure wird Dijodmesitylen kaum angegriffen, dagegen durch rauchende leicht in Trijodmesitylen und Mesitylensulfonsäure umgewandelt gemäss der Gleichung:



Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid.

War bei der Einwirkung von concentrirter und rauchender Schwefelsäure Jodmesitylensulfonsäure nicht oder doch nicht in fassbarer Menge gebildet, so führte die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid, welches in ein gekühltes Kölbchen mit Jod- resp. Dijodmesitylen hinein destillirt wurde, zu dieser Säure, und zwar entstand aus dem Monojodmesitylen unter Abscheidung von Jod neben derselben die Mesitylensulfonsäure und das bei 82° schmelzende Dijodmesitylen (eine Jodbestimmung ergab 68 pCt. Jod) und bei der Einwirkung auf reines Dijodmesitylen ausser den erwähnten Producten noch das Trijodmesitylen. Die Jodmesitylensulfonsäure konnte in beiden Fällen leicht rein erhalten werden in Form des sehr schwer löslichen



Es bildet blättrige Krystalle, die bei 130° sich zu zersetzen beginnen und im Exsiccator allmählich 1 Mol. Wasser verlieren.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 2.24, J 31.55, Ba 17.02, S 7.95.
Gef. » » 2.20, » 31.71, » 17.03, » 7.94.

Jodmesitylensulfonsaures Blei

ist ebenfalls in Wasser sehr schwer löslich, lässt sich auch aus siedendem Alkohol krystallisiren. Wasserfrei.

Analyse: Ber. Procente: J 29.66, Pb 24.07.
Gef. » » 29.37, » 23.96.

Jodmesitylensulfamid

bildet kleine undeutliche Nadeln vom Schmp. 156°.

Analyse: Ber. Procente: J 39.08.

Gef. » » 39.43.

Vergleicht man in Bezug auf die beschriebenen Reactionen das Jodmesitylen mit dem Brommesitylen, so giebt sich eine gewisse Analogie zu erkennen. H. Rose¹⁾, der die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf das letztere beschrieb, erhielt neben nicht unbeträchtlichen Mengen in Wasser unlöslicher Nebenproducte die Brommesitylensulfonsäure. Diese Nebenproducte, die Rose übergeht, sind Dibrommesitylen, wie ein Versuch leicht zeigte; daher erklärt es sich auch, dass, wie Rose sagt, die Ausbeute an Brommesitylensulfonsäure keine sehr günstige genannt werden kann. Unter den gleichen Bedingungen konnte neben Dijodmesitylen keine Jodmesitylensulfonsäure erhalten werden. Lässt man dagegen auf das Brommesitylen gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure einwirken, so erhält man bei Zimmertemperatur nach einigen Wochen, beim Behandeln im Wasserbade schon nach mehreren Stunden nur Dibrommesitylen und Mesitylensulfonsäure. Also übt auf das Brommesitylen die gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure dieselbe Wirkung aus wie auf das Jodmesitylen, nur verläuft die Reaction im ersten Falle langsamer.

Einwirkung der Salpetersäure.

Während nach den Versuchen von Fittig und Storer²⁾, von Fittig und Hoogewerff³⁾ und von Süssenguth⁴⁾ die Einwirkung der Salpetersäure auf Chlor- resp. Brommesitylen sehr glatt verläuft, führten diese Reactionen bei dem Jodmesitylen nur schwierig zu einheitlichen Körpern.

Bei verschiedener Dauer der Einwirkung wurde Jodmesitylen mit concentrirter Salpetersäure, mit rauchender Salpetersäure, mit einem Gemisch beider, sowie mit Salpeterschwefelsäure behandelt. Bei allen Reactionen mit Ausnahme der ersten war stets Jodabscheidung zu constatiren. Die Reactionsproducte waren schön krystallisirende Körper, deren Schmelzpunkte jedoch trotz mehrfachen Umkrystallisirens nicht constant zu erhalten waren. Die gewöhnliche Salpetersäure lieferte die niedriger schmelzenden Körper (die einzelnen Fractionen schmolzen bei Temperaturen zwischen 60 und 160°), bei Anwendung von rauchender Salpetersäure hingegen wurden auch höher (bis zu 220°) schmelzende Producte erhalten.

Aus den Producten der Einwirkung eines Gemisches von 1 Theil rauchender und 2 Theilen gewöhnlicher Salpetersäure wurde durch

¹⁾ Ann. d. Chem. 164, 63.

²⁾ Ann. d. Chem. 147, 7.

³⁾ Ann. d. Chem. 150, 324.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 215, 249.

Destillation mit Wasserdämpfen und fractionirte Krystallisation ein in schönen weissen Nadeln krystallisirender, bei $73-74^{\circ}$ schmelzender Körper erhalten, dessen Analyse jedoch Resultate ergab, die von der Zusammensetzung des Mononitrojodmesitylens erheblich abwichen; es wurde stets ein 3—4 pCt. zu hoher Jodgehalt und ein 1—1,5 pCt. zu niedriger Stickstoffgehalt gefunden. Vielleicht rechtfertigt sich die Annahme, dass hier ein Gemenge von Nitrojodmesitylen mit etwas Nitrodijodmesitylen vorlag, dass also danach in diesem Falle die Salpetersäure ähnlich wie die Schwefelsäure eine Uebertragung des Jods bewirkt hätte.

Aus den mit Wasserdampf nicht übergegangenen Antheilen konnten einheitliche Körper ebenfalls nicht isolirt werden, wenn auch krystallisirende, Jod und Stickstoff enthaltende Producte vorlagen. Behandelt man Jodmesitylen mit rauchender Salpetersäure eine Stunde auf dem Wasserbade, so kann neben Jodabscheidung die Bildung weisser Flocken beobachtet werden. Nach dem Eintragen der Mischung in Eiswasser wurde der abfiltrirte Körper, der in Alkohol und Aether fast unlöslich ist, aus Aceton krystallisirt. Er erwies sich als

Dinitrojodmesitylen, $C_6(CH_3)_3J(NO_2)_2$.

Der Schmelzpunkt liegt bei $205-206^{\circ}$. In Benzol ist der Körper ziemlich leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: J 37.79, N 8.33.
Gef. « « 37.25, « 8.52.

Einwirkung von Salpetersäure auf Dijodmesitylen.

Durch gewöhnliche Salpetersäure wird das Dijodmesitylen in der Kälte selbst nach monatelanger Einwirkung nicht verändert, dagegen bewirkt ein Gemisch von rauchender und concentrirter Salpetersäure bei eintägiger Einwirkung eine glatte Nitrirung. Das

Nitrodijodmesitylen, $C_6(CH_3)_3J_2NO_2$,

ist in Benzol sehr leicht löslich, in Alkohol schwerer. Aus letzterem Lösungsmittel wurde es in feinen weissen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 183° lag.

Analyse: Ber. Procente: J 60.91, N 3.35.
Gef. « « 60.76, « 3.19.

Die Anwendung von rauchender Salpetersäure, sowie von Salpeterschwefelsäure bewirkt die Eliminirung eines Jodatoms. In beiden Fällen wurde Dinitrojodmesitylen erhalten.

Einwirkung von Salpetersäure auf Trijodmesitylen.

Das Trijodmesitylen wird durch gewöhnliche Salpetersäure bei Zimmertemperatur nicht verändert, dagegen bewirkt rauchende Salpetersäure allmählich Jodabscheidung. Als nach 4 Wochen der Ein-

wirkung das mit Wasser gewaschene Product mit Alkohol ausgezogen wurde, resultirten aus dieser Lösung gut krystallisirende Fractionen, deren Schmelzpunkte zwischen 170 und 210° lagen. Der von Alkohol nicht aufgenommene Antheil liess sich aus Benzol krystallisiren und schmolz bei 202—204°. Es waren vermuthlich durch Eliminirung von Jod und Nitrirung Nitrodijodmesitylen und Dinitrojodmesitylen gebildet. Diese Annahme wird gestützt durch den Umstand, dass durch einstündiges Erwärmen von Trijodmesitylen mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbade wesentlich Dinitrojodmesitylen, dagegen bei längerer Dauer der Einwirkung Trinitromesitylen vom Schmp. 230° erhalten wurde.

Jodmesitylen und Schwefelsäurechlorhydrin.

Da zur Sulfonirung vieler Körper, die mit concentrirter Schwefelsäure Umwandlungen erleiden, wie Durol, Pentamethylbenzol, Chlordurol u. s. w. sich das Schwefelsäurechlorhydrin eignet, wurde auch dieses mit Jodmesitylen zusammengebracht. Nach mehrtägiger Einwirkung zeigte sich, dass unter Abscheidung von Jod ein pulveriger Körper entstanden war, der sich als

Trichlormesitylen ¹⁾

erwies. Er krystallisirt aus Alkohol in langen, schwach gelb gefärbten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 205° lag.

Analyse: Ber. Procente: Cl 47.65.

Gef. « « 47.75.

Es liegt also hier der seltene Fall vor, dass das Schwefelsäurechlorhydrin chlorirend wirkt.

Auch das Dijodmesitylen wird durch Schwefelsäurechlorhydrin bei genügender Dauer der Einwirkung in Trichlormesitylen übergeführt.

Einwirkung von Chlor auf Mono- und Dijodmesitylen.

Die eben angeführte Reaction liess es wünschenswerth erscheinen, zu versuchen, ob auch freies Chlor das Jod zu ersetzen im Stande ist. Es genügt hier zu bemerken, dass die Einwirkung der genügenden Menge von Chlor auf eine Lösung von Jodmesitylen wie von Dijodmesitylen zum Trichlormesitylen führt. Von den Zwischenproducten kann leicht durch Einleiten der richtigen Menge Chlor in die Petrolätherlösung von Dijodmesitylen das Chlordijodmesitylen als ein in Alkohol schwer löslicher, in weissen Nadelchen krystallisirender, bei 167° schmelzender Körper gewonnen werden und ebenso erhält man aus Monojodmesitylen das Dichlorjodmesitylen als eine in Alkohol leichter lösliche, in langen seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 183° sich ausscheidende Substanz.

¹⁾ Ann. d. Chem. 150, 323.