

230. Victor Meyer und Wilhelm Molz:
Ueber angebliche Umlagerungen in der Mesitylenreihe.
 (Eingegangen am 31. Mai.)

Das »Mesitylen aus Aceton«, an dessen Reinheit früher niemals ein Zweifel bestanden hat, ist in jüngster Zeit mehrfach Gegenstand schweren Verdachtes gewesen. Lucas¹⁾ in Würzburg und Sohn²⁾ in Heidelberg fanden fast gleichzeitig, dass die Mesitylencarbonsäure, welche man durch Carboxyliren des Mesitylens auf dem Wege über die Glyoxylsäure erhält, stets eine Beimengung einer Säure enthält, welche den Schmp. 168° besitzt, sich glatt esterificiren lässt und welche daher von ihnen für Prehnitylsäure (Carbonsäure des 1, 2, 3-Trimethylbenzols) gehalten wurde.

Lucas schloss hieraus, dass das Mesitylen aus Aceton ein Gemisch von 1, 3, 5- und 1, 2, 3-Trimethylbenzol sei, und Hantzsch³⁾, in dessen Laboratorium Lucas seine Versuche ausführte, veröffentlichte eine eingehende und weittragende theoretische Betrachtung, um die Entstehung des isomeren Trimethylbenzols aus Aceton zu erklären. Demgegenüber betonte V. Meyer⁴⁾ sogleich nach der Ausführung der Lucas'schen und Sohn'schen Arbeiten, dass zu der gezogenen Schlussfolgerung kein triftiger Grund vorliege, dass es vielmehr möglich erscheine, dass das Mesitylen selbst einheitlich sei und dass die abnorm entstehende Säure erst beim Carboxyliren gebildet werde. Eine eingehende experimentelle Untersuchung von uns⁵⁾, welche bald darauf von Lucas⁶⁾ bestätigt wurde, erhob diese Vermutung zur Gewissheit.

Während sonach der angegriffene Ruf des »Mesitylens aus Aceton« wieder hergestellt war, hat sich der gleiche Verdacht nunmehr auf ein bisher ebenso unbescholtenes Derivat desselben geworfen. Nachdem Lucas sich überzeugt hatte, dass auch absolut reines Mesitylen beim Carboxyliren die »isomere« Säure in kleinen Mengen erzeugt, erklärt er nunmehr zwar das Mesitylen aus Aceton für einen einheitlichen aromatischen Kohlenwasserstoff, schliesst aber⁷⁾, dass die Umlagerung zu Hemellitholderivaten bei der $AlCl_3$ -Synthese eintrete. Er muss also annehmen, dass das Acetomesitylen, die erste Uebergangsstufe zur Darstellung der Mesitylen-Carbonsäure, ein Gemenge von Isomeren sei.

Diese Annahme erschien uns von vornherein so wenig wahrscheinlich, dass wir uns zu einer experimentellen Prüfung derselben entschlossen.

1) Diese Berichte 29, 953.

2) Diese Berichte 29, 1397.

3) Diese Berichte 29, 958.

4) Diese Berichte 29, 1397.

5) Diese Berichte 29, 2831.

6) Diese Berichte 29, 2884.

7) Diese Berichte 29, 2886.

Dieselbe führte zu dem Resultate, dass der gegen das Acetoderivat gerichtete Verdacht ebenso wenig begründet ist, als der den Kohlenwasserstoff selbst betreffende. Beim Acetyliren findet keine Umlagerung statt, das Acetoderivat ist ein einheitlicher Körper. Demnach muss die »Umlagerung« in einem späteren Stadium vor sich gehen. Dies aufzusuchen haben wir uns bemüht, wobei wir die überraschende Thatsache fanden, dass die ganze Umlagerungserscheinung garnicht existirt. Die von Lucas und von Sohn für Hemellitholcarbonsäure gehaltene Säure erwies sich als eine anders zusammengesetzte Säure, welche ohne jede Umlagerung oder Verschiebung der Seitenketten entsteht, wie weiter unten ausführlich gezeigt wird. Sie hat zufälligerweise fast genau denselben Schmelzpunkt wie Prehnitylsäure, und da sie sich, ihrer chemischen Natur gemäss, glatt und fast quantitativ esterificiren lässt, ist es sehr entschuldbar, dass Lucas und Sohn sie für Prehnitylsäure hielten.

Untersuchung des Acetomesitylens auf seine Einheitlichkeit.

Zu unseren Versuchen wurde ein mit besonderer Sorgfalt gereinigtes Mesitylen verwendet.

Wir unterwarfen 150 g reines käufliches Mesitylen von Dr. König unter Benutzung eines Linnemann'schen Aufsatzes einer sorgfältigen fractionirten Destillation und sammelten nur das constant bei 163–165° siedende auf. Hiervon wurden 100 g auf Acetomesitylen weiter verarbeitet und zwar in 2 Portionen zu 50 g.

Die Acetylierung geschah folgendermaassen: In einem Kolben wurden 50 g Mesitylen mit 200 ccm Schwefelkohlenstoff und 125 g frisch destillirtem Acetylchlorid versetzt; hierzu wurde allmählich in kleinen Portionen 50 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid gegeben, worauf wir das Reaktionsgemisch eine Stunde unter häufigem Umschütteln stehen liessen. Dann wurde der Schwefelkohlenstoff möglichst rasch abdestillirt und das Reactionsproduct in der üblichen Weise vorsichtig mit Eiswasser zersetzt. Das gebildete Keton wurde mit Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet. Wir erhielten so aus 100 g Mesitylen 119 g Acetomesitylen. Das erhaltene Acetoderivat wurde nun nach derjenigen Methode ¹⁾ untersucht, welche uns schon früher zum Nachweise der Einheitlichkeit des Mesitylens gedient hatte. Wie aus den Untersuchungen von V. Meyer und Pavia ²⁾ folgt, giebt das Mesitylen bei der Acetylierung mit 6 Gewichtstheilen Aluminiumchlorid ein Biacetylderivat, während seine Isomeren Monoderivate liefern. Ebenso lässt sich das Acetomesitylen durch

¹⁾ Diese Berichte 29, 2831.

²⁾ Diese Berichte 29, 2564.

nochmalige Acetylierung mit 6 Gewichtstheilen Aluminiumchlorid in ein Diacetylderivat überführen, während seine Isomeren hierzu nicht befähigt sind. Um nun das Monoderivat auf die Anwesenheit eines Isomeren zu prüfen, haben wir es der Diacetylierung unterworfen und uns überzeugt, dass dasselbe vollständig und ohne Rückstand in das Diacetoderivat des Mesitylens übergeführt wird.

Dieser Versuch wurde folgendermaassen ausgeführt: Zunächst wurde das Acetomesitylen einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge desselben ging bei 235 — 237° über und nur durch sehr häufiges Wiederholen der Destillation liess sich eine kleine Fraction (10.6 g) gewinnen, die bei 237—242° übergang. Wenn überhaupt vorhanden, musste das Acetohemellithol sich in dieser Fraction befinden. Um diese Frage zu entscheiden, wurden die 10.6 g mit 40 ccm Schwefelkohlenstoff und 21 g Chloracetyl versetzt und hierzu allmählich 50 g Chloraluminium hinzugegeben. Dann wurde das Reaktionsgemisch 1 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten und, nachdem der Schwefelkohlenstoff abdestillirt war, mit Eiswasser zersetzt. Wir erhielten so 11.4 g reines Diacetomesitylen. Der Thonteller, auf dem dasselbe abgepresst war, wurde mit Aether extrahirt und das so gewonnene Oel mit dem Vorlauf vereinigt. Wir erhielten auf diese Weise noch 1.6 g Oel, das sich in der oben beschriebenen Weise ebenfalls in Diacetomesitylen überführen liess.

Sonach ist erwiesen, dass beim Acetylieren des Mesitylens nur Acetomesitylen und kein Isomeres entsteht. Die Annahme von Lucas ist hiernach zu berichtigen.

An welcher Stelle tritt nun die Bildung einer von der Mesitylen-carbonsäure verschiedenen Säure ein? Um diese Frage zu entscheiden, wurde der Verlauf der

Oxydation des Acetomesitylens

in sorgfältigerer Weise, als es bisher geschehen zu sein scheint, verfolgt. Schon im vorigen Jahre haben V. Meyer und C. Sohn¹⁾ gezeigt, dass bei dieser Oxydation zuweilen statt der erwarteten Mesitylgyoxylsäure die entsprechende Mandelsäure gebildet wird.

Bei mehrfacher Wiederholung des Versuches haben wir gefunden, dass stets neben der Glyoxylsäure etwas Mandelsäure in wechselnder Menge entsteht, welche letztere von den früheren Beobachtern übersehen worden ist²⁾. Wir haben bei den von uns aus-

¹⁾ Diese Berichte 29, 846.

²⁾ Die »Mandelsäure« giebt beim gelinden Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv fuchsinrothe Lösung, wodurch sich selbst Spuren derselben, die der Glyoxylsäure beigemengt sind, leicht verrathen. Das sehr interessante Condensationsproduct untersuche ich soeben mit Dr. Fritz.

geführten Oxydationen nunmehr die beiden nebeneinander entstehenden Säuren scharf getrennt, wie weiter unten beschrieben wird. Die so völlig isolirten Säuren wurden dann einzeln der trocknen Destillation unterworfen.

Hierbei zeigte sich, dass die reine Glyoxylsäure fast nur Mesitylencarbonsäure liefert, welche nur Spuren einer leicht esterificirbaren Säure enthält. Die Mandelsäure dagegen lieferte zum weitaus grössten Theile eine Säure, welche den Schmelzpunkt der Prehnitylsäure besitzt, sich glatt und leicht esterificirt und nur sehr wenig der schwer esterificirbaren Mesitylencarbonsäure beigemischt enthält.

Sonach ist bewiesen, dass die Bildung der von der Mesitylencarbonsäure verschiedenen Säure dadurch erfolgt, dass sich bei der Oxydation Mandelsäure bildet, welche bei der Destillation in jene Säure übergeht.

Da die Bildung der Mandelsäure von bisher noch nicht ermittelten Bedingungen abhängt und daher der Menge nach eine wechselnde ist, so erklärt sich nun die von Lucas¹⁾ beobachtete Thatsache, dass zuweilen viel, zuweilen nur wenig »Prehnitylsäure« gebildet wird, wengleich das angewandte Mesitylen stets frei von Isomeren war.

Im Folgenden die Einzelheiten der Versuche:

Zu je 25 g Acetonmesitylen setzte man 106 g Wasser und dazu im Laufe eines Tages aus einem Tropftrichter eine Lösung von 50 g Permanganat und 16 g Kali in 1700 g Wasser unter tüchtigem Rühren mittels einer Turbine. Nachdem die Flüssigkeit noch 12 Stunden gestanden hatte, war die grüne Farbe, die sie anfangs hatte, verschwunden, worauf von dem ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde angesäuert und wiederum 12 Stunden stehen gelassen. Als wir nun dasselbe filtrirten, zeigte sich, dass sich nur eine ganz geringe Menge Säure in festem Zustand abgeschieden hatte, während das Meiste in Lösung blieb. Die feste Säure wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei sich zeigte, dass es fast reine Mandelsäure war, der eine geringe Menge Mesitylencarbonsäure beigemischt war. Das Filtrat wurde dann ausgeäthert und der Aether verdampft. Wir erhielten so aus 50 g Acetomesitylen 42 g Säure, die nach dem Verdampfen des Aethers als dickes Oel zurückblieb, das nur schwer erstarrte. Dieselbe bestand aus Mesitylglyoxylsäure und Mesitylmandelsäure. Um die beiden Säuren von einander zu trennen, erwies sich die fractionirte Krystallisation aus Aether und Ligroïn vortheilhaft. Wenn man nämlich die beiden Säuren in einer Mischung von Aether und Ligroïn löst und das Lösungs-

¹⁾ Diese Berichte 29, 2885.

mittel langsam verdunsten lässt, dann fällt zuerst ganz reine Mandelsäure aus. Dieselbe zeigte einmal aus Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt 148° und ergab die Analyse:

Analyse: Ber. Procente: C 68.04, H 7.21.
Gef. « « 67.70, « 7.24.

Die Mesitylgyoxylsäure liess sich jedoch auf diese Weise nicht ganz rein erhalten, weshalb wir zu folgendem Mittel griffen. Das Filtrat von der Mandelsäure wurde vollständig eingedampft und die zurückgebliebene Säure mit Natriumbisulfatlösung verrieben. Hierbei geht die Glyoxylsäure in Lösung und kann so von der Mandelsäure, die ungelöst bleibt, abfiltrirt werden. Durch Zusatz von Schwefelsäure zu dem Filtrat scheidet sich die Glyoxylsäure zunächst weiss ab, färbt sich jedoch in den nächsten Minuten schon gelb. Aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt schmilzt sie unter vorherigem Erweichen bei $114 - 117^{\circ}$. Auch durch kochenden Schwefelkohlenstoff lassen sich beide Säuren gut trennen, in welchem nur die Glyoxylsäure, nicht aber die Mandelsäure sich löst.

Von beiden Säuren wurden nun je 2 g getrennt der Destillation unterworfen. Zu diesem Zwecke wurden sie in aufwärts gerichteten Retorten eine Stunde lang in gelindem Sieden erhalten und dann möglichst rasch in ein vorgelegtes Becherglas übergetrieben. Das Reactionsproduct wurde in Aether aufgenommen und mit verdünntem Alkali ausgeschüttelt. Aus der alkalischen Lösung wurde die Säure durch Zusatz von verdünnter Salzsäure gefällt, abfiltrirt und auf dem Wasserbad getrocknet. Wir erhielten so aus 2 g Glyoxylsäure 0.75 g und aus 2 g Mandelsäure 0.52 g Carbonsäure. Da ein Gemisch von 2 Säuren vorlag, wurden die Säuren nicht umkrystallisirt, sondern direct nach E. Fischer mit ca. 6 Theilen 3-procentiger Holzgeistiger Salzsäure durch fünfständiges Kochen esterificirt. Hierbei lieferte:

die Säure aus Glyoxylsäure nur 5.2 pCt. Ester,
diejenige aus Mandelsäure dagegen 79.7 pCt. Ester.

Die nicht esterificirte Säure erwies sich in beiden Fällen als Mesitylencarbonsäure. Die aus dem Ester (aus der Glyoxylsäure gewonnen) durch 2-stündiges Kochen mit alkoholischem Kali erhaltene Säure, wurde aus Ligroin umkrystallisirt. Sie fiel in feinen weissen Nadeln aus und schmolz bei 168° , besass also den Schmelzpunkt der Prehnitylsäure. «-Isodurylsäure, die Lucas¹⁾ neben Prehnitylsäure erhalten zu haben glaubt, vermochten wir nicht nachzuweisen.

Untersuchung der angeblichen Prehnitylsäure.

Im Besitze grösserer Mengen der angeblichen Prehnitylsäure, haben wir die freie Säure und deren Silbersalz analysirt, wobei uns die nicht unerhebliche Abweichung von der Zusammensetzung der

¹⁾ Diese Berichte 29, 2884.

Prehnitylsäure auffiel. Beim Vergleich mit den sonstigen etwa in Betracht kommenden Säuren bemerkten wir alsbald die Uebereinstimmung der vorliegenden Säure mit der Mesitylessigsäure. Die Schmelzpunkte beider Säuren fallen sehr nahe zusammen [168° und 166—167°] und beide müssen nach E. Fischer glatt esterificirbar sein.

Die Analysen unserer Säure und ihres Silbersalzes aber stimmten genau auf diese Säure, während sie im Kohlenstoffgehalt um 1 pCt., im Silbergehalt um 2 pCt. von der Prehnitylsäure, bezw. ihrem Ag-Salze abweichen:

Analyse der Säure und ihres Silbersalzes:

C: Ber. f. Mesitylessigsäure	74.15,	Gef. 74.4 pCt.
H: » » »	7.87,	Gef. 7.8 pCt.
Ag: Ber. f. mesitylessigs. Silber	37.89,	Gef. 37.8 pCt.

Prehnitylsaures Silber würde aber 39.8 pCt. Ag. verlangen.

Auf unsere Veranlassung hat nunmehr auch Herr Sohn das Silbersalz seiner Säure analysirt; die Analyse derselben ergab:

Ag: Ber. f. mesitylessigsäures Silber 37.89, Gef. 37.74 pCt.

Zum Vergleich stellten wir uns die Mesitylessigsäure aus reiner Mesitylglyoxylsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff nach der Vorschrift von Dittrich und V. Meyer dar¹⁾. Alsbald ergab sich die Identität mit unserer Säure und ebenso mit der von Hrn. Sohn dargestellten Säure, von welcher dieser so freundlich war, uns ein Präparat zur Verfügung zu stellen. Alle 3 Säuren schmelzen bei 166—168°; aus verdünntem Alkohol krystallisiren sie in den gleichen, sehr charakteristischen, weissen Nadeln. Beim Nitriren geben alle drei völlig gleich krystallisirende Dinitrosäuren²⁾, die sich auch unter dem Mikroskope identisch erwiesen und folgende Schmelzpunkte zeigten:

Dinitromesitylessigsäure	Schmp. 242—243°
Dinitroderivat der von Sohn dargestellten Säure . .	» 241—242°
Dinitroderivat der durch Destillation der Mandelsäure erhaltenen Säure	» 242—243°

Um jeden Zweifel an der Identität zu beseitigen, wurden die wohlkrystallisirten Dinitrosäuren im mineralogischen Institut des Herrn Geheimrath Rosenbusch von Herrn Daly untersucht. Die Prüfung ergab Folgendes: Alle drei Dinitrosäuren zeigen gerade Auslöschung, bei allen dreien ist die Längsachse gleich der Achse der grössten Elasticität. Die Flächenwinkel sind bei allen drei Säuren gleich; die Säuren erwiesen sich demnach als vollkommen identisch.

Auch die nicht nitrirten Säuren haben wir krystallographisch untersuchen lassen. Die Untersuchung ergab die Identität der

¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 140.

²⁾ vergl. Dittrich und V. Meyer l. c.

Säuren, jedoch nur dann, wenn sie unter genau denselben Bedingungen umkrystallisirt waren. Die Mesitylessigsäure krystallisirt nämlich aus verdünnten und concentrirten Lösungen nicht gleich, sondern in 2 krystallographisch bestimmt verschiedenen Formen, die sich aber durch Umkrystallisiren unter gleichen Bedingungen stets wieder in identische Formen überführen lassen. Diese Schwierigkeit fällt bei der Untersuchung der Dinitrosäuren fort.

Endlich wurden die drei Dinitrosäuren in ihre Methylester übergeführt: Sie gaben alle drei, als wir sie nach der Methode von Emil Fischer mit 5-procentiger Holzgeistiger Salzsäure 5 Stunden lang in gelindem Sieden erhielten, quantitativ Ester, ein Verhalten, das die Dinitroprohnylsäure als diorthosubstituirte Carbonsäure garnicht zeigen könnte. Aus Alkohol krystallisirten die erhaltenen Ester in langen prächtigen Nadeln, die folgende Schmelzpunkte zeigten:

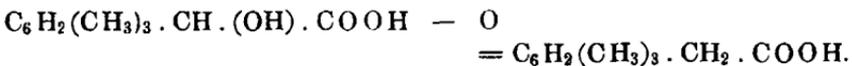
Dinitromesitylessigsäuremethylester	Schmp.	142°
Die beiden andern Ester schmolzen bei		141—142°

Das Ergebniss dieser Untersuchung lässt sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Wie das »Mesitylen aus Aceton« selbst, ist auch das daraus bereitete Acetomesitylen einheitlich und frei von Isomeren.

2. Durch Oxydation desselben entstehen in wechselnden Mengen Mesitylgloxyl- und Mesitylglykol-Säure (Mandelsäure).

3. Bei der trockenen Destillation liefert die Glyoxylsäure fast ausschliesslich Mesitylencarbonsäure neben nur Spuren einer esterificirbaren Säure; die Mandelsäure dagegen, neben nur wenig Mesitylencarbonsäure, hauptsächlich Mesitylessigsäure und zwar nach der Bruttogleichung:



Diese Reaction verläuft nicht glatt, sondern unter erheblicher Verkohlung und Abspaltung grosser Mengen Wasser. Offenbar wird durch den abgegebenen Sauerstoff ein erheblicher Theil der Substanz verbrannt.

Irgend welche Andeutungen für eine Umlagerung der Methylgruppen in dieser langen Umwandlungsreihe des Mesitylens sind nicht vorhanden.

Schliesslich möge noch folgende Bemerkung beigefügt sein:

Das Mesitylen besitzt offenbar — im Gegensatz zu manchem seiner Homologen — nur sehr geringe Neigung zur Verschiebung der Methylgruppen. Während z. B. symmetrisches Durol beim Sulfiren in *v*-Durol übergeht, während beim Carboxyliren des absolut

reinen Durols nach der Methode von Gattermann (mit Harnstoffchlorid und Aluminiumchlorid) nur bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln reine Durolcarbonsäure, sonst aber ein Gemisch der Carbonsäuren aller drei Durole erhalten wird¹⁾, liefert das Mesitylen bei diesen Reactionen immer nur reine Mesitylenderivate. Ebenso ist durch vorstehende Arbeit gezeigt, dass auch die Umwandlung desselben in Carbonsäure nach der Methode der Acetylierung ohne jede Umlagerungserscheinung verläuft.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

231. Victor Meyer und W. Molz: Ueber *v*-Durolcarbonsäure.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Vor einiger Zeit wiesen Victor Meyer²⁾ und seine Mitarbeiter, sowie Gattermann²⁾ nach, dass die 3 Durolcarbonsäuren hochschmelzende, schön krystallisirte Körper sind, nachdem Claus³⁾ zwei derselben als dicke Oele beschrieben, für die dritte, die Säure des *s*-Durols, den Schmelzpunkt 127° angegeben hatte, während ihr Schmelzpunkt in Wahrheit bei 176.5° liegt⁴⁾. Es wurde ferner gezeigt, dass die Säuren genau dem Estergesetze entsprechen, dass also zwei derselben bei Behandlung nach der Methode von E. Fischer nicht —, die dritte aber leicht und vollständig esterificirt wird.

Da der Hauptbearbeiter des Gebietes, Claus, die von ihm beschriebenen Säuren überhaupt nicht unter Händen gehabt hatte, so wurde die genaue Feststellung der Eigenschaften dieser Säuren zu einer für die Systematik nothwendigen Aufgabe. Für die Säuren des Durols und Isodurols war diese durch V. Meyer und Erb sowie durch Gattermann bereits durch eingehende Untersuchungen gelöst. Für die dritte Durolcarbonsäure, welche von Gottschalk sowie V. Meyer und Wöhler als hochschmelzende Säure, von Claus dagegen als Oel beschrieben war, blieb aber eine genaue Feststellung der Eigenschaften noch wünschenswerth.

Die Säure ist nicht ganz leicht zu erhalten. Gottschalk giebt an⁵⁾, dass man sie durch Oxydation von Pentamethylbenzol mit Salpetersäure rein erhalte. Nach diesem Verfahren erhielten wir sie aber stets nur in sehr geringer Menge.

¹⁾ V. Meyer und Wöhler, diese Berichte 29, 2569.

²⁾ Diese Berichte 29, 831.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 52, 529.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 2569.

⁵⁾ Diese Berichte 20, 3287.