Untersuchungen über das Mesitylen.

Sechste Abhandlung.

Ueber einige neue Abkömmlinge des Mesitylens;
von *Rud. Fittig* und *S. Hoogewerff*.

I. Chlorsubstitutionsproducte des Mesitylens.

Trockenes Chlorgas wirkt auf kalt gehaltenes Mesitylen sehr energisch ein, und es lassen sich mit der größten Leichtigkeit die drei Wasserstoffatome des Benzolrestes durch Chlor ersetzen. Ein Zusatz von Jod ist vollständig überflüssig und erschwert nur die nachherige Reinigung der Producte. Mit Ausnahme der Trichlorverbindung läßt sich keines der drei Substitutionsproducte für sich allein direct gewinnen. Die Affinität des Chlors zum Mesitylen ist so groß, daß man immer, selbst wenn man weniger Chlor einleitet, als zur vollständigen Umwandlung des Kohlenwasserstoffs in Monochlormesitylen erforderlich ist, doch neben dieser Verbindung ansehnliche Quantitäten von Di- und Trichlormesitylen erhält. Um diese drei Substitutionsproducte von einander zu trennen, lösten wir das mit Natronlauge gewaschene Gemenge in siedendem Alkohol. Beim Erkalten schied sich fast die ganze Menge des Trichlormesitylens ab, welches sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol sehr leicht vollständig reinigen liefs. Aus der Mutterlauge davon entfernten wir den meisten Alkohol durch Destillation, fällten dann die Mono- und Dichlorverbindung durch Wasser und trennten diese von einander durch fractionirte Destillation. Wenn es sich nur um die Darstellung des Monochlormesitylens handelt, so ist es vortheilhaft, nur ungefähr die Hälfte der erforderlichen Chlormenge in das sehr gut abgekühlte Mesitylen einzuleiten

und dann das Product direct der fractionirten Destillation zu unterwerfen. Dabei beobachtet man dieselbe merkwürdige Erscheinung, wie bei der Darstellung des Monobrommesitylens *), dafs nämlich die geringen, zwischen dem Mesitylen und dem Monochlormesitylen übergelenden Quantitäten sich intensiv roth färben.

Durch Destillation mit Wasserdämpfen lassen sich die drei Substitutionsproducte nicht von einander trennen. Sie verflüchtigen sich dabei sämmtlich und auffälliger Weise geht unter diesen Verhältnissen die Dichlorverbindung am Leichtesten, leichter als die Monochlorverbindung über

1. *Monochlormesitylen*, $\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl} \begin{Bmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{Bmatrix}$. Ist in reinem Zustande eine völlig farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, die bei 204 bis 206° siedet und in einer Kältemischung von -20° nicht erstarrt.

0,333 Grm. Substanz gaben 0,3037 AgCl = 0,07513 Cl.

	Berechnet		Gefunden
C^6H^{11}	119	77,03	—
Cl	35,5	22,97	22,56
	154,5	100,00.	

Rauchende Salpetersäure wirkt sehr energisch auf das Monochlormesitylen ein und verwandelt es selbst bei sehr guter Abkühlung fast momentan in ein Gemenge von Nitro- und Dinitrochlormesitylen, welche sich durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol von einander trennen lassen.

Mononitrochlormesitylen, $\text{C}^6\text{H}(\text{NO}^2)\text{Cl} \begin{Bmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{Bmatrix}$. Bildet sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Monochlormesitylen nur in geringer Menge. Es bleibt beim Umkrystallisiren des mit Wasser gewaschenen und getrockneten

*) Siehe diese Annalen CXLVII, 6.

Productes in der alkoholischen Mutterlauge. In größerer Menge erhält man es bei längerem Kochen des Monochlormesitylens mit verdünnter Salpetersäure neben der gleich zu beschreibenden Chlormesitylensäure. Es ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in blafsgelben, zu Gruppen vereinigten Spießen, deren Schmelzpunkt bei 56 bis 57° liegt.

Dinitrochlormesitylen, $C^6(NO^2)_2Cl \begin{Bmatrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{Bmatrix}$. Ist das Hauptpro-

duct bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf kalt gehaltenes Monochlormesitylen. Zur Reindarstellung schüttet man nach Beendigung der Einwirkung die Masse in kaltes Wasser, wäscht das sich abscheidende weißfe krystallinische Pulver mit Wasser und löst es in siedendem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich die neue Verbindung in völlig farblosen Nadeln ab, die sich am Lichte nicht gelb färben, bei 178 bis 179° schmelzen und sich ohne Zersetzung sublimiren lassen.

0,3208 Grm. der getrockneten Verbindung gaben 34,25 C.C. Stickstoff bei 17° und 751,8^{mm} Druck, entsprechend 0,03925 Grm. N.

	Berechnet		Gefunden
$C^6H^3ClO^4$	216,5	88,55	—
N^2	28	11,45	12,20
	244,5	100,00.	

Monochlormesitylensäure, $C^6H^2Cl \begin{Bmatrix} CH^3 \\ CH^3 \\ COHO \end{Bmatrix}$. Beim Kochen mit

chromsaurem Kalium (20 Grm.) und verdünnter Schwefelsäure (30 Grm. concentrirte Säure und das dreifache Volum Wasser) wurde das Monochlormesitylen nur langsam angegriffen. Anfänglich schied sich dabei eine kleine Menge einer weißen Säure ab, welche aber nach mehrtägigem Erhitzen wieder verschwand. Wir unterbrachen den Versuch, als die größere Menge des Chlormesitylens verschwunden war, erhielten aber als einziges nachweisbares Oxydationsproduct nur eine ziem-

lich bedeutende Menge von Essigsäure. Das Monochlormesitylen verhält sich demnach genau so, wie das Mesitylen bei gleicher Behandlung. Es unterscheidet sich in diesem Verhalten wesentlich von dem sonst so ähnlichen Monobrommesitylen, welches unter denselben Umständen leicht in Monobrommesitylensäure übergeht. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens liegt sehr wahrscheinlich darin, daß das Chlormesitylen schwieriger und langsamer von dem Oxydationsgemisch angegriffen wird, als das Brommesitylen, und in Folge davon die zuerst gebildete Chlormesitylensäure länger mit der oxydirenden Flüssigkeit in Berührung ist.

Besser und regelmäßiger verläuft die Oxydation bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,4 spec. Gewicht und 2 Vol. Wasser). Nach 30stündigem Kochen damit am aufwärts gerichteten Kühler war das Monochlormesitylen fast vollständig in Chlormesitylensäure verwandelt, die sich beim Erkalten krystallinisch abschied. Sie wurde abfiltrirt, durch Lösen in Ammoniak von etwas gleichzeitig gebildetem Mononitrochlormesitylen getrennt, dann mit Salzsäure wieder ausgefällt, hierauf in das Baryumsalz verwandelt und dieses durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollständig gereinigt. Die aus dem reinen Baryumsalze gefällte freie Säure ist ein blendend weißes Pulver, welches sich in Wasser, selbst in siedendem, nur schwierig löst. In Alkohol ist sie leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen, gut ausgebildeten monoklinen Prismen. Sie verflüchtigt sich, obwohl äußerst schwierig, mit den Wasserdämpfen. Beim Erhitzen auf 220° bräunt sie sich, ohne zu schmelzen. Sie läßt sich nicht unzersetzt sublimiren.

Chlormesitylensäures Baryum, $(C^9H^8ClO^2)^2Ba + 4H^2O$. — Wurde durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryum erhalten. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leichter löslich und krystallisirt beim Er-

kalten der heißen Lösung in zarten farblosen Nadeln, die meistens zu größeren halbkugeligen Gruppen vereinigt sind.

0,349 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 140° $0,044 \text{ H}^2\text{O}$ und gaben $0,1401 \text{ BaSO}^4 = 0,08289 \text{ Ba}$.

Berechnet			Gefunden
$2 (\text{C}^9\text{H}^8\text{ClO}^2)$	367	63,72	—
Ba	137	23,78	23,75
$4 \text{ H}^2\text{O}$	72	12,50	12,60
	576	100,00.	

Chlormesitylensaures Calcium, $(\text{C}^9\text{H}^8\text{ClO}^2)^2\text{Ca} + 5 \text{ H}^2\text{O}$. — Wurde wie das Baryumsalz bereitet. Es krystallisirt aus heißem Wasser in hübschen, büschel- oder fächerartig vereinigten plattgedrückten Nadeln, und ist in kaltem sowohl, wie in heißem Wasser leichter löslich, als das Baryumsalz.

I. 0,2921 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° $0,0521 \text{ H}^2\text{O}$.

II. 0,2447 Grm. verloren bei 140° $0,0455 \text{ H}^2\text{O}$ und gaben mit oxalsaurem Ammoniak ausgefällt $0,0289 \text{ CaO} = 0,02066 \text{ Ca}$.

Berechnet			Gefunden	
			I.	II.
$2 (\text{C}^9\text{H}^8\text{ClO}^2)$	367	73,84	—	—
Ca	40	8,05	—	8,43
$5 \text{ H}^2\text{O}$	90	18,11	17,84	18,59
	497	100,00.		

2. *Dichlormesitylen*, $\text{C}^9\text{HCl}^2 \begin{Bmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{Bmatrix}$. Diese Verbindung kry-

stallisirt aus Alkohol in prachtvollen glänzenden farblosen Prismen. Sie schmilzt bei 59° und siedet ohne Zersetzung bei 243 bis 244° , verflüchtigt sich aber bei gewöhnlicher Temperatur schon so beträchtlich, daß beim Trocknen über Schwefelsäure sich die ganze Innenseite der Glocke mit einer feinen Haut kleiner Krystalle überzieht. Sie ist sehr leicht löslich in Aether und Benzol, immerhin noch ziemlich beträchtlich löslich in kaltem Alkohol.

0,3145 Grm. gaben $0,4781 \text{ AgCl} = 0,1182 \text{ Cl}$.

	Berechnet		Gefunden
C ⁹	108	57,15	—
H ¹⁰	10	5,29	—
Cl ³	71	37,56	37,57
	189	100,00.	

Von chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure wird das Dichlormesitylen kaum angegriffen. Wir haben, um das Absetzen der Verbindung im Kühlrohr zu verhindern, eine Lösung derselben in etwas reinem Benzol 40 Stunden mit einer Oxydationsmischung von der oben angeführten Concentration im Sieden gehalten, ohne dafs sich auch nur eine Spur einer schwer löslichen Säure bildete. Die grösste Menge von Dichlormesitylen wurde unverändert wieder erhalten und als einziges Oxydationsproduct liefs sich nur eine *sehr* geringe Spur Essigsäure nachweisen.

3. *Trichlormesitylen*, C⁹Cl³ $\begin{cases} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{cases}$. Diese Verbindung,

welche schon von Kane dargestellt ist, entsteht ausschliesslich, wenn das Mesitylen in der Kälte mit überschüssigem Chlor behandelt wird. Sie ist in kaltem Alkohol sehr wenig, in heifsem leichter, aber doch noch ziemlich schwer, in Aether leicht löslich. Aus siedendem Alkohol krystallisirt sie in langen farblosen feinen Nadeln, die bei 204 bis 205° schmelzen und ohne Zersetzung in langen, prachtvoll glänzenden Spiefsen sublimiren.

0,1265 Grm. gaben 0,2433 AgCl = 0,0602 Cl.

	Berechnet		Gefunden
C ⁹ H ⁹	117	52,35	—
Cl ³	106,5	47,65	47,59
	223,5	100,00.	

Das Trichlormesitylen ist eine sehr beständige Verbindung. Von mässig concentrirter Salpetersäure wird es selbst bei längerem Kochen nicht angegriffen. Auch bei mehrtägigem

Kochen mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure, sowie mit einer alkalischen Lösung von übermangansauerm Kalium blieb es fast vollständig unverändert und es liefs sich höchstens die Bildung einer Spur Essigsäure nachweisen.

Chlorsubstitutionsproducte des Mesitylens, in welchen Wasserstoff der Methylatome durch Chlor vertreten ist, haben wir bis jetzt nicht erhalten. In der Kälte bilden sich keine derartige Verbindungen, und wegen der sehr grossen Neigung des Mesitylens, in Trichlormesitylen überzugehen, wird es wahrscheinlich kaum möglich sein, diese direct aus dem Mesitylen darzustellen.

II. *Hydroxylderivate des Mesitylens.*

Wurtz, Kekulé und Dusart haben vor Kurzem eine Methode entdeckt, mittelst deren man auf sehr einfache Weise die aromatischen Kohlenwasserstoffe in die entsprechenden Phenole verwandeln kann. Es schien uns von Interesse zu sein, diese Methode auch beim Mesitylen zu versuchen, namentlich um zu erfahren, ob dieselbe allgemein und auch noch bei solchen Kohlenwasserstoffen anwendbar ist, die mehrere Atome Alkoholradicale enthalten. Wir erhitzen zu dem Zwecke ein Gemenge von trockenem mesitylensulfosaurem Kalium mit dem dreifachen Gewicht Kalihydrat in einer Silberschale vorsichtig unter beständigem Umrühren bis zum Sshmelzen. Die erkaltete Masse wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt, wobei indefs keine Spur eines phenolartigen Körpers überging. Ein günstigeres Resultat ergab ein zweiter Versuch, bei welchem das Gemenge des Kaliumsalzes mit Kalihydrat längere Zeit in kleinen Kochflaschen im Luftbade auf 280° erhitzt wurde. Beim Destilliren der in Wasser gelösten und mit Schwefelsäure angesäuerten Masse ging schon mit den ersten Wasser-

dämpfen ein farbloses, in der Kühlröhre erstarrendes Oel von phenolartigem Geruch über, welches sich so leicht mit den Wasserdämpfen verflüchtigte, daß man nur etwa den zehnten Theil der Flüssigkeit abzudestilliren brauchte, um dasselbe ganz im Destillat zu haben. Als die Destillation darauf noch länger fortgesetzt wurde, ging mit den Wasserdämpfen eine feste, in Wasser sehr schwer lösliche organische Säure über, die sich bei weiterer Untersuchung als Oxymesitylsäure erwies. Da das anfänglich übergegangene Phenol wahrscheinlich noch etwas von dieser Säure beigemischt enthielt, wurde das zuerst aufgefangene Destillat mit kohlensaurem Natrium stark alkalisch gemacht und von Neuem destillirt. Das Phenol ging wieder mit dem ersten Zehntel des Wassers über, und erstarrte entweder im Kühlrohr oder in der Vorlage sofort krystallinisch. Wir hielten dieses Phenol natürlich für das Mesitylen-Phenol, $C^6H^2 \begin{Bmatrix} HO \\ CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{Bmatrix}$, und glaubten, daß die Oxymesitylsäure sich aus diesem durch die oxydirende Wirkung des schmelzenden Kalihydrats gebildet habe :

allein eine genauere Untersuchung zeigte uns sofort, daß diese Annahme nicht richtig sein konnte. Als wir eine Reihe von Versuchen ausführten, um die Bedingungen festzustellen, unter welchen sich einerseits das Phenol und andererseits die Oxymesitylsäure allein oder doch vorzugsweise bildeten, ergab sich das überraschende Resultat, daß man unter sonst gleichen Verhältnissen beim Erhitzen auf niedrigere Temperatur (240 bis 250°) vorzugsweise Oxymesitylsäure und nur sehr wenig des Phenols, dagegen bei höherer Temperatur (285 bis 295°) fast nur das Phenol und wenig oder gar keine Oxymesitylsäure erhält. Wenn die Oxymesitylsäure ein

Oxydationsproduct des phenolartigen Körpers ist, so hätte das Entgegengesetzte stattfinden müssen; wenn sich aber, wie die Versuche ergaben, die Oxymesitylsäure früher und bei niedrigerer Temperatur als das Phenol bildet, so mußte letzteres ein Zersetzungsproduct der Oxymesitylsäure und konnte unmöglich das Phenol des Mesitylens sein. — Zu derselben Zeit, als wir mit diesen Versuchen beschäftigt waren, erhielt Wurtz*) aus dem Xylol des Steinkohlentheers zwei isomerische Phenole $\text{C}^6\text{H}^3\begin{cases} \text{HO} \\ \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{cases}$, von denen das eine flüssig,

das andere fest war. Die letztere Verbindung, das „feste Xylenol“, hatte fast genau dieselben Eigenschaften wie unser Phenol aus dem Mesitylen. Wurtz fand den Schmelzpunkt bei 75° und den Siedepunkt bei $213,5^\circ$. Unsere Verbindung schmolz bei 73° und siedete bei 216° . Auf so geringe Differenzen ist bei Beobachtungen, die von verschiedenen Personen an verschiedenen Orten und mit verschiedenen Apparaten gemacht worden sind, kein großes Gewicht zu legen. Wurtz selbst, dem wir Gelegenheit hatten unsere Verbindung zu zeigen, war überrascht von der großen Ähnlichkeit, die dieses, damals noch von uns für Oxymesitylen gehaltene Phenol mit seinem festen Xylenol zeigte.

Wir haben nun zunächst die Zusammensetzung unseres Phenols durch die Analyse festzustellen gesucht.

- I. 0,2792 Grm. gaben $0,80725 \text{ CO}^2 = 0,22015 \text{ C}$, und $0,2206 \text{ H}^2\text{O} = 0,02451 \text{ H}$.
- II. 0,1864 Grm. gaben $0,5372 \text{ CO}^2 = 0,14651 \text{ C}$, und $0,1535 \text{ H}^2\text{O} = 0,01705 \text{ H}$.
- III. 0,2106 Grm. gaben $0,6057 \text{ CO}^2 = 0,16519 \text{ C}$; die Wasserstoffbestimmung ging verloren.
- IV. 0,1701 Grm. gaben $0,4941 \text{ CO}_2 = 0,13475 \text{ C}$, und $0,1362 \text{ H}^2\text{O} = 0,01513 \text{ H}$.

*) Compt. rend. CXLVI, 1086 und diese Annalen CXLVII, 372.

Berechnet für $C^8H^{10}O$			Gefunden				Berechnet für $C^9H^{12}O$		
			I.	II.	III.	IV.			
C ⁸	96	78,69	78,85	78,60	78,44	79,21	C ⁹	108	79,41
H ¹⁰	10	8,20	8,77	9,14	—	8,89	H ¹²	12	8,83
O	16	13,11	—	—	—	—	O	16	11,76
122							136		
100,00							100,00.		

Diese Analysen sind, wie man sieht, weder für die eine noch für die andere Formel beweisend, aber die aus beiden Formeln berechnete procentische Zusammensetzung ergibt nur eine Differenz von 0,72 pC. im Kohlenstoffgehalt und von 0,63 pC. im Wasserstoffgehalt, und es möchte deshalb schwierig sein, durch die Analyse allein sicher zu entscheiden, welche von den beiden Formeln die richtige ist. Leichter mußte man durch die Analyse von Substitutionsproducten darüber Aufschluß erhalten. Wir versuchten deshalb, zunächst Nitrosubstitutionsproducte darzustellen, und trugen zu dem Zwecke das Phenol in kleinen Stücken in sehr gut abgekühlte rauchende Salpetersäure ein. Jedes Stückchen löste sich darin momentan unter Zischen auf, aber diese Lösung schied weder freiwillig, noch beim Mischen mit Wasser irgend Etwas ab. Als sie mit Benzol geschüttelt wurde, färbte sich dieses allerdings etwas, hinterließ aber beim Verdunsten nur eine kleine Menge einer braunen harzartigen Substanz, aus welcher kein gut characterisirter Körper abgeschieden werden konnte. Ein besseres Resultat erhielten wir bei der Einwirkung von Brom. Das Phenol wurde in wenig Wasser suspendirt und unter guter Abkühlung überschüssiges Brom hinzugesetzt. Der entstandene halbflüssige Brei erstarrte nach dem freiwilligen Abdunsten des Bromüberschusses zu einer festen, blätterig krystallinischen Masse, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol sehr schöne große goldgelbe Blätter bildete. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heißem leichter löslich. In koh-

lensauren Alkalien ist sie unlöslich, in den freien Alkalien löst sie sich besonders bei gelindem Erwärmen leicht, aber dem Anschein nach nicht ganz ohne Zersetzung auf. Sie schmilzt bei 176° , ist ohne Zersetzung flüchtig und sublimirt in glänzenden goldgelben Flittern, die ein ähnliches Farbenspiel zeigen, wie dünne Gypsblättchen.

0,1575 Grm. gaben $0,211 \text{ AgBr} = 0,0898 \text{ Br}$.

Berechnet			Gefunden	Berechnet		
$\text{C}^9\text{H}^8\text{O}$	120	42,86		$\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}$	134	45,58
Br^2	160	57,14	57,01	Br^2	160	54,42
	280	100,00			294	100,00.

Diese Analyse beweist, daß unser Phenol kein directes Derivat des Mesitylens, sondern ein Phenol des Dimethylbenzols ist.

Es hat demnach dieselbe Zusammensetzung und auch fast absolut dieselben Eigenschaften, wie das feste Xylenol von Wurtz und ist unzweifelhaft mit diesem identisch.

Oxymesitylensäure, $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^3 = \text{C}^6\text{H}^2 \begin{cases} \text{HO} \\ \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \\ \text{COHO} \end{cases}$. — Um diese

Säure in einer zur Untersuchung ausreichenden Quantität zu erhalten, erhitzen wir ein Gemenge von trockenem mesitylen-sulfosaurem Kalium mit dem dreifachen Gewicht Kalihydrat in kleinen Kochflaschen drei Stunden lang im Luftbade bei einer Temperatur von 240 bis 250° , lösten nach dem Erkalten die Masse in Wasser, säuerten mit Schwefelsäure an und destillirten etwa $\frac{1}{10}$ der Flüssigkeit ab. Die kleine Menge des gleichzeitig gebildeten Phenols ging mit den ersten Wasserdämpfen leicht über, ohne daß sich wesentliche Mengen von Oxymesitylensäure mit verflüchtigten. Sobald sich im Kühlrohr keine Oeltropfen mehr verdichteten, wurde die Destillation unterbrochen und aus der rückständigen Flüssigkeit nach dem Erkalten die Oxymesitylensäure durch mehrmals

wiederholtes Schütteln mit Aether ausgezogen. Beim Abdestilliren des Aethers blieb die Säure als dunkel gefärbte krystallinische Masse zurück. Sie wurde zunächst durch mehrmaliges Lösen in kohlensaurem Natrium und Ausfällen mit Salzsäure möglichst gereinigt, dann in das gut krystallisirende Baryumsalz übergeführt, dieses einige Male aus Wasser umkrystallisirt und die aus diesem Salze wieder abgeschiedene Säure schliesslich noch aus Alkohol umkrystallisirt und sublimirt. — Anstatt die vom Phenol befreite Lösung mit Aether zu schütteln, kann man auch durch fortgesetztes Destilliren die Oxymesitylsäure mit den Wasserdämpfen verflüchtigen, und aus dem mit kohlensaurem Natrium neutralisirten und auf ein kleines Volumen eingedampften Destillat durch Salzsäure wieder abscheiden. Man erhält auf diese Weise die Oxymesitylsäure gleich ziemlich rein, aber trotzdem ist die zuerst angegebene Methode vorzuziehen, weil die Oxymesitylsäure mit den Wasserdämpfen nur sehr schwer sich verflüchtigt, und deshalb, wenn man keine Säure verlieren will, ein sehr lange fortgesetztes Destilliren unter häufiger Erneuerung des Wassers erforderlich ist.

Die Oxymesitylsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem Wasser schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Zum Umkrystallisiren derselben eignet sich am Besten ein Gemisch von 3 Vol. Alkohol (von 90° Tr.) mit 1 Vol. Wasser, in welchem sie in der Wärme leicht, in der Kälte nur wenig löslich ist. Aus einer solchen Lösung krystallisirt sie beim Erkalten in farblosen seidenglänzenden feinen Nadeln. Sie schmilzt bei 176° und läßt sich unzersetzt in prachtvollen, blendend weissen, breiten, fast zolllangen Nadeln sublimiren.

I. 0,1536 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,3666 CO²
= 0,09999 C, und 0,0844 H²O = 0,00938 H.

II. 0,1898 Grm. gaben 0,4493 CO² = 0,12253 C, und 0,1058 H²O
= 0,0117 H.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ⁹	108	65,06	65,09	64,55
H ¹⁰	10	6,03	6,11	6,19
O ³	48	28,91	—	—
	166	100,00.		

Die Oxymesitylsäure ist ausgezeichnet characterisirt durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid. Die Lösung der freien Säure sowohl, wie ihrer Salze, färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid prachtvoll blau mit einem sehr schwachen Stich in's Violette. Am Lichte hält sich die Farbe unverändert, aber bei Siedehitze geht sie in schmutzig-gelb über. Diese Reaction ist so außerordentlich empfindlich, daß man durch dieselbe noch die kleinsten Spuren von Oxymesitylsäure erkennen kann. Die zu untersuchende Flüssigkeit muß jedoch möglichst neutral sein, weil freie Mineralsäuren sowohl wie freie Alkalien die Reaction verhindern.

Oxymesitylsaures Baryum, $(C^9H^9O^3)^2Ba + 5H^2O$, wurde durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryum erhalten. Es krystallisirt in harten glänzenden farblosen Blättern, die zu dichten Gruppen vereinigt sind. In heißem Wasser ist es sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich. Schon bei 110° beginnt das Salz sich zu bräunen und bei 130° tritt Schwärzung ein.

- I. 0,2125 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° 0,0350 H²O.
- II. 0,4973 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0,2085 BaSO⁴ = 0,12258 Ba.

	Berechnet		Gefunden
	I.	II.	I.
2 (C ⁹ H ⁹ O ³)	330	59,24	—
Ba	137	24,59	24,64
5 H ² O	90	16,17	16,47
	557	100,00.	

Oxyesitylensäures Calcium, $(C^6H^5O^3)_2Ca + 5H^2O$, wurde wie das Baryumsalz dargestellt. Es krystallisirt in schönen farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die in Wasser, namentlich in siedendem, leicht löslich sind. Es ist etwas beständiger als das Baryumsalz, und kann, ohne dafs Bräunung eintritt, auf 125 bis 130° erhitzt werden, bei etwas höherer Temperatur aber schwärzt es sich ebenfalls.

0,516 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0,101 H^2O und gaben 0,0636 CaO , entsprechend 0,04543 Ca .

Berechnet			Gefunden
$2(C^6H^5O^3)$	330	71,74	—
Ca	40	8,69	8,80
$5H^2O$	90	19,57	19,57
	460	100,00.	

Die Oxyesitylsäure ist verschieden von den bis jetzt beschriebenen sieben gleich zusammengesetzten Säuren, nämlich der Phloretinsäure (Schmelzpunkt 128 bis 130°, Hlasiwetz), der Melilotsäure (Schmelzpunkt 62°, Zwenger), der Hydroparacumarsäure (Schmelzpunkt 125°, Malin), der Tropasäure (Schmelzpunkt 117 bis 118°, Lossen), der Phenylmilchsäure (Schmelzpunkt 93 bis 94°, Glaser), der Iso-phloretinsäure (Schmelzpunkt 129°, Rochleder) und der Xyletinsäure (Schmelzpunkt 155°, Wroblevsky). Die Oxyesitylsäure wird wahrscheinlich durch Behandlung des festen Xylenols von Wurtz mit Natrium und Kohlensäure nach der Methode von Kolbe entstehen. Wroblevsky*) hat auf diese Weise aus dem sogenannten Xenol die Xyletinsäure erhalten. Da das Xenol nun, wie Wurtz gezeigt hat, ein Gemenge von zwei isomerischen Phenolen, dem festen und flüssigen Xylenol, ist, so ist es wahrscheinlich, dafs Wroblevsky's Xyletinsäure ebenfalls ein Gemenge zweier

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, IV, 233.

isomerischen Säuren ist, von denen die eine vielleicht mit der Oxymesitylsäure identisch ist.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß das mesitylen-sulfosaure Kalium sich beim Schmelzen mit Kalihydrat etwas anders verhält, als die analogen Salze des Benzols, Toluols und Dimethylbenzols. Es bildet sich nicht, wie man hätte vermuthen sollen, das Oxymesitylen, sondern es entsteht zunächst die Kaliumverbindung der Oxymesitylsäure (kalium-oxymesitylensaures Kalium) nach der Gleichung

Es ist möglich, daß sich zuerst nach der Gleichung

die Kaliumverbindung des Mesitylen-Phenols bildet, und daß aus dieser dann durch die oxydirende Wirkung des schmelzenden Kalihydrats auf das eine Methylatom die Oxymesitylsäure entsteht; aber wenn dieses der Fall ist, müssen die beiden Reactionen bei derselben Temperatur und unmittelbar nach einander stattfinden, denn als wir das Gemenge von mesitylensulfosaurem Kalium mit Kalihydrat nur wenig niedriger erhitzen, als zur Bildung der Oxymesitylsäure erforderlich ist, fand scheinbar gar keine Zersetzung statt; wenigstens erhielten wir keine Spur eines phenolartigen Körpers.

Erhitzt man das Gemenge über 250°, so wirkt das Kalihydrat auf das anfänglich entstandene kalium-oxymesitylensaure Kalium weiter ein, und dieses spaltet sich genau so wie die Salicylsäure und die aromatischen Oxysäuren überhaupt unter gleichen Umständen, nach der Gleichung :

in kohlsaures Kalium und die Kaliumverbindung des Dimethylphenols. Da nun, wie in der fünften Abhandlung dieser Untersuchungen (diese Annalen CXLVIII, 1) nachgewiesen ist, beim Erhitzen der Mesitylsäure mit überschüssigem Kalk diejenige Modification des Dimethylbenzols entsteht, welche der Eine von uns mit dem Namen „Isoxylol“ bezeichnete, so wird man unter Berücksichtigung der Lage der drei Methylatome im Mesitylen zu dem Schlusse geführt, daß das oben beschriebene, mit dem festen Xylenol von Wurtz identische Phenol ein Hydroxylderivat dieses Isoxylols ist. Daß Wurtz diese Verbindung aus dem Xylol des Steinkohlentheers erhielt, ist leicht verständlich, da, nach den neueren noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen des Einen von uns, das sogenannte Xylol des Steinkohlentheers gar kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge der beiden als Isoxylol und Methyltoluol bezeichneten reinen Modificationen des Dimethylbenzols ist *).

*) Vorläufige Notiz hierüber Zeitschrift für Chemie, neue Folge, V, 19. Die ausführliche Mittheilung dieser Versuche wird in kurzer Zeit erfolgen. Einstweilen will ich nur noch erwähnen, daß es mir bei der Fortsetzung dieser Versuche in Gemeinschaft mit Herrn H. C. Storro in der That gelungen ist, aus dem Steinkohlentheorxylol neben Trinitroisoxylol eine gewisse Menge des isomeren Trinitromethyltoluols in vollständig reinem Zustande zu erhalten, und daß sich bei der Oxydation des s. g. Xylols mit Chromsäure neben Isophtalsäure und Terephtalsäure eine ansehnliche Menge einer in heißem Wasser sehr leicht löslichen, schon unter 100° schmelzenden, einbasischen Säure bildet, die sehr wahrscheinlich mit der Toluylsäure isomerisch ist und bei weiterer Oxydation in Isophtalsäure übergeht. Fittig.