Zur Kenntniss der Mesityl- und Mesitonsäure

von

Prof. **H. Weidel** und Dr. **E. Hoppe**.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1892.)

Im Anschlusse an die Arbeiten über die stickstofffreien aus den Pyridincarbonensäuren entstehenden Säuren haben wir auch das Verhalten der Mesitylsäure ($C_8H_3NO_3$), welche nach den Untersuchungen von Anschütz und Gillet¹ als Lactamsäure zu betrachten ist, studirt und hofften durch Spaltung derselben zu Lactonsäuren zu gelangen. Diese Erwartung hat sich indess nicht erfüllt, und wenn wir über unsere Erfahrungen doch referiren, so geschieht dies nur darum, weil abschliessende Versuche über die Zersetzung der Mesitylsäure nicht vorliegen, und durch unsere Beobachtungen, wie wir glauben, die Kenntniss dieser Verbindung eine Bereicherung erfährt.

Die Mesitylsäure wurde zuerst von Simpson² durch Einwirkung von Cyankalium und Ätzkali auf das Condensationsproduct des Acetons mit Salzsäure dargestellt, konnte aber auch aus dem Salzsäureadditionsproducte des Mesityloxyds durch die genannte Behandlungsweise gewonnen werden.

Später hat Pinner³ gelegentlich seiner schönen Untersuchungen über die Condensationsproducte des Acetons die Mesitylsäure genauer untersucht und neben dieser eine zweite als Mesitonsäure ($C_7H_{12}O_3$) bezeichnete Verbindung erhalten.

¹ Annal. d. Chem. u. Pharm., 247, 109.

² Annal. d. Chem. u. Pharm., 148, 351.

³ Berl. Ber., XV, 580 und XIV, 1070.

Die Constitution der Mesitylsäure wird von Anschütz und Gillet durch das folgende Schema zum Ausdruck gebracht:

Nach dieser Formel wäre zu erwarten gewesen, dass die Mesitylsäure bei Behandlung mit Natriumamalgam oder durch die Einwirkung von Säuren unter entsprechenden Bedingungen eine zweibasische Oxysäure $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$, beziehungsweise deren Lacton $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ liefern würde.

Die diesbezüglichen Versuche haben ergeben, dass Natriumamalgam, unter den verschiedensten Verhältnissen in Anwendung gebracht, ohne Einwirkung ist. Durch starke Säuren wird die Mesitylsäure allerdings zersetzt, wobei aber unter Kohlenoxyd- und Ammoniakabspaltung Mesitonsäure entsteht.

Die Mesitonsäure ist nach den Untersuchungen von Anschütz und Gillet als Dimethylävilinsäure zu betrachten und besitzt die folgende Constitution:

Die Bildung dieser Säure aus Mesitylsäure kann dadurch erfolgen, dass durch die Einwirkung von Salzsäure und Wasser zunächst eine nach der Formel:

zusammengesetzte Oxydicarbonsäure intermediär entsteht, welche, der Stellung der COOH zur OH-Gruppe halber, in ähnlicher Weise wie Citronensäure, Kohlenoxyd und Wasser abspaltet und in eine Ketonsäure (Mesitonsäure) übergeht.

Im Nachstehenden wollen wir nun die Resultate unserer Untersuchungen beschreiben.

Darstellung der Mesitylsäure.

Pinner¹ hebt hervor, dass die Bildung der Mesitylsäure aus Mesityloxyd nicht erfolgt, dem entgegen müssen wir bemerken, dass es sehr leicht gelingt, aus Mesityloxyd grössere Quantitäten der Säure nach dem folgenden Verfahren darzustellen, welchem wir die gesammte Säuremenge verdanken, die zu unseren Versuchen gedient hat.

150 g Mesityloxyd werden mit Salzsäure gesättigt, das entstehende Chlorproduct mit Wasser, dann mit Natriumcarbonat gewaschen (lieferte circa 190 g des Salzsäureadditionsproductes).

Dasselbe wird in 2 l Alkohol gelöst und nach Zugabe von 165 g Cyankalium während 18 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Nach dieser Zeit werden 160 g Kali und eine gleiche Wasserquantität in die braungelb gefärbte Reaktionsmasse eingetragen und solange erhitzt, bis die anfänglich ziemlich kräftige Ammoniakentwicklung allmählig beendet ist, wozu beiläufig 30 Stunden erforderlich sind.

Nach dem Verjagen des Alkohols wurde der stark alkalische dickliche Rückstand in Wasser aufgenommen und mit concentrirter Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt; hiedurch scheidet sich eine gelblich gefärbte harzige Masse ab.

Sobald Abkühlung eingetreten ist, wird das Ganze solange mit Äther ausgeschüttelt, als derselbe noch etwas aufnimmt.

Die vereinten ätherischen Auszüge hinterliessen nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels eine gelbbraun gefärbte ölige Masse, die schon nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte.

Die Krystalle haben wir mittelst der Pumpe von der dickflüssigen Lauge befreit und durch systematisches Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser unter Anwendung von Thierkohle gereinigt, und so die Mesitylsäure in tadelloser Form erhalten.

Die abgesaugten Laugen liefern bei weiterem Eindampfen noch eine gewisse Quantität der Säure und enthalten ausserdem saure Substanzen, die nicht zum Krystallisiren zu bringen

¹ Berl. Ber., XV, 585.

waren, und aus welchen wir uns vergeblich bemüht haben, die Mesitonsäure zu isoliren. Auf eine nähere Untersuchung dieser Producte haben wir verzichtet.

Die Ausbeute an Mesitylsäure nach diesem Verfahren ist nicht sehr gut, beträgt aber immerhin an 25%.

Dass die nach dieser Methode gewonnene Säure mit der von Simpson dargestellten und von Pinner näher untersuchten Mesitylsäure identisch ist, geht aus dem Schmelzpunkte, aus dem übereinstimmenden Krystallwassergehalte und der Analyse hervor.

Der Schmelzpunkt wurde zu 171—172° C. gefunden (Pinner 171° C.); die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

- I. 0·2644 g Substanz gaben 0·5428 g Kohlensäure und 0·1746 g Wasser.
 II. 0·3017 g » » 22·5 cm³ Stickstoff bei 21° C. und 746·5 mm Druck.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3$
C	55·98	—	56·14
H	7·33	—	7·60
N	—	8·32	8·18

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·5148 g Substanz verloren bei 100° C. 0·0518 g Wasser.

In 100 Theilen:

	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
H ₂ O	10·06
	9·52

Die Mesitylsäure erhält man zuweilen in grossen, wohl ausgebildeten, glasglänzenden Krystallen, wenn eine verdünnte wässrige Lösung derselben sehr langsamer Verdunstung überlassen wird, dabei findet die Abscheidung der Säure in feinen langen Nadeln statt, die beim Verweilen in der Lösung sich allmählig zu compacten Krystallen vereinigen.

Herr Dr. Hockauf hat die Freundlichkeit gehabt, diese Krystalle im Laboratorium des Herrn Prof. Schrauf einer Untersuchung zu unterziehen, und theilt über dieselbe Folgendes mit:

»Krystalle säulenförmig, sie erscheinen in flächenreicheren und flächenärmeren Combinationen. An den einen ist nur $a(100)$ $m(110)$, $\delta(\bar{2}01)$, an den anderen noch $c(001)$ und $d(011)$ vorhanden. Die Fläche $\delta(\bar{2}01)$ ist stark gekrümmt, die Messungen ungenau, wie aus nachfolgender Winkeltabelle ersichtlich, wo die Abweichung von der Symmetrie eine bedeutende ist. $d(0\bar{1}1)$ zeigt Riefungen, wodurch sich die Ungenauigkeit in den Winkelwerten $c:d$ und $c:d_1$ erklärt. Es wurden mehrere Krystalle beobachtet. Die gefundenen Werthe sind das Mittel aus sämtlichen Messungen.

Fig. 1.

	Beobachtet	Berechnet
$a : c = (100) : (001) =$	$76^{\circ}56'$	$76^{\circ}53'$
$a : m = (100) : (110) =$	$*57\ 10$	—
$a : d = (100) : (011) =$	$*78\ 28$	—
$a_1 : \delta = (\bar{1}00) : (\bar{2}01) =$	$64\ 17$	$64\ 24$
$a : p = (100) : (111) =$	—	$62\ 43$
$c : m_1 = (001) : (110) =$	$*82\ 56$	—
$c : d = (001) : (011) =$	$28\ 17$	$28\ 14$
$c : d_1 = (001) : (0\bar{1}1) =$	$28\ 50$	$28\ 14$
$c : \delta = (001) : (\bar{2}01) =$	$40\ 6$	$38\ 43$
$c : D = (001) : (101) =$	—	$17\ 23$
$c : p = (001) : (111) =$	—	$30\ 27$
$b : p = (010) : (111) =$	—	$64\ 35$
$m_1 : m_2 = (110) : (\bar{1}10) =$	$65\ 40$	$65\ 40$
$m_1 : d = (110) : (011) =$	$59\ 35$	$59\ 37$
$m_2 : d = (\bar{1}10) : (011) =$	$73\ 4$	$73\ 12$
$m_2 : \delta = (\bar{1}10) : (\bar{2}01) =$	$69\ 15$	$76\ 27$
$m_3 : \delta = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{2}01) =$	$78\ 14$	$76\ 27$

$$a : b : c = 1.591 : 1 : 0.551.$$

$$\eta = 103^{\circ}7'.$$

Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, stark doppelbrechend. Lage der Auslöschungsrichtung zur Kante m_2/a_1 25° circa. Die Fläche $m_2(\bar{1}10)$ zeigt bei gekreuzten Nicols Zwillingssstreifung. Austritt der Axen wurde nicht beobachtet.«

Um ganz sicher zu sein, dass unsere aus Mesityloxyd gewonnene Säure identisch mit Mesitylsäure ist, haben wir auch den Äthyläther dargestellt, der von Pinner beschrieben worden ist und, wie wir gefunden haben, sich durch eminente Krystallisationsfähigkeit auszeichnet.

Äthyläther. Derselbe bildet sich nicht nur, wie Pinner angibt, bei Einwirkung von Bromäthyl auf Mesitylsäure, sondern entsteht auch durch die Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff.

Nach dem Verjagen des Alkohol- und Salzsäureüberschusses hinterbleibt derselbe als nahezu farblose, ölige Masse, die beim Abkühlen erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Äther kann die Verbindung durch langsames Abdunsten des Lösungsmittels in grossen, wohlausgebildeten monoklinen Prismen (5—6 mm lang) erhalten werden, deren Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit den Angaben Pinner's zu 87° C. gefunden wurde.

Die Messung, die ebenfalls Herr Dr. Hockauf so liebenswürdig war vorzunehmen, hat ergeben:

»Krystalle säulenförmig, nie vollständig entwickelt. Die Flächen nicht deutlich abgegrenzt, matt. Die reflectirten Signale auf den Flächen ganz undeutlich. Die Gegenflächen ergänzen sich nicht zu 180°. An einem etwas besseren Krystalle wurden nachstehende Werthe beobachtet:

	Beobachtet	Berechnet
$a : m = (100) : (110) =$	$*42^{\circ}55'$	—
$a : \mu = (100) : (3\bar{1}0) =$	17 31	$17^{\circ}31'$
$d : d_1 = (011) : (0\bar{1}1) =$	$*82\ 54$ circa	—
$a : d = (100) : (011) =$	$*88\ 18$ circa	—
$a : c = (100) : (001) =$	—	87 44
$c : m = (001) : (110) =$	—	88 20
$a : b : c = 0.93 : 1 : 0.88$		
$\eta = 92\frac{1}{3}^{\circ}.$		

Die Krystalle sind Zwillinge, Zwilling'saxe ist die Normale auf (100), juxtaaponirt nach (010). Sie sind farblos, durchsichtig, doppelbrechend. Lage der Auslöschungsrichtung zur Kante m/m 13° circa. Austritt einer Axe in der Nähe der m/m -Kante.«

Die Analyse des Mesitylsäureäthylesters ergab Werthe, welche mit den theoretischen völlig übereinstimmen.

0·2210 *g* Substanz lieferten 0·4843 *g* Kohlensäure und 0·1710 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{12}NO_3 \cdot C_2H_5$
C	59·78	60·30
H	8·59	8·54

Zersetzung der Mesitylsäure durch Salzsäure bei hoher Temperatur.

Wie Eingangs erwähnt, erfährt die Mesitylsäure durch starke Säuren Zersetzung, u. zw. wird, wie Pinner gezeigt hat, durch Einwirkung von Schwefelsäure ein stickstoffreies Product gebildet, von welchem er vermuthet, dass es Mesitonsäure ist. Durch Salzsäure konnte er eine glatte Spaltung nicht erzielen.¹

Eine Zersetzung der Mesitylsäure tritt allerdings nicht bei den Temperaturen ein, die Pinner in Anwendung brachte, sie vollzieht sich aber in ziemlich glatter Weise, wenn man die Einwirkung zwischen 160—170° C. vornimmt.

Wir haben je 5 *g* trockener Mesitylsäure mit der 5—8fachen Menge concentrirter Salzsäure (gesättigt durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure) in Röhren eingeschmolzen und auf 160—170° C. erhitzt. Da die Zersetzung langsam erfolgt, so müssen die Röhren öfters geöffnet und so lange erhitzt werden, bis eine Gasentwicklung nicht mehr zu beobachten ist.

Eine höhere als die angegebene Temperatur darf nicht in Anwendung gebracht werden, da sonst die Mesitylsäure in harzige Producte verwandelt wird. Beim Öffnen der Röhren entweicht eine bedeutende Menge von Gasen, in welchen vorwiegend Kohlenoxyd und geringe Quantitäten Kohlensäure enthalten sind.

Nach beendeter Reaction zeigt der Röhreninhalt eine braungelbe Farbe, derselbe wird mit Wasser verdünnt, filtrirt,

¹ Berl. Ber., XIV, 1075.

um die geringen Mengen amorpher Substanzen zu entfernen, und dann mit Äther ausgeschüttelt.

Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt eine ölige, bräunlich gefärbte Substanz, die zumeist schon nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

Der Äther der letzten Extraktionen hinterlässt beim Abdunsten eine schwer lösliche stickstoffhaltige Verbindung, die wir jedoch, da ihre Menge ausserordentlich gering war, nicht näher untersuchen konnten.

In der salzsauren Lösung konnte ausser Chlorammonium nichts aufgefunden werden.

Der vorerwähnte krystallinische Rückstand ist unreine Mesitonsäure, die durch folgendes Verfahren gereinigt werden kann.

Die im Vacuum bei 100° getrocknete Substanz wird in Alkohol gelöst und durch Einleiten von Salzsäure ätherificirt. Nach dem Abtreiben des überschüssigen Alkohols und der Salzsäure destillirt bei der Temperatur von 114° C. (bei 54 mm Druck) der Äther als farblose Flüssigkeit über, während eine kleine Menge einer braunen harzigen Substanz als Rückstand hinterbleibt.

Durch wiederholtes Fractioniren im Vacuum kann der Äther absolut rein gewonnen werden. Der Siedepunkt liegt bei gewöhnlichem Druck bei 209·5° C; derselbe zeigt, dass die Verbindung identisch mit dem von Pinner aus der Mesitonsäure dargestellten Äthyläther ist, was auch durch die Analyse bestätigt wird.

0·2542 g Substanz gaben 0 5853 g Kohlensäure und 0·2195 g Wasser.

In 100 Theilen:

		$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
C	62·79	62·79
H	9·59	9·30

Die Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von Victor Mayer (Benzoësäureamyläther als Heizflüssigkeit verwendet) ergab:

0·0616 g Substanz verdrängen 9·7 cm³ Luft bei 746·4 mm und 28° C.

Daraus rechnet sich das Moleculargewicht:

$$M = 177 \quad \underbrace{\text{Theoretisch}}_{172}$$

Der Äther ist sehr leicht zersetzlich und wird durch Einwirkung von verdünntem Barythydrat schon bei niedriger Temperatur 60—80° C. verseift. Aus der Lösung des mit Schwefelsäure zersetzten Barytsalzes kann durch Ausschütteln mit Äther nun leicht die Mesitonsäure gewonnen werden.

Dieselbe hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als farbloser Syrup, der selbst nach längerer Zeit beim Stehen im Vacuum nicht krystallisirt; erhitzt man diesen Syrup aber kurze Zeit auf 80—100°, so erstarrt derselbe nach dem Abkühlen sofort zu einer blätterigen, farblosen Masse.

Die Mesitonsäure ist in den meisten Solventien, wie Äther, Benzol, Chloroform etc. ausserordentlich leicht löslich, etwas schwieriger wird sie von Petroleumäther aufgenommen. Aus letzterem krystallisirt die Säure in kleinen rhombischen, farblosen Krystallblättchen, welche den von Anschütz und Gillet beobachteten Schmelzpunkt von 74·5° C. besitzen.

Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel $C_7H_{12}O_3$ vollkommen übereinstimmen.

0·3286 g Substanz gaben 0·7019 g Kohlensäure und 0·2534 g Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_7H_{12}O_3$
C	58·26	58·33
H	8·57	8·33

Die Mesitonsäure liefert gut krystallisirte Salze; da derartige Verbindungen bisher noch nicht beschrieben wurden, so haben wir einige derselben näher untersucht.

Bariumsalz, gewonnen durch Zersetzung des Äthers mit Ätzbaryt, Abscheidung des Barytüberschusses mit Kohlensäure und Eindampfen, bildet wavelithartig gruppirte Nadeln, die erst beim längeren Stehen aus der syrupdicken Lösung sich abscheiden. Das Salz ist äusserst hygroskopisch.

Silbersalz. Wird eine wässrige Lösung der Mesitonsäure mit Silberoxyd geschüttelt, so erhält man nach dem

Abfiltriren des Oxydüberschusses eine farblose Lösung, aus welcher sich nach dem Concentriren ziemlich grosse Krystallblättchen abscheiden, die dem monoklinen System anzugehören scheinen. Die Silberverbindung ist licht- und luftunempfindlich und enthält kein Krystallwasser.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Verbindung gab die folgenden Resultate.

I. 0·4445 g Substanz gaben 0·5331 g Kohlensäure und 0·1783 g Wasser.

II. 0·4819 g Substanz gaben 0·2071 g Silber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_7H_{11}AgO_3$
C	32·95	—	33·46
H	4·46	—	4·38
Ag	—	42·97	43·02

Anschütz und Gillet haben die Mesitonsäure als Keton-säure erkannt und eine Phenylhydrazinverbindung als Beweis für diese Thatsache hergestellt.

Wir haben diese sehr zersetzliche Verbindung aus unserer Säure ebenfalls erhalten können und gefunden, dass sie den Schmelzpunkt von 123° C. besitzt.

Weniger leicht zersetzlich ist die

Isonitrosoverbindung,

welche in folgender Weise gewonnen werden kann. Die wässrige Lösung der Mesitonsäure wird mit Natronlauge genau neutralisirt, dann mit der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur durch längere Zeit (2—3 Stunden) sich selbst überlassen. Äther nimmt die Verbindung leicht auf und hinterlässt sie nach dem Abdunsten als farblosen Syrup, der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

Die Substanz ist in Wasser, Alkohol, Äther und Essigäther sehr leicht löslich. Durch Krystallisiren aus Benzol, in welchem sie etwas schwieriger löslich ist, kann man ziemlich flächenreiche grössere Krystalle erhalten, die indess so vielfach verwachsen sind, dass eine genaue Messung derselben nicht vorgenommen werden konnte.

Herr Dr. Hock auf hat nur einige Winkelwerthe bestimmt, damit in Hinkunft eine sichere Identificirung ermöglicht ist.

Seine Angaben lauten:

»Krystalle klein, mit einspringenden Winkeln, Flächen stark gekrümmt oder geknickt. Zur Messung eigneten sich nur drei in einem Eck zusammenstossende Flächen, welche nachstehende Werthe gaben:

$$ab = 78^\circ$$

$$ac = 77 \text{ } 43$$

$$bc = 73 \text{ } 54$$

Krystalle farblos, durchsichtig.«

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab Zahlen, aus welchen die Formel $C_7H_{13}NO_3$ gerechnet wurde.

I. 0·3390 g Substanz gaben 0·6572 g Kohlensäure und 0·2491 g Wasser.

II. 0·2970 g Substanz gaben 23·6 cm^3 Stickstoff bei 745·4 mm und 23° C.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_7H_{13}NO_3$
C	52·87	—	52·82
H	8·16	—	8·18
N	—	8·78	8·80

Die Isonitrosoverbindung zersetzt sich beim längeren Erwärmen und wird auch durch Essigsäure bei längerer Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur in eine ölige, braungelb gefärbte Masse verwandelt.

Der Schmelzpunkt der reinen, wiederholt aus Benzol umkrystallisirten Verbindung liegt bei 94—95° C. uncorr.

Die Entstehung der Isonitrosoverbindung aus Mesitonsäure ist ein weiterer Beleg für die Annahme, dass diese Säure Dimethylälvulinsäure ist.

Lacton der Mesitonsäure.

Pinner hat gefunden, dass die Mesitonsäure beim Erhitzen auf ihren Siedepunkt in eine lactonartige Verbindung übergeht. Wie zu erwarten war, zeigt unsere durch Spaltung der Mesitylsäure gewonnene Substanz ebenfalls diese Eigenschaft. Die Umwandlung in dieses Lacton erfolgt jedoch nicht durch ein

einmaliges Destilliren der Säure, sondern kann nur durch Wiederholung dieser Operation bewerkstelligt werden.

Das Lacton besitzt einen gewürzhaften an Mesityloxyd erinnernden Geruch und siedet bei 164° C., ist in Wasser kaum löslich, und wird durch dieses auch nicht in Mesitonsäure rückverwandelt. Alkalien und Barytlösung zersetzen es erst beim längeren Erwärmen. Aus den alkalischen Lösungen scheidet sich das Lacton durch Zugabe von Säuren nicht wieder ab, schüttelt man die Flüssigkeiten mit Äther aus, so erhält man Mesitonsäure.

Die Analyse dieser Verbindung, welche, wie Pinner angibt, bei niederer Temperatur krystallisirt, lieferte die folgenden Werthe:

0.2057 g Substanz gaben 0.5015 g Kohlensäure und 0.1484 g Wasser.

In 100 Theilen:

		<u>C₇H₁₀O₂</u>
C	66.49	66.66
H	8.01	7.93

Eine Bestimmung der Dampfdichte nach Victor Mayer ergab:

0.0522 g Substanz verdrängen 10.5 cm^3 Luft bei 20.1° C. und 752 mm.

Daraus rechnet sich das Moleculargewicht:

$$M = 123.5 \quad \frac{\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2}{126}$$

Die Leichtigkeit, mit welcher das Lacton aus der Dimethyl-lävulinsäure (Mesitonsäure) entsteht, dürfte die Annahme rechtfertigen, dass diese Säure auch in der tautomeren Form

aufzutreten, beziehungsweise zu reagiren, vermag.