Einwirkung von Acetylchlorid auf die Chlornitromethoxy-Aethyl-Benzoesäure. Wird die Säure mit Acetylchlorid einige Zeit auf 100° erhitzt, so verliert sie Methylalkohol und geht in das vorhin erwähnte Lacton

über, sie verhält sich also genau so wie das entsprechende Dichlorderivat (vergl. S. 194).

Im Schmelzpunkt und im Verhalten stimmte die auf angegebene Weise dargestellte Verbindung durchaus mit der von Zincke und Latten erhaltenen überein; durch methylalkoholisches Kali wurde sie in die Methoxylverbindung zurückverwandelt. Eine Chlorbestimmung des Lactons ergab: 15,21 Cl, während sich 15,58 Cl berechnen.

II. Ueber einige Derivate des Mesitylens und die Verseifbarkeit aromatischer Säurenitrile;

von F. W. Küster und A. Stallberg.

Wie uns Arbeiten von Ostwald, Bethmann, Baden, Walden und Anderen gezeigt haben, gehört es zu den dankbarsten und interessantesten Aufgaben der Chemie zu erforschen, wie wohl die Affinitätsgrößen organischer Säuren mit der Constitution der zu Grunde liegenden Säureradicale zusammenhängen mögen. Trotzdem bereits schöne Erfolge auf diesem Gebiete zu verzeichnen sind, bleibt doch noch recht viel zu thun übrig, die Fortschritte aber sind in erster Linie mit abhängig von der Herbeischaffung geeigneten Materials.

Die Säuren, welche in Bezug auf ihre Leitfähigkeit verglichen werden sollen, müssen sich von irgend einem Gesichtspunkte aus in zusammenhängenden Reihen anordnen lassen; versucht man aber aus der Zahl der beschriebenen

Carboxylverbindungen irgend welche derartigen Reihen aufzustellen, deren Untersuchung neue und interessante Resultate verspricht, so stösst man trotz der ungeheuer grossen Zahl aller bekannten Säuren doch öfter auf Lücken in dem vorliegenden Material, als man denken sollte. In der Absicht nun, derartige Lücken auszufüllen in einer Reihe, deren Bearbeitung wir uns vorgenommen hatten, gingen wir daran, die noch fehlenden Mesitylencarbonsäuren darzustellen, von denen bislang nur die einbasische, die β -Isodurylsäure, bekannt war.

Wir wollten die möglichen drei Mesitylencarbonsäuren aus ihren Nitrilen, den Cyanmesitylenen, gewinnen, trafen jedoch sogleich bei der Verseifung des ersten dieser Cyanide, des β -Isodurylsäurenitrils, auf bisher nicht direct überwundene Schwierigkeiten und diese gaben unserer Arbeit zunächst eine etwas andere Richtung.

Die *Verseifung des β -Isodurylsäurenitrils* zur entsprechenden Säure konnte nämlich auf keine Weise erreicht werden. Bei kurzem Kochen mit schwach verdünnter Schwefelsäure (7:3) blieb es unverändert, bei längerem Kochen aber traten mehr und mehr braunschwarze Harze auf, aus denen sich saure Bestandtheile nicht isoliren liessen. Fünfstündiges Erhitzen des Nitrils mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure im Rohre auf 190—195° war ganz ohne Einwirkung, steigerte man aber die Temperatur auch nur um 10°, so trat sofort wieder Verharzung ein. Auch bei längerem Kochen mit Kalilauge verschiedener Concentration konnte weder in wässriger noch in alkoholischer Lösung eine Säure gewonnen werden, vielmehr wurde stets das Nitril ganz unverändert zurückerhalten. Weiter erwies es sich letzteres auch gegen Wasserstoffsuperoxyd¹⁾ und gegen Hydroxylamin²⁾ vollkommen beständig.

Soweit uns bekannt, finden sich bis jetzt erst zwei Fälle in der Literatur verzeichnet, wo die *Verseifung aromatischer Nitrile mit allen bisher bekannten Mitteln* vergebens versucht

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 355.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 126 und **18**, 1149.

wurde. Die fraglichen Verbindungen sind das *Tetramethylbenzonitril*³⁾ und das *Pentamethylbenzonitril*⁴⁾, denen nunmehr noch das β -*Isodurylsäurenitril* hinzuzufügen wäre. Werfen wir einen Blick auf die Formeln dieser drei fraglichen Verbindungen:

so fällt auf, dass bei allen die dem Cyan benachbarten Benzolwasserstoffe durch Methyl substituiert sind. Es liegt daher der Gedanke nahe, dass gerade diese Alkyle es sein könnten, welche die Cyangruppe vor der Einwirkung der verseifenden Agentien schützen, eine Annahme, welche noch dadurch gestützt wird, dass unter allen bisher verseiften aromatischen Nitrilen sich keines findet, dem die allgemeine Formel

zukäme und dass sich auch keine der weiter unten beschriebenen Verbindungen

in die entsprechende Säure überführen liess.

Es war nun aber möglich, dass die Verseifbarkeit des β -*Isodurylsäurenitrils* beeinflusst würde durch die Einführung anderer, namentlich negativer Atomgruppen an Stelle der noch

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1914.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1824.

vorhandenen beiden Benzolwasserstoffe. In diesem Sinne wurde zunächst das *Nitro- β -isodurylsäurenitril* untersucht und es zeigte sich in der That, dass sowohl dieses, wie auch das zugehörige *Dinitronitril* verseift werden konnte, jedoch ging die Verseifung auch hier erst bei sehr energischer Einwirkung von statten, wie aus den weiter unten angeführten Einzelheiten zu ersehen ist.

Experimenteller Theil.

Das für unsere Arbeit erforderliche Mesitylen suchten wir zunächst nach der von Varenne⁵⁾ gegebenen Vorschrift darzustellen, überzeugten uns jedoch bald, dass die erzielte Ausbeute bedeutend hinter der zurückbleibt, welche man nach dem von Fittig und Brückner⁶⁾ schon früher angegebenen Verfahren erwarten darf. Varenne theilt zwar mit, dass ihm 180 g Aceton 40 g „Rohproduct“ lieferten — ein Verhältniss, das wir übrigens bestätigt fanden — aber über die Menge des daraus gewonnenen reinen Kohlenwasserstoffs schweigt er; sie ist nach unserer Erfahrung recht gering. Als wir nun weiter nach Fittig und Brückner arbeiteten, fanden wir die Angaben dieser Forscher über die zu erzielende Ausbeute nicht nur bestätigt, sondern mehrfach sogar durch das Resultat übertroffen, nur war der in den Retorten verbleibende Destillationsrückstand überaus lästig, denn der Sand, welcher zugesetzt wird, um das Schäumen zu verhindern, bildete mit den kohligen Zersetzungsproducten eine feste Masse, die meist der Ruin der grossen, nicht billigen Retorten wurde. Nach vielfachem Probieren blieben wir denn bei folgender, uns am vortheilhaftesten erscheinenden *Methode zur Darstellung von Mesitylen* stehen:

Zu je 300 ccm käuflichen Acetons (Siedepunkt 56—58°) werden am Rückflusskühler nach und nach 450 ccm kalter, schwach verdünnter Schwefelsäure (300 ccm rohe, concentrirte

⁵⁾ Bullet. de la Soc. chim. **40**, 266.

⁶⁾ Diese Annalen **147**, 43.

Säure und 150 ccm Wasser) gegeben und das Gemisch wird, nachdem es wenigstens 24 Stunden lang gestanden hat, aus einer grossen, tubulirten Retorte langsam destillirt. Das hierbei anfangs übergehende Aceton wird durch Fractioniren mit Kugelaufsatz aus dem Wasserbade für neue Darstellungen wiedergewonnen. Sobald im Retortenhalse auftretende Streifen erkennen lassen, dass Mesitylen überzugehen beginnt, wird die Vorlage gewechselt. Fängt weiter nach längerem Destilliren der Retorteninhalt an zu schäumen, so bläst man einen kräftigen Wasserdampfstrahl ein, der sofort das Schäumen unterbricht und das fertig gebildete Mesitylen rasch der weiteren Einwirkung der concentrirter gewordenen Schwefelsäure entzieht. Geht kein Kohlenwasserstoff mehr über, was man am Verschwinden der Streifen im Retortenhalse erkennt, so unterbricht man die Destillation und entleert die Retorten noch kochend heiss, weil sonst der Rückstand beim Erkalten fest wird und nur schwer entfernt werden kann. Das Destillat wird im Scheidetrichter von der wässrigen Schicht getrennt, mit Natronlauge durchgeschüttelt und destillirt. Zur Gewinnung des Mesitylens sammelt man das von 150 — 200° Uebergehende, während der Vorlauf wieder unverändert gebliebenes Aceton liefert. Die Fraction zwischen 150 und 200° geht bei nochmaligem Destilliren fast vollständig von 160 — 190° über, wiederholt man die Destillation nochmals über Natrium, so sammelt sich das meiste in der Fraction von 163 — 170° an und eine zweite Fractionirung über Natrium liefert den als „Mesitylen“ weiter verarbeiteten Kohlenwasserstoff mit dem Siedepunkte von 163 — 167°. Die auf diesem Wege erzielte Ausbeute ist eine verhältnissmässig recht befriedigende, denn es lieferten z. B. 5800 g Aceton 400 g reines Mesitylen und 1500 g zurückgewonnenes Aceton, das sind 13,5 pC. der möglichen Ausbeute.

β-Isodurylsäurenitril, $C_6H_2(CH_3)_3CN$.

Aus dem so erhaltenen Kohlenwasserstoff stellten wir nach der von G. Schulz⁷⁾ gegebenen Vorschrift *Nitromesitylen* und aus diesem wieder *Mesidin* dar. Als weiter die Amidogruppe des letzteren nach dem Sandmeyer'schen Verfahren⁸⁾ durch Cyan ersetzt worden war, ging das Reactionsproduct bei der Destillation mit Wasserdampf als braunes Oel über, das an Natronlauge etwas von dem schon auf anderem Wege⁹⁾ erhaltenen *Mesitol* abgab. Dieses schmilzt übrigens sorgfältigst — namentlich durch mehrmaliges Sublimiren — gereinigt bei 70—71°, also etwa 3° höher, als bisher angegeben wurde¹⁰⁾. Das vom Mesitol durch Natronlauge befreite Oel wurde in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt, wobei fast Alles zwischen 225° und 230° überging. Diese Fraction wurde in der Kälte grösstentheils fest und löste sich dann ziemlich schwer in heissem Alkohol. Aus heissem Benzin und Petroläther krystallisirte die Substanz in grossen, farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 55°; die Analyse ergab, dass das zu erwartende *β-Isodurylsäurenitril*, $C_6H_2(CH_3)_3CN$, vorlag.

0,2126 g gaben 0,6465 CO₂ und 0,1473 H₂O.

0,2094 g „ 17,6 ccm Stickgas bei 11° und 749 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₀	120,03	82,69	82,99 ¹¹⁾
H ₁₁	11,09	7,64	7,76
N	14,04	9,67	9,88
	<hr/> 145,16 100,00		

Ein Versuch, die Ausbeute an Nitril durch Abänderung des Sandmeyer'schen Verfahrens nach den Angaben von Ernst L. Kohn¹²⁾ zu verbessern, schlug fehl, indem die

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 477.

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2653.

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 59 u. 250; diese Annalen **195**, 268.

¹⁰⁾ Beilstein (2. Aufl.) II, 495.

¹¹⁾ Für die Berechnung der Analysen wurde benutzt: O = 16; C = 12,003; H = 1,0082; N = 14,041; Ag = 107,938; Ba = 137,04.

¹²⁾ Inaug.-Dissert., Berlin 1887.

Ausbeute unverändert blieb; 50 g Mesidin z. B. gaben 22 g reines Nitril und 4 g Mesitol.

Nitro- β -isodurylsäurenitril, $C_6H(CH_3)_3(CN)(NO_2)$.

Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Nitril. Letzteres löst sich sehr leicht in der Salpetersäure und bei gelindem Erwärmen tritt sofort Reaction ein, die beendet ist, wenn die Lösung klar und schwach roth geworden ist. Auf Zusatz von Wasser fällt das Nitronitril als weisse Krystallmasse in quantitativer Ausbeute aus und schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren constant bei 90° . Weit zweckmässiger aber stellt man es aus *Dinitromesitylen* dar. Dieses gewannen wir, indem wir, etwas abweichend von der Vorschrift Fittig's¹³⁾, 20 ccm Mesitylen nach und nach zu 50 ccm rauchender Salpetersäure fliessen liessen, wobei sofort Reaction eintrat, wie deutlich an dem Dunkelwerden des Gemisches zu erkennen war. Wurde nun ziemlich stark und anhaltend erhitzt, so wurde die Flüssigkeit ganz klar und das Dinitromesitylen fiel auf Zusatz von Wasser in weissen Flocken aus und war nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol ganz rein. Die Reduction des Dinitromesitylens zu *Nitroamidomesitylen* führten wir anfangs nach den Angaben von Maule¹⁴⁾ und Knecht¹⁵⁾ aus, indem wir die Verbindung in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff am Rückflusskühler behandelten. Es ist dieses aber eine recht missliche Operation, denn einmal verstopft das in grosser Menge entweichende Schwefelammonium sehr leicht den Kühler, dann aber verursacht der bald zur Abscheidung gelangende Schwefel starkes, dem Kolben leicht verderblich werdendes Stossen, und schliesslich war nach zweitägigem Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome von 50 g Dinitromesitylen noch nicht einmal die Hälfte reducirt. Wir fanden,

¹³⁾ Diese Annalen **141**, 133.

¹⁴⁾ Diese Annalen **141**, 133.

¹⁵⁾ Diese Annalen **215**, 98.

dass die Reduction des Dinitromesitylens zu Nitroamidomesitylen leicht und glatt verläuft, wenn man bei 100° unter Druck arbeitet. Ein Autoclav wurde mit 100 g Dinitromesitylen, 100 g Ammoniak von 30 pC. und 300 g absolutem Alkohol beschickt, das Gemisch mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und dann etwa 20 Stunden lang in kochendes Wasser gestellt. Es wurden so 85 g oder 83 pC. von der möglichen Ausbeute an reinem Nitromesidin gewonnen, dessen Ueberführung in *Nitro- β -isodurylsäurenitril* nach dem Sandmeyer'schen Verfahren sehr glatt verlief. Das durch Destillation mit Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch isolirte Nitril krystallisirt aus Alkohol in genau denselben Formen, wie das Dinitromesitylen, mit dem es überhaupt in allen physikalischen Eigenschaften eine so weitgehende Uebereinstimmung zeigt, dass zur Erkennung der Verschiedenheit beider nicht einmal die nach O. Lehmann ausgeführte Schmelzprobe¹⁶⁾ ausreicht. Führt man diese Probe aus, so setzt sich die an einer Stelle beginnende Krystallisation ohne sichtbare Verzögerung durch beide Schmelzflüsse fort und eine Contactzone ist nicht zu erkennen. Auch unter dem Polarisationsmikroskop erscheint die ganze Krystallisation durchaus einheitlich, sodass an der Isomorphie beider Substanzen nicht gezweifelt werden kann.

Die Verbrennung dieses Nitro- β -isodurylsäurenitrils gab sowohl im Sauerstoffstrome als auch nach dem Mischen mit Kupferoxyd oder Bleichromat für Wasserstoff stets stimmende, für Kohlenstoff aber durchaus unbrauchbare Zahlen, indem von letzterem bis 9 pC. zu wenig gefunden wurden, und zwar lieferten gerade die am langsamsten ausgeführten Verbrennungen bei weitem das wenigste Kohlendioxyd. Stimmende Zahlen gab aber die sehr empfehlenswerthe, von Messinger¹⁷⁾ beschriebene Methode der Verbrennung mit Chromtrioxyd und Schwefelsäure. Es mag hier hervorgehoben werden, dass der von Messinger

¹⁶⁾ O. Lehmann, Krystallanalyse (1891) S. 9 und 13.

¹⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2756.

angegebene Apparat auf der einen Seite nicht allen Anforderungen entspricht, auf der andern Seite aber doch noch vereinfacht werden kann. Den zerbrechlichen und kostspieligen Aufsatz des Verbrennungskölbchens haben wir durch einen gewöhnlichen Tropftrichter von 50 ccm Inhalt ersetzt, den Rückflusskühler aber durch eine mit Glaswolle gefüllte Röhre. Die Röhre, welche die Gase und Dämpfe aus dem Verbrennungskölbchen ableitet, wird nämlich während der Operation kaum lauwarm, so dass ein Kühlen mit Wasser sich als durchaus überflüssig erwies. Wohl aber bemerkt man, dass, wenn gegen Ende der Operation die Temperatur stark gesteigert wird, feine Nebel nicht nur das Zersetzungskölbchen erfüllen, sondern auch bei einigermaßen lebhaftem Gasstrom den ganzen Apparat durchziehen. Diese Tröpfchen, welche aus den platzen den Flüssigkeitshäutchen der sehr kleinen, aus der Schwefelsäure aufsteigenden Sauerstoffblasen entstehen, können nicht durch Kühlung entfernt werden, wohl aber sehr leicht und vollständig dadurch, dass man den Gasstrom durch eine etwa 10 cm lange Schicht von Glaswolle filtrirt. Die complicirte und kostspielige Trockenröhre des Messinger'schen Apparates haben wir durch eine einfache Chlorcalcium-U-Röhre ersetzt, so dass der Gasstrom chlorcalciumtrocken in den Kaliapparat eintritt, wie er ihn denn auch chlorcalciumtrocken wieder verlässt. Die von uns bisher verbrannten Substanzen gestatteten ferner eine viel grössere Beschleunigung der Operation, als angegeben ist. Wir leiteten die Verbrennungen in der Regel so, dass sie in etwa 20 bis 30 Minuten beendet waren und wir haben auch nicht einmal unbrauchbare Zahlen erhalten, so dass die Messinger'sche Methode als bequem und durchaus zuverlässig selbst bei den schwerst verbrennbaren Substanzen empfohlen werden kann. Wir beendeten das Erhitzen immer erst dann, wenn sich aus der Flüssigkeit — 50 ccm reine Schwefelsäure und 10 g Kaliumbichromat — ein hellgrüner, feinpulveriger Niederschlag abzuscheiden begann. Es ist zweckmässig, das Zersetzungskölbchen noch ziemlich heiss zu entleeren, weil sich

sonst der Niederschlag noch in grosser Menge absetzt und so erhärtet, dass er sich nur sehr schwer entfernen lässt.

0,1946 g gaben nach Messinger 0,4491 CO₂.

0,2107 g „ mit CuO verbrannt 0,0985 H₂O.

0,2687 g „ 0,1309 H₂O.

0,1849 g „ 23,8 ccm Stickgas bei 13,5° und 748 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₀	120,03	63,14	62,96
H ₁₀	10,08	5,18	5,31 und 5,42
N ₃	28,08	14,76	14,93
O ₂	32,00	16,82	
	190,19	100,00	

Das Nitro- β -isodurylsäurenitril siedet unzersetzt bei 277¹/₂° (Quecksilber bis 10° im Dampf, bei 750 mm Druck), bei anhaltendem Sieden aber tritt Dunkelfärbung ein. In Benzin löst es sich kaum, sehr leicht aber in Aether. Versetzt man die ätherische Lösung mit viel Benzin und kocht den Aether grösstentheils fort, so scheidet es sich schon beim Kochen, vollständig aber beim Erkalten, in schneeweissen, sternförmig gestellten, kleinen Prismen ab.

Bei anhaltendem Kochen mit alkoholischem Kali entwickelte das Nitro- β -isodurylsäurenitril zwar Ammoniak, auf Zusatz von Salzsäure fiel aber nur eine unerquicklich ausschende, dunkle Schmiere aus, aus der eine wohl charakterisirte Säure nicht isolirt werden konnte. Besser gelang die Verseifung des Nitrils mit Säuren, am besten mit concentrirter Salzsäure, die man bei 180—200° etwa 6 Stunden lang einwirken lässt. Ausser der organischen Säure finden sich meist noch wechselnde Mengen ihres Amids vor, das in der Salzsäure gelöst bleibt, während die Durylsäure in Krystallen abgeschieden ist. Die Verseifbarkeit dieses Nitronitriles zeigt, dass an sich der Verseifung nicht zugängliche aromatische Nitrile ihre Beständigkeit durch Einführung von Nitrogruppen einbüssen können.

Das Nitro- β -isodurylsäureamid, C₆H(CH₃)₃(NO₂)(CONH₂), fällt grösstentheils schon aus, wenn man die Salzsäure mit Wasser verdünnt, vollständig aber erst auf Zusatz von Soda;

es verhält sich also hier wie eine sehr schwache Base, es functionirt andererseits aber auch als Säure, indem es sich sehr leicht in Natronlauge, schwer auch in Soda auflöst. Von Alkohol und Aether wird es sehr leicht aufgenommen, schwer aber von heissem Wasser und Benzin. Es bildet Blätter oder Prismen, die bei 158° schmelzen und schon bei 135° rasch sublimiren. Auch hier gab die auf üblichem Wege vorgenommene Verbrennung für Kohlenstoff stets viel zu niedrige Zahlen, während das Verfahren nach Messinger sofort zum Ziele führte.

0,2487 g gaben nach Messinger verbrannt 0,5273 CO_2 .

0,1944 g „ mit CuO verbrannt 0,1058 H_2O .

0,2275 g „ 27,4 cem Stickgas bei 17° und 744 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120,02	57,65	57,83
H_{12}	12,10	5,81	6,01
N_2	28,08	13,49	13,70
O_3	48,00	23,05	
	208,20	100,00	

In einem Falle, als das Nitro- β -isodurylsäurenitril eine Stunde lang mit schwach verdünnter Schwefelsäure (7:3) gekocht worden war, war das soeben beschriebene Amid quantitativ, die Säure dagegen gar nicht entstanden.

Die Nitro- β -isodurylsäure, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3(\text{NO}_2)(\text{COOH})$, krystallisiert gut aus verdünntem Alkohol und schmilzt bei 182° .

0,1342 g gaben 0,2825 CO_2 und 0,0665 H_2O .

0,1791 g „ 10,8 cem Stickgas bei 14° und 740 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120,03	57,39	57,42
H_{11}	11,09	5,30	5,55
N	14,04	6,71	6,90
O_4	64,00	30,60	
	209,16	100,00	

Aus der schwach sauren Lösung der Säure in Ammoniak fällt Silbernitrat das *Silbersalz* als weissen, körnig-krystallinischen Niederschlag.

0,1005 g gaben 0,1396 CO_2 , 0,0302 H_2O und 0,0342 Ag.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₀	120,03	37,97	37,89
H ₁₁	10,08	3,19	3,36
N	14,04	4,44	—
Ag	107,94	34,15	34,03
O ₄	64,00	20,25	—
	316,09	100,00	

Das durch Neutralisiren der Säure mit Baryumcarbonat gewonnene *Baryumsalz* fällt aus dem heissen, wässrigen Filtrat als weisses, feinkörniges Krystallpulver aus, das bei 135° getrocknet wurde.

0,2275 g gaben 0,0955 BaSO₄.

	Berechnet		Gefunden
C ₂₀	240,06	43,39	—
H ₂₀	20,16	3,64	—
N ₂	28,08	5,07	—
Ba	137,04	24,77	24,68
O ₈	128,00	23,13	—
	553,34	100,00	

Ein Versuch, die Säure durch Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure zu ätherificiren, misslang, wohl aber entstand der *Methyläther*, als das Silbersalz mit Jodmethyl und Methylalkohol 15 Minuten lang am Rückflussrohr erwärmt wurde. Der Aether löst sich ziemlich leicht in heissem Methylalkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten reichlich in weissen Nadelchen, die bei 50° schmelzen.

0,1450 g gaben 0,3145 CO₂ und 0,0783 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₁	132,03	59,16	59,17
H ₁₃	13,11	5,87	6,04
N	14,04	6,29	—
O ₄	64,00	28,68	—
	223,18	100,00	

Amido-β-isodurylsäurenitril, C₆H(CH₃)₂(NH₂)(CN).

Reducirt man das Nitronitril mit Zinnchlorür und entzinnt mit Schwefelwasserstoff, so fällt auf Zusatz von Ammoniak die entstandene Base sofort rein vom Schmelzpunkt 160° aus;

30 g des Ausgangsmaterials lieferten 20 g Base, das sind 78 pC. von der möglichen Ausbeute. In Alkohol ist sie recht leicht löslich und krystallisirt daraus auf Zusatz von viel Wasser in durchsichtigen, langen, sehr feinen Nadeln; zur Analyse wurde sie bei 35° getrocknet.

0,1938 g gaben 0,5329 CO₂ und 0,1327 H₂O.

0,2328 g „ 35,0 cem Stickgas bei 12° und 751 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₀	120,03	74,92	75,01
H ₁₂	12,10	7,55	7,66
N ₂	28,08	17,53	17,63
	160,21	100,00	

Aus diesem Amidocyanid wurde nach dem Sandmeyer'schen Verfahren das

Mesitylendicarbonsäurenitril, C₆H(CH₃)₃(CN)₂,

mit recht guter Ausbeute gewonnen. Da das Dinitril mit Wasserdampf nur sehr schwer flüchtig ist, entzieht man es der Reaktionsmasse zweckmässig durch Aether unter Zusatz von Natronlauge. Aus heissem, verdünntem Alkohol krystallisirt es beim Erkalten reichlich in kleinen, sternförmig gestellten Prismen vom Schmelzpunkt 142°; zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

0,1678 g gaben 0,4776 CO₂ und 0,0921 H₂O.

0,2104 g „ 29,6 cem Stickgas bei 9,5° und 755 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₁	132,03	77,58	77,62
H ₁₀	10,08	5,92	6,14
N ₂	28,08	16,50	16,67
	170,19	100,00	

Alle Versuche, dieses Dicarbonsäurenitril zu verseifen, scheiterten gerade so, wie beim Nitril der Monocarbonsäure. Bei drei- bis vierstündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° blieb es unverändert, steigerte man die Temperatur aber auch nur um 10°, so entstanden braune, öltartige Schmierer, aus denen sich nichts Festes isoliren liess. Auch Kochen mit

Schwefelsäure oder Kalilauge führte nicht zum Ziel. Rauchende Salpetersäure führt die Verbindung schon in gelinder Wärme sehr leicht über in

Nitromesitylendicarbonsäurenitril, $C_6(CH_3)_3(NO_2)(CN)_2$,

das nach dem Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol bei 118° schmilzt.

0,2122 g gaben 0,4787 CO₂ und 0,0822 H₂O.

0,1524 g „ 24,7 ccm Stickgas bei 6,5° und 759 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₁	132,03	61,43	61,54
H ₉	9,07	4,22	4,33
N ₃	42,12	19,57	19,68
O ₂	32,00	14,87	—
	215,22	100,00	

Dinitro-β-isodurylsäurenitril, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2(CN)$.

Mit rauchender Salpetersäure lässt sich das oben beschriebene Nitro-β-isodurylsäurenitril nicht weiter nitriren, wohl aber durch starkes Erhitzen mit einem Gemisch gleicher Volumina concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure. Aus kochendem Alkohol krystallisirt das Dinitronitril in weissen, glänzenden Nadelchen vom Schmelzpunkt 178°.

0,2352 g gaben 0,4423 CO₂ und 0,0752 H₂O.

0,1685 g „ 26,8 ccm Stickgas bei 14° und 741 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₀	120,03	51,03	51,30
H ₉	9,07	3,84	3,58
N ₃	42,12	17,92	18,24
O ₄	64,00	27,21	—
	235,22	100,00	

Die Verseifung auch dieses Nitriles gelang durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure während 12 Stunden auf 200—210°; ausser der Säure wurde auch ihr Amid erhalten und in geringer Menge ein nicht näher untersuchter Körper vom Schmelzpunkt 272°. Säure und Amid wurden durch Sodalösung getrennt und erstere aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Die *Dinitro-β-isodurylsäure*, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2COOH$, schmilzt bei 228° .

0,2523 g gaben 0,4378 CO_2 und 0,0909 H_2O .

0,1755 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 13° und 743 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120,03	47,22	47,33
H_{16}	10,08	3,97	4,03
N_2	28,08	11,05	11,31
O_6	96,00	37,76	—
	254,19	100,00	

Ihr Silbersalz erhielten wir als weissen, feinkörnigen Niederschlag, der bei 135° getrocknet wurde.

0,1807 g gaben 0,2196 CO_2 , 0,0423 H_2O und 0,0543 Ag.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120,03	33,24	33,15
H_9	9,07	2,51	2,60
N_2	28,08	7,78	—
Ag	107,94	29,89	30,04
O_6	96,00	26,58	—
	361,12	100,00	

Das oben bereits erwähnte

Dinitro-β-isodurylsäureamid, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2(CONH_2)$,

löst sich nicht in kochendem Alkohol oder Aether, wohl aber in heissem Benzol, aus dem es mit dem Schmelzpunkt 198° krystallisiert.

0,3060 g gaben 45 ccm Stickgas bei 13° und 740 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{11}N_3O_5$	
N	16,64	16,91

Dieses Dinitronitril löst sich im Gegensatz zu dem Mononitril *nicht* in concentrirter Salzsäure.

Nitroamido-β-isodurylsäurenitril, $C_6(CH_3)_3(NO_2)(NH_2)(CN)$.

Diese Base entsteht sehr leicht, wenn das Dinitronitril 12 Stunden lang mit alkoholischem Schwefelammonium in Druckflaschen auf 100° erhitzt wird. Aus der salzsauren Lösung

fällt sie auf Zusatz von Ammoniak als citronengelber Niederschlag aus und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol bei 230°.

0,1343 g gaben 0,2876 CO₂ und 0,0650 H₂O.

0,2092 g „ 38,0 ccm Stickgas bei 13° und 730 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₀	120,03	58,49	58,42
H ₁₁	11,09	5,40	5,42
N ₃	42,12	20,52	20,61
O ₂	32,00	15,59	—
	205,24	100,00	

Die Ueberführung dieser Substanz in das bereits oben beschriebene Nitrodinitril vom Schmelzpunkt 118° gelang nach dem Sandmeyer'schen Verfahren sehr leicht und mit guter Ausbeute. Bei der Reduction mit Zinnchlorür liefert dieses Nitrodinitril

Amidomesitylencarbonsäurenitril, C₆((CH₃)₃(NH₂)(CN)₂,

das sich theilweise direct aus der stark sauren Lösung abscheidet, da es eine nur sehr schwache Base ist; seine Lösung in concentrirter Salzsäure wird deshalb schon durch Zusatz von nur wenig Wasser gefällt. Aus heissem Alkohol krystallisirt es beim Erkalten in glänzend weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 261°, die zur Analyse bei 135° getrocknet wurden.

0,2191 g gaben 0,5738 CO₂ und 0,1142 H₂O.

0,1697 g „ 33,0 ccm Stickgas bei 12° und 751 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₁	132,03	71,27	71,44
H ₁₁	11,09	5,99	5,83
N ₃	42,12	22,74	22,81
	185,24	100,00	

Mesitylencarbonsäurenitril, C₆((CH₃)₃(CN)₃.

Ersetzt man in der soeben beschriebenen Verbindung die Amidogruppe nach Sandmeyer durch Cyan, so fällt das Trinitril als weisser, flockiger Niederschlag aus, der sofort den Schmelzpunkt der reinen Substanz von 165° zeigt. Aus kochen-

dem Alkohol krystallisirt das Nitril in glänzenden, weissen Nadelchen, die bei 135° getrocknet wurden.

0,1460 g gaben 0,3949 CO₂ und 0,0609 H₂O.

0,1195 g „ 22,5 ccm Stickgas bei 12° und 740 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₂	144,04	73,78	73,78
H ₉	9,07	4,65	4,67
N ₃	42,12	21,57	21,75
	195,23	100,00	

Die Verseifung der Substanz gelang auf keine Weise und für die Einführung einer die Verseifbarkeit herbeiführenden Nitrogruppe war am Benzolkern kein Platz mehr vorhanden.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.

Notiz zur Constitution des Acetessigesters;

von H. von Pechmann.

(Eingelaufen am 8. Januar 1894.)

Als eines der wichtigsten Argumente für die Ketonformel des freien Acetessigesters und gegen die Hydroxylformel dieser Verbindung galt bisher die Erfahrung, dass freier Acetessigester durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid nicht in seine O-Acetylverbindung¹⁾ CH₃-C(OC₂H₅O)=CH-COOC₂H₅, d. i. Acetyl-crotonester übergeführt werden kann.

Vor Kurzem theilte Nef²⁾ mit, dass diese Annahme irrig sei, und dass Acetessigester durch andauerndes Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in die genannte O-Acetylverbindung verwandelt wird, worin er natürlich eine willkommene Bestätigung seiner Auffassung des Acetessigesters als Oxycrotonester erblickt.

¹⁾ Vergl. Glaisen, diese Annalen **277**, 166.

²⁾ Diese Annalen **276**, 200.