in Warzen sich abscheidend; sehr concentrirte Lösungen werden beim Erkalten zuweilen gallertartig.

0,4300 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 170° 0,0590 H₂O.

0,3710 g wasserfrei lieferten 0,2165 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	13,6	13,7
Baryum	34,4	34,3.

Essigsäures Blei bringt in der Lösung des Kaliumsalzes einen gelbrothen, schwer löslichen Niederschlag hervor; *Silberlösung* wird sogleich reducirt. *Zinnchlorür* entfärbt die Lösung. *Bromwasser* fällt wieder das bei 92° schmelzende Tribromphenol.

Greifswald, den 30. Juli 1882.

Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium,
von Paul Jannasch.

(Eingelaufen den 7. August 1882.)

I. Ueber Monobrompseudocumolsäure und Dibrommesitylensäure;

von Hermann Sülsenguth.

I. Darstellung von Monobrompseudocumol, C₆H₂Br(CH₃)₃.

Das bei 72° schmelzende Monobrompseudocumol wurde zuerst von Beilstein und Kögler *) aus Steinkohlentheeröl

*) Diese Annalen 187, 323.

dargestellt. Fittig und Ernst *) erhielten später diese Verbindung aus synthetisch durch Methylierung des Theerxylols (Gemeenge aller drei isomeren Dimethylbenzole) dargestelltem Trimethylbenzol. Aus Steinkohlentheeröl konnte dieselbe von Fittig, Köbrich und Jilke **) nur in verhältnißmäßig sehr geringen Mengen abgeschieden werden.

Zur Reinigung des zwischen 150 und 180° siedenden rohen Theeröls verfuhr ich in der Weise, daß ich dasselbe mit ziemlich starker heißer Natronlauge zur Absonderung des darin reichlich vorhandenen Phenols durchschüttelte, die obere Schicht von dem entstandenen Natriumphenolat abgofs und sie nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der fractionirten Destillation unterwarf, bis ich einen ziemlich constanten Siedepunkt beobachtete. Dieses schließlichs mehrmals über Natrium destillirte, bei 161 bis 169° constant siedende Kohlenwasserstoffgemisch ***) behandelte ich in der Kälte langsam mit der berechneten Menge Brom. Die so erhaltenen Monobromverbindungen wurden mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalcium getrocknet und endlich

*) Diese Annalen **139**, 188.

) Daselbst **145, 138.

***) Das von Süßenguth zu seiner Arbeit benutzte Theeröl stammte aus der chemischen Fabrik von de Haën in List bei Hannover. Ich gestatte mir bei dieser Gelegenheit in Erinnerung zu bringen, daß es mir damals gelang, in bei obiger Temperatur siedenden, noch nicht erschöpfend genug mit Natronlauge und Natrium behandelten Producten beim Bromiren einen merkwürdigen gebromten phenolartigen, ausgezeichnet krystallisirenden Körper von großer Zersetzlichkeit aufzufinden. Der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach könnte man die fragliche Verbindung für ein Aethylen-, resp. ein Acetylenphenol halten (vgl. das Nähere in Zeitschrift für Chemie N. F. **7**, 453).

P. Jannasch.

der fractionirten Destillation unterworfen. Das zwischen 220 und 240° übergehende Product erstarrte theilweise und enthielt somit grössere Mengen von Monobrompseudocumol. Ich kühlte nun den Krystallbrei in einem kupfernen Becher durch Umgeben mit Eisstücken gut ab, um die begleitende Flüssigkeit durch Absaugen mittelst eines Carmichael'schen Apparats *) entfernen zu können. Von den letzten Spuren noch anhaftenden Oels wurden die Krystalle durch Pressen zwischen Fließpapier gereinigt. Durch einmaliges Umkrystallisiren der trockenen Masse aus Alkohol erhielt ich das Monobrompseudocumol in grossen, lebhaft glänzenden, zum Theil prächtig farbenschillernden Krystallblättern vollkommen rein. — In Eisessig sind die Krystalle sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 72°. — Die Ausbeute war gering, sie betrug aus 500 g des in Arbeit genommenen Kohlenwasserstoffgemisches nur 50 g reines Material.

II. *Monobrompseudocumolsäure*, $C_6H_2Br(CH_3)_2COOH$.

Die Oxydation des Brompseudocumols zu Brompseudocumolsäure geschah durch etwa einstündiges Erwärmen desselben mit der doppelten Gewichtsmenge Chromsäure in einer Lösung von Eisessig.

Die Ausführung findet sich weiter unten bei der Darstellung der Dibrommesitylensäure genau beschrieben. Die so gewonnene Monobrompseudocumolsäure ist in kaltem Alkohol sehr leicht löslich und deshalb nicht mit Vortheil daraus umzukrystallisiren. Dagegen löst sie sich vollständig nach anhaltendem Kochen in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit in kleinen Nadelchen wieder aus.

*) Zeitschrift für Chemie **6**, 481.

Der noch in Lösung gebliebene Rest der Säure kann nach vorangegangener Concentration durch Zusatz von Salzsäure ausgeschieden werden, da Salzsäure ihre Löslichkeit in kaltem Wasser beträchtlich vermindert. In Benzol ist die Säure nur wenig löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 172 bis 173°; sie sublimirt zwischen Uherschalen vorsichtig erhitzt ohne Zersetzung in matten, glanzlosen, ziemlich compacten Nadeln. Metallsalze konnte ich von ihr in Krystallen nicht darstellen, weder durch Kochen der freien Säure mit den betreffenden Carbonaten oder Oxyden, noch auf dem Wege wechselseitiger Umsetzung, da dieselben in der Hitze ungemein leicht Zersetzungen unterliegen. — So schwärzte sich beispielsweise der durch Versetzen der Calciumsalzlösung mit neutralem Kupferacetat gebildete Niederschlag bereits bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad.

1. 0,1670 g Säure gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,2905 CO₂ und 0,0660 H₂O, entspr. 47,42 pC. C und 4,39 pC. H; berechnet für C₉H₅BrO₂ 47,16 pC. C und 3,93 pC. H.
2. 0,1505 g Säure lieferten 0,1224 AgBr = 0,0520 Br, entspr. 34,55 pC. Br; ber. 34,93 pC.

Calciumsalz, [C₆H₂Br(CH₃)₂COO]₂Ca + 2H₂O. — Das Salz wurde dargestellt durch Kochen der Säure mit in Wasser vertheiltem, fein zerriebenem Doppelspath. Es krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

1. 0,3278 g lufttrockenes Salz verloren bei 180° 0,0219 g, entspr. 6,68 pC. H₂O; ber. für 2 Mol. H₂O 6,77 pC.
2. 0,2959 g wasserfreies Salz gaben 0,0359 CaO, entspr. 8,36 pC. Ca; ber. 8,06 pC.

Baryumsalz, [C₆H₂Br(CH₃)₂COO]₂Ba + 6H₂O. — Das Salz wurde durch Kochen der Säure mit Wasser und Baryumcarbonat erhalten. Es krystallisirt in zarten, sehr hübschen, baumartig verzweigten Nadelbüscheln, welche sich in Wasser leicht lösen.

1. 0,2408 g lufttrocken verloren bei 180° 0,0373 g, entspr. 15,48 pC. H_2O ; ber. für 6 Mol. 15,40 pC.
2. 0,2035 g wasserfrei gaben 0,0804 $BaSO_4$, entspr. 23,24 pC. Ba, ber. 23,08 pC.

Kaliumsalz. — Zur Darstellung dieses Salzes wurde die mit Wasser übergossene Säure mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat behandelt. Das erhaltene Kaliumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich. Beim Concentriren der Lösung scheidet sich das Salz in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln, beim langsamen Verdunsten unter dem Exsiccator in compacteren Prismen ab. Es verwittert an der Luft und wird über Schwefelsäure vollständig wasserfrei.

0,231 g wasserfreies Salz gaben 0,075 K_2SO_4 , entspr. 14,54 pC. K, ber. 14,60 pC.

III. *Darstellung von Brommesitylensäure aus Brommesitylen.*

Zum Vergleich mit der Monobrompseudocumolsäure habe ich aus Monobrommesitylen durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung einige Gramm der zuerst von Fittig und Storer *) erhaltenen Monobrommesitylensäure dargestellt. Diese gewannen die Säure durch Oxydation von Brommesitylen mit Kaliumpyrochromat und verdünnter Schwefelsäure, oder längeres Erhitzen mit Salpetersäure (1 : 2). — Die Brompseudocumolsäure unterscheidet sich von ihrer Isomeren durch leichtere Löslichkeit in Alkohol, desgleichen in kochendem Wasser, aus welchem letzterem Lösungsmittel sie auch weit besser krystallisirt; ihre Salze sind ebenfalls etwas leichter löslich als die entsprechenden der gebromten Mesitylensäure; der Schmelzpunkt liegt beträchtlich niedriger, da die Brommesitylensäure erst bei 212° flüssig wird.

*) Diese Annalen **147**, 6.

Brommesitylsäures Calcium, $C_6H_2Br(CH_3)_2COO)_2Ca + 5 H_2O$. — Ich stellte dasselbe dar durch Kochen meiner Säure in Wasser mit Calciumcarbonat. Es krystallisirt in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Dieselben halten sich beim Liegen an der Luft unverändert. Fittig und Storer geben von ihren Salzen (Ba-, Ca- und K-Salz) keinen Krystallwassergehalt an. Die über concentrirter Schwefelsäure längere Zeit gelegenen Salze fanden sie wasserfrei und von so getrockneten Präparaten bestimmten sie den Metallgehalt.

1. 0,1735 g lufttrockenes Salz verloren beim dreistündigen Erhitzen auf 180° 0,0270, entspr. 15,56 pC. H_2O ; ber. für 5 Mol. H_2O 15,86 pC..
2. 0,1462 g wasserfreies Salz gaben 0,0173 CaO, entspr. 8,27 pC. Ca; ber. 8,06 pC.

Krystallisirte Salze der Schwermetalle konnte ich nicht erhalten, da sie sich in der Wärme, ähnlich denen der Brompseudocumolsäure, sehr leicht zersetzen. Das durch Kochen der freien Säure mit überschüssigem Silbercarbonat erhaltene Silbersalz zerfiel bereits beim Eindampfen seiner Lösung auf dem Wasserbade.

IV. *Dibrommesitylen aus Steinkohlentheeröl.*

Bei der Darstellung des Monobrompseudocumols war eine ziemlich bedeutende Menge über 250° siedender Producte rückständig geblieben, die ich der fractionirten Destillation unterwarf; nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation erhielt ich einen bei 277 bis 278° siedenden Antheil, der im Retortenhalse krystallinisch erstarrte. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol bildeten sich schöne, zolllange, farblose, sehr zerbrechliche Krystallnadeln, welche die Zusammensetzung und sonst alle Eigenschaften des Dibrommesitylens zeigten. Da indeß der Siedepunkt (277 bis 278°) und der Schmelzpunkt

(64° *) so sehr von früheren Angaben über diese Verbindung abweichen (nach Fittig und Storer liegt der Siedepunkt bei 285°, der Schmelzpunkt bei 60°), so glaubte ich anfangs hier eine feste Dibromverbindung des Pseudocumols vor mir zu haben, was die von Jannasch und mir **) veröffentlichte Notiz veranlafste, worin die Darstellung und Vergleichung der Dibrommesitylensäure mit der aus obiger Verbindung darzustellenden Säure zur sicheren Entscheidung der noch fraglichen Isomerie in Aussicht gestellt wurden. Die vollkommene Reinheit der vorliegenden Verbindung ergab sich aus der Eigenschaft, dafs ihr Schmelzpunkt genau derselbe blieb, so oft ich auch das Umkrystallisiren aus Alkohol wiederholen mochte.

0,340 g Substanz gaben 0,4577 AgBr = 0,1947 Br, entspr. 57,18 pC. Br; ber. für $C_9H_{10}Br_2$ 57,55 pC.

Um Aufschluß darüber zu erhalten, ob diese Verbindung ein Derivat des Mesitylens, des Pseudocumols, oder des dritten möglicherweise im Steinkohlentheer vorkommenden, bislang noch unbekannten Trimethylbenzols sei, stellte ich mir aus reinem Mesitylen nach Fittig's Angaben Dibrommesitylen dar.

Die Krystalle zeigten in ihrem Aussehen die grösste Aehnlichkeit mit der Bromverbindung aus Steinkohlentheer; ihr Schmelzpunkt lag constant bei 64°, ihr Siedepunkt bei 276 bis 278°. Somit war also die Identität der vorliegenden Krystalle mit Dibrommesitylen unzweifelhaft und ist damit das Vorhandensein gröfserer Mengen von Mesitylen in dem als Ausgangsmaterial verarbeiteten de Haën'schen Theeröl nachgewiesen.

Dinitromonobrommesitylen, $C_6Br(NO_2)_2(CH_3)_3$. — Zur ferneren Charakterisirung des aus Steinkohlentheeröl erhaltenen

*) Diese Annalen **147**, 11.

) Zeitschrift für Chemie **7, 454.

Dibrommesitylens versuchte ich eine Nitroverbindung davon darzustellen. Durch Kochen desselben mit rauchender Salpetersäure entstand neben einer öligen eine feste Verbindung, die ich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in vollständig farblosen, zolllangen, äußerst spröden Nadeln erhielt. Ihr Schmelzpunkt lag bei 194° C. Eine Stickstoff-, sowie eine Brombestimmung ergaben, daß durch die heftige Einwirkung der Salpetersäure ein Atom Brom aus der Verbindung herausgerissen und an seine Stelle die Nitrogruppe eingetreten war, daß ich hier also die bereits von Fittig und Storer beschriebene, aus Monobrommesitylen dargestellte Dinitroverbindung erhalten hatte (vgl. a. a. O. 11).

1. 0,1859 g gaben 15,5 cbcm N bei 749 mm Druck und $19,5^{\circ}$ C.
= 0,01749 N, entspr. 9,41 pC. für Dinitrobrommesitylen,
ber. 9,69 pC.

2. 0,2273 g gaben 0,1465 AgBr = 0,0620 Br, entspr. 27,43 pC.;
ber. 27,68 pC.

Das Mesitylen im Steinkohlentheeröl ist zuerst von Fittig und Wackenroder *) aufgefunden worden (Darstellung von Trinitromesitylen); Beilstein **) bestätigte später dieses Vorkommen (Darstellung von Trimesinsäure).

V. Dibrommesitylensäure, $C_6HBr_2[CH_3]_2COOH$.

Hoogewerff ***) hat sich früher vergeblich bemüht, das Dichlormesitylen durch Kochen mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure in die Dichlormesitylensäure überzuführen.

Auch meine Versuche mit Dibrommesitylen mißglückten

*) Diese Annalen **151**, 292.

) Zeitschrift für Chemie N. F. **4, 672.

***) Diese Annalen **150**, 323.

anfangs bei Anwendung einer wässerigen Lösung von Chromsäure als Oxydationsmittel. Die Chromsäure wirkte viel zu lebhaft ein; schon beim Hinzufügen der Lösung trat Erwärmung ein und bei darauf folgender Steigerung der Temperatur wurde die Verbindung unter Freiwerden von Brom gänzlich zerstört.

Festzustellen vermochte ich bei diesem Versuche nur, daß die der Verbrennung entgangene Dibromverbindung höher bromirt worden war. Das im Kolben gebliebene Product krystallisirte ich aus Alkohol um und bekam so reichliche Mengen von constant bei 220° schmelzendem Tribrommesitylen.

Als weniger heftig wirkendes Oxydationsmittel wandte ich bei einem zweiten Versuch eine bereits früher von Stas, Carstanjen und Graebe empfohlene Lösung von Chromsäure in Eisessig an und zwar sogleich mit Erfolg.

Die beste Ausbeute erzielte ich, als ich ungefähr die Hälfte der Chromsäuremenge nahm, welche theoretisch zur Ueberführung des Dibrommesitylens in die Säure nothwendig wäre, allein auch hierbei wird noch ein großer Theil der Verbindung weiter verbrannt. Der Oxydationsproceß war in ungefähr einer Stunde vollendet. Aus der Eisessiglösung wurde der größte Theil der gebildeten Säure durch Wasser gefällt, die geringe Menge aber, welche noch an das Chromoxyd gebunden bleibt, auf bekannte Weise durch Kochen des auf dem Wasserbade zur Trockne gebrachten Rückstandes mit Natriumcarbonat ausgezogen.

Das beste Lösungsmittel für die Säure behufs ihrer Reinigung ist Wasser, in welchem sie sich bei anhaltendem Kochen löst, um beim Erkalten in kleinen farblosen glänzenden Nadeln fast vollständig wieder auszukrystallisiren.

In Alkohol, selbst in kaltem, ist die Säure sehr leicht, in Benzol aber schwerer löslich; sie scheidet sich aus beiden

Lösungsmitteln in Nadeln aus. Der Schmelzpunkt der Dibrommesitylensäure liegt bei 194 bis 195°; sie sublimirt ohne Zersetzung in sehr feinen, lebhaft glänzenden Nadeln. Das Calcium- und das Baryumsalz sind leicht löslich in Wasser und krystallisiren sehr schön; dagegen lassen sich die Schwermetallsalze krystallisirt nicht darstellen, da sie sich beim Erwärmen der Lösungen zersetzen.

0,1780 g reiner Säure lieferten 0,2149 AgBr = 0,0914 Br, entspr. 51,37 pC.; ber. für Dibrommesitylensäure 51,95.

Dibrommesitylsaures Calcium, $(C_6HBr_2(CH_3)_2COO)_2Ca$, 7 H₂O. — Dasselbe wird dargestellt durch Kochen der Säure mit Wasser und fein pulverisirtem Doppelspath; es krystallisirt sowohl in Nadeln, als in regelmässig ausgebildeten grossen quadratischen, sich rechtwinkelig durchkreuzenden Tafeln. Beide Krystallformen ergaben ein und denselben Wassergehalt und gingen durch Umkrystallisiren eine in die andere über.

1. a. 0,2096 g lufttrockenes Salz (*Tafelkrystalle*) verloren bei 180° 0,0336, entspr. 16,03 pC. H₂O.

b. 0,2194 g lufttrockenes Salz (*Nadeln*) verloren bei der gleichen Temperatur 0,0358, entspr. 16,31 pC. H₂O; ber. für 7 Mol. H₂O 16,15 pC.

2. 0,1760 g wasserfreies Salz gaben 0,0154 CaO, entspr. 6,25 pC. Ca, ber. 6,11.

3. 0,1825 g wasserfreies Calciumsalz lieferten beim Verbrennen mit Bleichromat 0,2219 CO₂ und 0,0426 H₂O, entspr. 33,15 pC. C und 2,53 pC. H; ber. für $(C_6H_7Br_2O_4)_2Ca$ 33,03 pC. C und 2,14 pC. H.

Baryumsalz, $(C_6HBr_2(CH_3)_2COO)_2Ba$, 3½ H₂O. — Dasselbe krystallisirt in derben Prismen, die sich in Wasser ziemlich leicht lösen.

1. 0,2000 g lufttrockenes Salz verloren bei 180° 0,0155, entspr. 7,75 pC. H₂O; ber. für 3½ Mol. 7,73.

2. 0,1845 g wasserfreies Salz lieferten 0,0583 BaSO₄, entspr. 18,53 pC. Ba; ber. 18,24.

Oxydationsproducte der Tribromderivate *) der isomeren Trimethylbenzole darzustellen ist mir weder mit Chromsäure in essigsaurer Lösung, noch bei Verwendung von Kaliumpermanganat gelungen; schwache Lösungen dieser Reagentien wirken gar nicht ein und concentrirtere haben eine vollständige Zerstörung der Verbindung zur Folge.

*) Vgl. Oxydation von Trichlertoluol (Schmelzp. 75°) zu Trichlorbenzoëssäure; diese Annalen **142**, 301.