

Wir werden versuchen, dieses Problem experimentell zu lösen.

Ebenso wollen wir die aus Brenztraubensäure und den Tolyldrazinen zu erhaltenden Säuren mit den von uns dargestellten Toluolazopropionsäuren vergleichen.

London, 2. December. Normal School of Science.

669. Arnold Reissert: Bemerkung.

(Eingegangen am 16. December.)

Die obige Abhandlung der HHrn. Japp und Klingemann veranlasst mich zu folgender Richtigstellung. Die genannten Autoren haben meine Notiz¹⁾ in dem Sinne verstanden, als ob ich die Existenz dreier isomerer α -Phenylhydrazidopropionsäuren annähme.

Ich bemerke dem gegenüber, dass mir eine solche Voraussetzung gänzlich fern gelegen hat. Ich habe lediglich constatirt, dass der indirecte Beweis, welchen ich für die symmetrische Constitution der Fischer-Jourdan'schen Säure früher erbracht hatte, durch die Entdeckung der Säure der HHrn. Japp und Klingemann hinfällig geworden war, da diese letztgenannte Säure in ihren Eigenschaften weder mit der von mir erhaltenen noch mit der Fischer-Jourdan'schen Substanz übereinstimmte. Trotzdem habe ich nicht daran gezweifelt, dass die nähere Untersuchung der Fischer-Jourdan'schen Säure ihre Identität mit einer der beiden andern Säuren ergeben werde, eine Voraussetzung, welche nunmehr eingetroffen ist.

670. M. Gottschalk: Einwirkung von Salpetersäure auf Pentamethylbenzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 24. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Oxydation des Pentamethylbenzols durch verdünnte Salpetersäure führt zu einer einzigen Monocarbonsäure und einem Gemenge mehrbasischer Säuren, die ich nicht von einander getrennt habe.

¹⁾ Diese Berichte XX, 3110.

Die Operation wurde in der Weise ausgeführt, dass 10 g Pentamethylbenzol in 30 g Benzol gelöst, mit 1000 g Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 und 5 Vol. Wasser) etwa 60 Stunden am Rückflusskühler gekocht wurden. Der Zusatz von Benzol geschieht, um den Kohlenwasserstoff, welcher sonst leicht im Kühler erstarrt, zurückzuwaschen. Nach dem Erkalten wurde die Benzolschicht abgehoben, mit Ammoncarbonatlösung ausgeschüttelt und aus dieser Lösung in der gewöhnlichen Weise, nach Reduction der Nitroverbindungen, die Monocarbonsäure im Wasserdampfstrom abdestillirt. Die so erhaltene Tetramethylbenzolcarbonsäure schmilzt constant bei 165°. Sie krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig vereinigten Nadeln. Ihr Baryumsalz $(C_{11}H_{13}O_2)_2Ba$ krystallisirt in Blättchen, bei langsamem Verdunsten aus Alkohol schied sich dasselbe in strahlig-warzenförmigen Krystallen mit zwei Molekülen Krystallwasser ab. Es ist sowohl in Wasser, wie in Weingeist leicht löslich. Die Analyse des bei 105° getrockneten Salzes ergab:

	Berechnet	Gefunden
Ba	28.48	28.30 pCt.

Für die Constitutionsbestimmung wurde das Baryumsalz der Säure mit Aetzkalk destillirt. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff war Prehnitol. Sein Dinitroderivat hatte den Schmelzpunkt 178°; das Dibromderivat den Schmelzpunkt 210°.

Es war also nur eine einzige einbasische Säure entstanden, nämlich diejenige von der Stellung $C_6H \cdot COOH \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3}$.

Bei der Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure war ausserdem ein Gemenge mehrbasischer Säuren entstanden, welches sich durch Krystallisation nicht genügend trennen liess.

Die Einwirkung von rauchender Salpetersäure führt beim Pentamethylbenzol zu ähnlichen Umsetzungen, wie sie bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Durol und Pentamethylbenzol beobachtet sind.¹⁾

Trägt man den Kohlenwasserstoff vorsichtig in kleinen Portionen in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure, die vollkommen schwefelsäurefrei sein muss, ein und giesst alsdann das Reactionsproduct in Wasser, so erhält man neben vielem gelblich weissem, halbflüssigen Harz schön ausgebildete lange Krystallnadeln. Dieselben zeigten, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 178°.

Die Elementaranalyse ergab: Kohlenstoff 53.48 pCt., Wasserstoff 5.37 pCt., für ein Dinitrotetramethylbenzol berechnen sich

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1209.

Kohlenstoff 53.57 pCt., Wasserstoff 5.36 pCt., während die Formel für Nitropentamethylbenzol verlangt:

Kohlenstoff 68.39 pCt., Wasserstoff 7.77 pCt.

Die Uebereinstimmung der Analyse mit der des Schmelzpunktes liess auf Dinitroprehnitol schliessen. Man musste also annehmen, dass analog der Reaction von Pentamethylbenzol mit concentrirter Schwefelsäure¹⁾ zunächst eine Spaltung in Prehnitol und Hexamethylbenzol vorangegangen war. Es war nun die Frage, was aus dem Hexamethylbenzol geworden sei.

Zur Entscheidung dieser Frage musste zunächst die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Hexamethylbenzol studirt werden. Es wurde daher dieser Kohlenwasserstoff genau in derselben Weise mit rauchender Salpetersäure behandelt, das Reactionsproduct bestand hier nur aus dem bereits oben erwähnten gelblich weissen, halbflüssigen Harz, aus dem sich weder durch Alkohol, noch durch Aether, Petroleumäther, Eisessig u. s. w. etwas Krystallisirbares isoliren liess.

Ich versuchte nun das Nitroderivat des Pentamethylbenzols in anderer Weise zu erhalten, nämlich durch Einwirkung von Nitroxydchlorür auf den Kohlenwasserstoff.

Da die Darstellung von Nitroxydchlorür, sowohl nach der Methode durch Ueberleiten von Chlor über salpetersaures Silber als auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salpetersaures Silber nur zu unreichenden Mengen führte, glaubte ich den Versuch in der Weise anstellen zu können: Der Kohlenwasserstoff wurde, mit salpetersaurem Silber gemischt, 24 Stunden lang der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt. Das Reactionsproduct wurde durch Waschen mit Wasser vom überschüssigen Brom befreit und mit Alkohol ausgezogen. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirten schöne lange Nadeln, die unkrystallisirt den constanten Schmelzpunkt 202° zeigten.

Die Elementar-Analyse ergab:

Kohlenstoff 40.99 pCt. Wasserstoff 4.24 pCt. Die Brombestimmung 54.68 pCt. Es lag also ein Dibromderivat eines Tetramethylbenzols vor.

Berechnet: Kohlenstoff 41.09 pCt. Wasserstoff 4.11 pCt. Brom 54.79 pCt.

Nach dem Schmelzpunkt würde auf Dibromdurol zu schliessen sein.

¹⁾ Diese Berichte XX, 901.