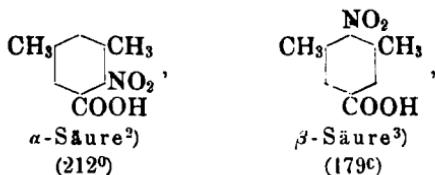


**4. Eug. Bamberger und Ed. Demuth: Ueber Nitrirung  
der Mesitylensäure.**

(Eingegangen am 28. December.)

»Wenn man trockne, pulverisirte Mesitylensäure allmählich und in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure einträgt«, so entstehen nach Hubert J. Schmitz<sup>1)</sup> zwei Mononitromesitylensäuren:

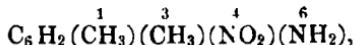


welche auf Grund der verschiedenen Wasserlöslichkeit ihrer Baryumsalze leicht getrennt werden können. Jacobsen<sup>2)</sup> hat die Versuche von Schmitz wiederholt und — von geringfügigen Schmelzpunkts-correcturen abgesehen — seine Resultate bestätigt.

Auch wir haben zum Zweck der Darstellung<sup>4)</sup> obiger » $\alpha$ -Säure« Mesitylensäure nach Schmitz nitrirt, erhielten aber, als wir seinen Anweisungen folgten, eine Substanz, welche sich — obwohl im Schmelzpunkt (212.5—213°) mit der erwarteten Säure nahezu übereinstimmend — bei der Analyse als Dinitromesitylensäure zu erkennen gab. Ihre Structur offenbarte sich bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure; man erhielt nämlich, selbst wenn die Temperatur dauernd auf 0° gehalten wurde, keine Amidosäure, sondern 1.3-Dimethyl-4.6-diamidobenzol,



identisch mit der durch Reduction des Nitroxylidins,



(Schmp. 123°), erhältlichen Base.

Die Stellung der Amidogruppen im Reductionsproduct beweist, dass die beiden Nitroradikale in unserer Dinitromesitylensäure die

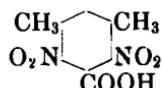
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 193, 162.

<sup>2)</sup> Siehe Jacobsen, diese Berichte 11, 2055 [1878]; Schmitz 210—212°.

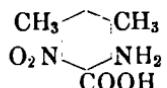
<sup>3)</sup> Jacobsen, ibid. 2054; Geibel, Dissertation 1868; Schmitz 174—176°. Näheres über den Schmelzpunkt siehe bei Schmitz und bei Jacobsen.

<sup>4)</sup> Wir benötigten die » $\alpha$ -Säure gelegentlich einer später zu veröffentlichten Untersuchung über Orthoamidobenzaldoxime.

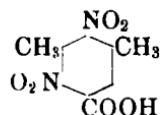
Orthostellung zum Carboxyl einnehmen, der Säure also die Structurformel



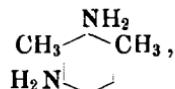
zuzuweisen ist. Schwefelammonium reducirt sie zu einer Nitroamido-mesitylensäure von der Constitution



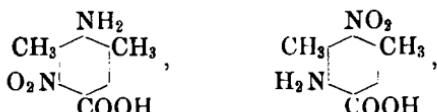
Neben der Dinitromesitylensäure vom Schmp. 212.5—213° ( $\alpha$ ), fanden wir in geringerer Menge eine Isomere ( $\beta$ ), welcher nur die Formel



zukommen kann, denn es sind überhaupt nur zwei Dinitroderivate der Mesitylensäure möglich. Zinn und Salzsäure reduciren sie zum Xylylendiamin,



Schwefelammonium, wie es scheint, zu einem Gemisch der beiden Nitroamidomesitylensäuren,



von welchen wir indess nur die eine rein dargestellt haben.

Die von uns bei der Wiederholung der Schmitz'schen Versuche gemachten Erfahrungen zeigen, dass die an den Anfang der heutigen Mittheilung gesetzte Nitrirungsvorschrift von Schmitz nicht hinreichend präcis abgefasst ist, als dass man mit Sicherheit auf die von ihm und auch von Jacobsen erhaltenen beiden Mononitromesitylensäuren rechnen könnte. Wir haben daher Hrn. Padova veranlasst, die zur Darstellung derselben erforderlichen Mengen, sowie Temperatur und Zeitverhältnisse zu ermitteln.

#### $\alpha$ - und $\beta$ -Nitromesitylensäure.

5 g feingepulverte Mesitylensäure wurden innerhalb 15 Minuten in 14.2 g gelbe, rauchende Salpetersäure ( $D = 1.525$ ) eingetragen, deren Temperatur durch Eiskühlung dauernd auf 15° gehalten wurde.

Nachdem etwa  $\frac{2}{3}$  hinzugefügt waren, schieden sich weisse Krystalle aus, welche die Flüssigkeit nach beendeter Operation als dicker Brei erfüllten. Man goss darauf sogleich unter Umrühren in 250 ccm gekühltes Wasser und filtrirte das Gemisch der beiden Nitrosäuren (5.5 g) ab.

Die weitere Verarbeitung entsprach den Anweisungen von Schmitz.

Die aus der  $\alpha$ -Nitrosäure (Schmp. 211°) durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure zu erhaltende, ebenfalls schon bekannte  $\alpha$ -Amido-mesitylensäure.

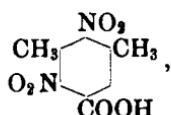
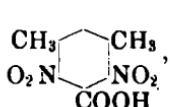


schmilzt bei 191° (corr.); Schmitz gibt 186—187°, Jacobsen 190° an. Ihre alkoholische Lösung zeigt im directen Sonnenlicht eine prächtige, blauviolette Fluorescenz; Anthranilsäure<sup>1)</sup> verhält sich ebenso.

#### Dinitromesitylensäuren.

Dinitromesitylensäuren sind in reinem Zustande noch nicht bekannt. Konowalow<sup>2)</sup> erwähnt, dass er durch Oxydation der zwei Dinitroxylnitromethane,  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ , mit Kaliumpermanganat zwei Dinitromesitylensäuren von den Schmelzpunkten 209—211° bzw. »ungefähr 204°« erhalten, aber nicht vollkommen rein darstellen konnte.

Wir erhielten die in der Ueberschrift bezeichneten Substanzen, als wir — in der Absicht, die Schmitz'schen Mononitrosäuren darzustellen — 10 g feingepulverte, bei 100° getrocknete Mesitylensäure innerhalb zwei Stunden portionenweise in 35 ccm rauchende Salpetersäure ( $D = 1.525$ ) ohne Kühlung eintrugen und die bei 15° liegende Anfangstemperatur allmählich von selbst auf 40—50° steigen liessen. Die am Schluss von derben, weissen Krystallen durchsetzte Flüssigkeit wurde ohne vorherige Filtration in Eiswasser gegossen und der dabei ausfallende Niederschlag durch Kochen mit aufgeschlämmtem Baryumcarbonat in Lösung gebracht. Die durch fractionirtes Ein dampfen erzielten Krystallanschüsse bestanden aus den Baryumsalzen zweier Dinitromesitylensäuren,



<sup>1)</sup> Pawlewski, diese Berichte 31, 1693 [1898].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2203 [1896].

von welchen die erstere als  $\alpha$ -, die zweite als  $\beta$ -Säure bezeichnet werden soll. Nachdem die Baryumsalzlösung etwas eingeengt war, schieden sich 1.8 g schwach gelbliche, warzige Krystalle ab, ganz überwiegend aus dem  $\beta$ -Salz bestehend. Die folgenden Fractionen erwiesen sich fast durchgängig als Salz der  $\alpha$ -Säure, von welcher insgesamt 10.8 g erhalten wurden.



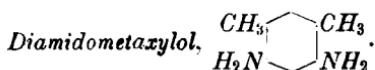
aus dem Baryumsalz mittels Salzsäure dargestellt, bildet feine, farblose, glasglänzende Prismen, welche bei  $212.5 - 213^\circ$  (corr  $215.5 - 216^\circ$ ) schmelzen, aber schon einige Grade vorher zu sintern beginnen.

Löslichkeit: Aether: leicht. — Alkohol: kalt leicht, heiss spielend. — Wasser: kochend ziemlich schwer, kalt sehr schwer. — Chloroform: auch warm ziemlich schwierig. — Xylool: kochend ziemlich leicht, kalt schwer.

0.2 g Sbst.: 0.3303 g CO<sub>2</sub>, 0.0626 g H<sub>2</sub>O. — 0.966 g Sbst.: 10.5 ccm N (22°, 726 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 45.00, H 3.33, N 11.66.  
Gef. » 45.04, » 3.47, » 11.72.

#### *Reduction mit Zinn und Salzsäure.*



5 g Dinitromesitylensäure wurden bei 0° (oder auch bei gewöhnlicher Temperatur) bis zur völligen Auflösung mit 26 g concentrirter Salzsäure und 13 g Zinngranalien verrieben. Die mit Wasser stark verdünnte und mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung hinterlässt, auf dem Wasserbad eingedampft, einen krystallinischen, 4 g betragenden Trockenrückstand, welcher sich leicht in Wasser auflöst und aus salzaurem Diamidoxylool besteht.

Durch Zersetzung mit Sodalösung erhält man daraus — theils direct als Fällung, theils durch Ausäthern — die berechnete Menge der in der Ueberschrift genannten Base in fast reinem Zustand (Schmp. 103.5—104.5°). Einmal aus Ligroin kryallisiert, stellt sie zoll-lange, glasglänzende, platte Nadeln vom constanten Schmp. 104.5—105° (105—105.5° corr.) dar.

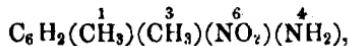
Löslichkeit: Wasser: leicht. Durch Kochsalz fällbar. — Aether, Aethyl-, Methyl-Alkohol: leicht. — Benzol: kalt ziemlich leicht, heiss sehr leicht. — Ligroin: kalt sehr schwer, heiss ziemlich leicht.

0.1392 g Sbst.: 0.3430 g CO<sub>2</sub>, 0.1052 g H<sub>2</sub>O. — 0.1388 g Sbst.: 27 ccm N (25.5°, 727.5 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.59, H 8.82, N 20.59.  
Gef. » 70.76, » 8.84, » 20.62.

Eisenchlorid ruft in der verdünnten, wässrigen Lösung eine orangegelbe, bei Zusatz von Mineralsäuren verblassende Farbe hervor; beim Kochen wird die Flüssigkeit dunkelrot und allmählich in Folge von Flockenabscheidung trüb. — Die salzaure Lösung der Base wird auf Zusatz von Nitrit, je nach der Concentration orangegelb oder orangerot und kuppelt alsdann mit  $\alpha$ -Naphtholat tiefrot.

Ein nach Greving<sup>1)</sup> vergleichshalber aus Nitroxylidin,



mit Zinn und Salzsäure dargestelltes Präparat von Xylylendiamin erwies sich mit unserm Reductionsproduct in jeder Beziehung identisch.

Das Dibenzoylderivat, leicht nach Schotten-Baumann herstellbar, bildet, aus erkaltetem Xylol anschliessend, farblose Nadelchen vom Schmp. 258—259° (corr.).

#### *Reduction mit Schwefelammonium.*



Durch eine auf kochendem Wasserbad befindliche Lösung von 8 g Dinitromesitylensäure in 50 ccm concentrirtem, wässrigem Ammoniak wurde zwei Stunden lang Schwefelwasserstoff hindurch geleitet. Der Abdampfrückstand der zur Zerstörung des Schwefelammoniums zur Trockne gebrachten Flüssigkeit wurde in alkalisiertem Wasser aufgenommen, vom Schwefel filtrirt, eingeengt und mit Salzsäure angesäuert; die Nitroamidosäure fiel dann als krystallinischer, gelber Brei aus.

Sie scheidet sich aus erkaltetem Wasser oder Xylol in langen, glänzenden, schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 190° ab; beim freiwilligen Verdunsten alkoholischer Lösungen bilden sich prachtvolle, glasglänzende, dicke Krystallplatten von sechseckigem Querschnitt (bis 0.25 g schwer).

Löslichkeit: Alkohol: leicht. — Wasser: kochend ziemlich schwer, kalt sehr schwer. — Xylol: kochend mässig leicht, kalt sehr schwer. — Aether: ziemlich leicht. — Verdünnte Aetzlauge, Soda, Ammoniak: leicht.

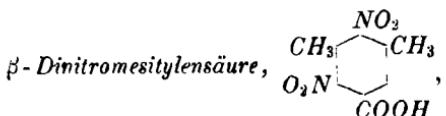
Mineralsäuren scheiden die Substanz aus ihrer orangegelben, alkalischen Lösung als dicken Krystallbrei aus; Essigsäure fällt sie nur unvollkommen. Heisse, verdünnte Salzsäure nimmt reichlichere Mengen auf als reines Wasser, beim Abkühlen aber krystallisiert der grösste Theil wieder aus. Die Nitroamidooverbindung ist also ziemlich stark sauer und sehr schwach basisch.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2426 [1884].

0.1588 g Sbst.: 0.2998 g CO<sub>2</sub>, 0.0720 g H<sub>2</sub>O. — 0.1124 g Sbst : 15.39 ccm N (25.5°, 727.5 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 51.43, H 4.76, N 13.33.  
Gef. » 51.43, » 5.03, » 13.69.

Die angesäuerte Lösung wird durch Nitrit entfärbt und kuppielt alsdann mit alkalischem α-Naphthol tiefroth. Beim Kochen der Diazolösung tritt starke Trübung und intensiver aromatischer Geruch auf; die erkalte Flüssigkeit färbt sich auf Zusatz von Ferrichlorid violet.



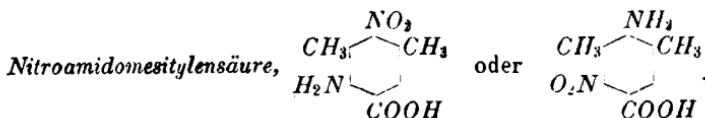
fiel auf Zusatz von Salzsäure zur kochenden Lösung des Baryumsalzes (s. oben) als weißer, glänzend krystallinischer Niederschlag aus (1.1 g vom Schmp. 208°) und wurde durch Krystallisation aus siedendem Wasser und dann aus einem Gemisch von Alkohol und Xylol gereinigt.

Feine, warzenförmig gruppierte Nadelchen (aus erkaltem Xylol oder Wasser). Schmp. 207.5—208° (corr. 210.5—211°).

Löslichkeit: Wasser: kalt äußerst schwer, heiß schwer. — Alkohol: leicht. — Xylol: heiß leicht, kalt schwer. — Ligroin: sehr schwer.

0.1396 g Sbst.: 0.0146 g H<sub>2</sub>O, 0.2305 g CO<sub>2</sub>. — 0.1381 g Sbst.: 15 ccm N (16°, 712 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 45.00, H 3.38, N 11.66.  
Gef. » 45.03, » 3.54, » 11.85.



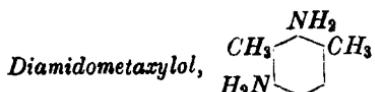
Die Reduction der β-Dinitromesitylensäure (1.1 g) wurde mittels wässrigem Schwefelammonium ausgeführt — ganz in der oben bei der α-Säure angegebenen Weise. Beim Ansäuern fiel ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus (0.85 g), welcher in wenig Alkohol gelöst und dann mit Xylol versetzt wurde. Als der Alkohol bis zu beginnender Krystallausscheidung weggekocht wurde, schieden sich beim Abkühlen gelbe, schimmernde Blättchen ab, deren bei 270° liegender Schmelzpunkt durch nochmaliges Lösen der Krystalle in wenig Alkohol und Zusatz von Ligroin sich auf 277.5° erhöhte, um nun constant zu bleiben. Einige Grade vor dem unter Zersetzung stattfindenden Schmelzprocess tritt Bräunung und Sintern ein. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, schwer in Xylol und Ligroin, kaum in

kaltem Wasser. Mineralsäuren fällen sie vollständig, Essigsäure nur unvollständig aus ihrer ätzalkalischen Lösung.

0.959 g Sbst.: 11.8 ccm N (16.5°, 706 mm).

$C_9H_{10}N_2O_4$ . Ber. N 13.33. Gef. N 13.25.

In der Alkohol-Xylol-Mutterlauge der eben beschriebenen Nitroamidomesitylensäure findet sich, neben weiteren Mengen der Letzteren, ein zweiter, leichter löslicher Körper vor, in welchem vermutlich die zweitmögliche der aus  $\beta$ -Dinitromesitylensäure zu gewärtigenden Nitroamidomesitylensäuren vorliegt. Dass der von uns beobachtete Schmp. von 175° der reinen Substanz eigen ist, können wir nicht behaupten, da es zur Entscheidung dieser Frage an Material fehlte.



Durch Reduction der  $\beta$ -Dinitromesitylensäure (1.1 g) mit concentrirter Salzsäure (5.5 ccm) und Zinngranälien bei einer bis 50° ansteigenden Temperatur erhält man die in der Ueberschrift bezeichnete, von uns nur flüchtig untersuchte Base. Wir haben das Rohproduct direct mit Benzoylchlorid und Natronlauge in das Dibenzoylderivat übergeführt und dasselbe durch Lösen in ganz wenig Alkohol und Zusatz von Xylol (oder Ligroin oder Aether) bis zur beginnenden Krystallisation gereinigt; zur Schmelzpunktskontrolle wurde es schliesslich noch aus reinem Alkohol, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisiert. Weisse, glänzende Nadelchen vom Schmp. 226.5—227.5° (corr.).

Zürich. Analyt.-chem. Labor. des eidgenöss. Polytechnicums.

### 5. Martin Rohmer: Scheidung des Arsens.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 9. Januar.)

Seitdem Emil Fischer<sup>1)</sup> die auf der Flüchtigkeit des Arsenchlorurs beruhende Methode zur Trennung des Arsens von den anderen Elementen angegeben hat und die Modificationen derselben<sup>2)</sup> die Ausführung der Destillation in kürzerer Zeit ermöglichen, sind von verschiedenen Chemikern Versuche angestellt worden, für die Reduction der Arsensäure flüchtige Agentien anzuwenden und so die Zugabe der grossen Eisenoxydulsalz zu ver-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 208, 182.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2245 [1884], 18, 1112 [1885].