

Ueberführung in Tribromanilin identifizirt. Die gleiche Umlagerung des Benzophenonoxims bewirken auch die beiden anderen, zuvor genannten Säurechloride. Eine Stickstoffbestimmung des mittelst Naphthalinsulfochlorid erhaltenen Benzanilides ergab:

Berechnet	Gefunden
N 7.11	7.23 pCt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

570. Hermann Wege: Zur Kenntniss der Desoxybenzoine.
(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vorversuche, welche vor einiger Zeit im biesigen Laboratorium angestellt wurden, schienen anzudeuten, dass sich die von den Xylolen ableitenden Desoxybenzoine nicht oder doch weniger leicht alkyliren lassen, als das Dexoxybenzoïn und seine bisher untersuchten Analogen; ja es schien anfangs, als ob die Derivate der drei isomeren Xyole sich verschieden verhalten, indem eines der drei Desoxybenzoine der Alkylierung hartnäckig widerstand. Hr. Prof. V. Meyer übertrug mir deshalb die Aufgabe, diese Frage aufzuklären. Meine Versuche zeigten, dass die beobachtete Abnormität ihre Ursache in der schwierigeren Reindarstellbarkeit der genannten Desoxybenzoine hat. Bereitet man sich dieselben völlig rein, was allerdings bei der geringen Krystallisationstendenz Mühe und vor allem ruhiges Abwarten erfordert, so findet man, dass dieselben sich bei vorsichtigem Arbeiten ganz glatt in Alkylderivate überführen lassen.

Dargestellt werden die drei Ketone aus reinem Phenylsuccinsäurechlorid und den betreffenden Xylolen nach der bekannten Friedel-Crafts'schen Synthese.

Das Benzyl-*o*-Xylylketon, $C_6H_5—CH_2—CO—C_6H_3(CH_3)_2$, bildet schöne, gelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 95° . Es siedet unzersetzt zwischen $210—220^{\circ}$ unter einem Druck von 25 mm und ist in Alkohol, leichter in Aether und Ligroïn löslich. Bei der Analyse gaben 0.2346 g Substanz 0.7354 g Kohlensäure und 0.1538 g Wasser.

Ber. für $C_{16}H_{16}O$	Gefunden
C 85.71	85.49 pCt.
H 7.14	7.28 »

Sein Oxim krystallisiert aus Ligroïn in farblosen, glänzenden Nadeln.

Bei der Einwirkung von Benzylchlorid (1 bis $1\frac{1}{2}$ Molekül) auf Benzyl-*o*-Xylylketon erhält man bei Gegenwart von Natriumalkoholat nach halbstündigem Kochen auf dem Wasserbade das benzylirte Product als ein Oel, das bei niederer Temperatur sehr allmählich fest wird, so dass es umkristallisiert werden kann. Es scheidet sich aus Ligroin in Form von glänzenden Nadeln ab, die den Schmelzpunkt 75° zeigen. Analysirt ergaben sich folgende Zahlen:

0.1267 g Substanz lieferten 0.4068 g Kohlensäure und 0.0854 g Wasser.

Ber. für C ₈ H ₅ —CH	$\begin{array}{c} \text{CH}_2—\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CO}—\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	Gefunden
C	87.898	87.57 pCt.
H	7.006	7.48 »

Das entsprechende Isobutylbenzyl-*o*-xylylketon,



bildet farblose bis schwach gelblich gefärbte Krystalle vom Schmelzpunkt 91.5° C.

Das Benzyl-*m*-xylylketon stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein dickes, gelbes Oel dar, das in der Kälte bei monatelangem Stehen mikroskopische Krystalle ausscheidet, die in erheblicher Menge zu isoliren mir bisher nicht möglich war. Es ist leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol und siedet bei 22 mm Druck zwischen 206 und 208°. Die Analyse ergab:

0.1113 g Keton gaben 0.0752 g Wasser und 0.3499 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
C	85.71	85.74 pCt.
H	7.14	7.51 »

Ein in der oben beschriebenen Weise dargestelltes benzylirtes Benzyl-*m*-xylylketon, C₆H₅—CH(C₆H₅—CH₂)—CO—C₆H₃(CH₃)₂, hat dasselbe Aussehen und zeigt dasselbe Verhalten wie das *m*-Keton. Es siedet unzersetzt bei 365—375°. Seine Analyse ergab:

0.3854 g Substanz gaben 1.2402 g Kohlensäure und 0.2413 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	87.898	87.76 pCt.
H	7.006	6.96 »

Gleichfalls ein gelbes sirupöses Oel ist das Benzyl-*p*-xylylketon, C₆H₅—CH₂—CO—C₆H₃(CH₃)₂ *p*-, das selbst bei einer Temperatur von -12° bisher nicht zum Erstarren zu bringen war. Da es indessen bei sehr langem Stehen Ansätze zur Krystallisation zeigt, habe ich es an einem kühlen Ort aufgestellt und hoffe es mit der Zeit noch zur Krystallisation zu bringen. Sein Siedepunkt liegt bei 26 mm Druck zwischen 220 und 230°. Analysirt resultiren folgende Zahlen:

0.1426 g Substanz gaben 0.4471 g Kohlensäure und 0.0929 g Wasser.

Ber. für C ₁₆ H ₁₆ O		Gefunden
C	85.71	85.51 pCt.
H	7.14	7.31 »

Das Oxim des *p*-Ketons ist fest und schmilzt bei 99°.

0.2674 g Oxim gaben bei 15° und 768 mm Barom. 13.05 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für C ₁₆ H ₁₇ NO		Gefunden
N	5.86	5.78 pCt.

Gleichfalls einen krystallinen Körper von gelbrother Farbe erhielt ich bei der Behandlung des *p*-Ketons mit Phenylhydrazin, also das

Hydrazon: C₆H₅—CH₂—C(=N—NH·C₆H₅)₂—C₆H₃(CH₃)₂ *p*-, welches bei 96° schmilzt.

Stickstoffbestimmung:

Berechnet		Gefunden
N	8.92	9.07 pCt.

Wie zu erwarten war, lässt sich auch hier die Benzylirung durchführen. Bei der Rectificirung erhielt ich das Product als schweres gelbes Oel, zwischen 370 und 380° übergehend, das nach dem Erkalten zu farblosen kleinen Krystallen vom Schmelzpunkte 60.5° erstarrte.

0.1267 g dieses Körpers gaben 0.4068 g Kohlendioxyd und 0.0854 g Wasser.

Berechnet		Gefunden
C	87.898	87.57 pCt.
H	7.006	7.498 »

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

571. Emil Feith: Ueber Abkömmlinge des Mesitylens.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das aus Acetylchlorid und Mesitylen leicht gewinnbare Acetomesitylen habe ich zum Ausgangspunkt für die Darstellung einiger Mesitylenderivate gewählt. Ueber denselben Gegenstand liegen bereits Mittheilungen von Claus¹⁾ und von Dittrich und V. Meyer²⁾ vor. Im Folgenden berichte ich kurz über die Resultate meiner Versuche, soweit sie die genannten Publicationen ergänzen.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 41, 504.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 188; vgl. ferner Dittrich und V. Meyer, Ann. Chem. Pharm. 266, 29.