

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.

Die durch Oxydation des Acetomesitylens mit Kaliumpermanganat gewinnbare Mesitylglyoxylsäure, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, wurde noch durch die Untersuchung des Baryum- und Zinksalzes und des Methylesters näher charakterisiert. In dem Baryumsalz fand Claus einen Wassergehalt von $2\frac{1}{2}$ Mol. an; bei meinen Versuchen enthielt dasselbe lufttrocken 3 Mol. Wasser, verlor davon zwei über Schwefelsäure, das dritte bei 100° .

Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$		Gefunden
2 H_2O	6.28 pCt.	Verlust im Exsicc. 6.45 pCt.
3 H_2O	9.42 »	» bei 100° 9.15 »

Die Baryumbestimmung im wasserfreien Salz ergab:

Berechnet	Gefunden
Ba 26.41	26.34 pCt.

Das Zinksalz, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Zn} + 4\text{H}_2\text{O}$, bildet glänzende Blättchen, verliert 3 Mol. Wasser im Exsiccator, das vierte bei 100° .

Berechnet	Gefunden
3 H_2O 10.40 pCt.	Verlust im Exsicc. 10.06 pCt.
4 H_2O 13.87 »	» bei 100° 14.00 »

Am wasserfreien Salz wurde die Zinkbestimmung ausgeführt.

Berechnet	Gefunden
Zn 14.55	14.47 pCt.

Der Methylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3(\text{CH}_3)$, ist flüssig und siedet unter 100 mm Druck bei etwa 170° .

Berechnet	Gefunden
C 69.87	69.23 pCt.
H 6.81	6.74 »

Zersetzung der Mesitylglyoxylsäure durch Erhitzen.

Analog der Phenylglyoxylsäure¹⁾ zersetzt sich auch die Mesitylglyoxylsäure beim Erhitzen theilweise in Kohlenoxyd und Trimethylbenzoësäure, theilweise in Kohlensäure und Trimethylbenzaldehyd. Der Versuch wurde mit Portionen von etwa 10 g im Kohlensäure-Strom ausgeführt; bald nachdem die Säure geschmolzen war, stellte sich eine stürmische Gasentwicklung ein; ich hielt dieselbe unter vorsichtiger Wärmezufuhr im Gange; erst als sie aufhörte, wurde der Inhalt des Siedekölbchens mit stärkerer Flamme abdestillirt. Man erhält ein farbloses Destillat, das zu einer öldurchtränkten Krystallmasse erstarrt und ein Gemisch von Trimethylbenzaldehyd und Trimethylbenzoësäure darstellt; durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Soda lassen sich die beiden Bestandtheile leicht von einander trennen.

¹⁾ Claisen: Diese Berichte X, 1666.

Die Trimethylbenzoësäure $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ist von Claus¹⁾ durch Oxydation der Mesitylglyoxylsäure erhalten. Seiner Beschreibung füge ich einige Angaben über ihren Methylester zu; derselbe krystallisiert in hübschen Blättchen, schmilzt bei $139-140^\circ$ und ist in Alkohol und Aether leicht löslich:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3$	Gefunden
C 74.13	74.06 pCt.
H 7.88	8.10 »

Den Trimethylbenzaldehyd, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CHO}$, erhält man aus der mit Soda geschüttelten ätherischen Lösung nach dem Verjagen des Aethers als bittermandelartig riechendes Öl, welches unzersetzt zwischen 235 und 240° unter gewöhnlichem Druck destilliert.

Berechnet	Gefunden
C 81.06	80.78 pCt.
H 8.13	2.27 »

Die Substanz zeigt einige der gewöhnlichen Aldehydreactionen nicht oder wenigstens nur in unbestimmter Weise; so bleibt fuchsin-schweißige Säure, mit ihrer alkoholischen Lösung zusammengebracht, farblos und nimmt erst nach längerer Zeit eine blassrote Färbung an; beim Zusammenbringen mit Natriumbisulfidlösung tritt keine Reaction ein, erst nach tagelangem Stehen schien eine Krystallbildung zu beginnen. Ihre Aldehyd-Natur kann gleichwohl nicht angezweifelt werden, da sie an der Luft allmählich durch Oxydation zu Trimethylbenzoësäure krystallinisch wird und ohne Schwierigkeit in ein Oxim und ein Hydrazon übergeführt werden kann.

Das Oxim, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}:\text{N} \cdot \text{OH}$, — auf übliche Weise in wässriger-alkoholischer Lösung mit alkalischem Hydroxylamin dargestellt — bildet kleine, verästelte Nadeln, schmilzt bei 127° und ist in Alkohol und Aether leicht löslich; es löst sich sehr leicht in Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Säuren ausgefällt.

Berechnet	Gefunden
N 8.61	8.50 pCt.

Das Hydrazon, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, bildet sich beim Zusammenbringen des Aldehyds mit Phenylhydrazin unter bedeutender Wärmeentwicklung; zwecks vollständiger Ueberführung wurde ein kleiner Ueberschuss von Phenylhydrazin angewendet, und die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt. Das Hydrazon schiesst aus verdünntem Alkohol in schönen, farblosen, glänzenden Krystallchen an, die aber an der Luft sehr veränderlich sind und bald zu einer weichen, harzigen Masse zerfließen. Es ist mir daher nicht möglich, einen genauen Schmelzpunkt anzugeben.

Berechnet	Gefunden
N 11.80	12.10 pCt.

1) a. a. O., 506.

Mesitylglykolsäure oder Trimethylmandelsäure,
 $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Die Reduction der Mesitylglyoxylsäure zu Mesitylglykolsäure gelingt leicht und fast quantitativ unter folgenden Bedingungen: 1 g der Säure wird mit 20 g Wasser übergossen und durch Zusatz von Alkali bis zur schwach alkalischen Reaction in Lösung gebracht; zu dieser Lösung fügt man das Dreifache der theoretischen Menge 2½procen-tiges Natriumamalgam in kleinen Portionen unter häufigem Umschütteln und gelindem Erwärmen. Nach Beendigung der Gasentwickelung wird aus der vom Quecksilber abgegossenen Lösung durch Salzsäure die Mesitylglykolsäure als dicker weisser Niederschlag gefällt, welcher mit Aether ausgeschüttelt wird. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt die Säure als strahlig krystallinische Masse zurück; durch Krystallisation aus Wasser erhält man sie in prächtig ausgebildeten, grossen wasserhellenen Tafeln. Sie schmilzt bei 147°, ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
C	68.01	67.64 pCt.
H	7.01	7.35 »

Das Silbersalz, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Ag}$, stellt einen amorphen, käsigen Niederschlag dar.

	Berechnet	Gefunden
Ag	35.88	35.54 pCt.

Der Methylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3 \cdot \text{CH}_3$, — durch Erwärmen des Silbersalzes mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung dargestellt — wurde zuerst als bräunlicher Syrup erhalten, der im Vacuum über Schwefelsäure allmählich fest wurde; aus Ligroin schoss er nun in farblosen warzenförmigen Krystallaggregaten an; er schmilzt bei 92°.

	Berechnet	Gefunden
C	69.20	68.69 pCt.
H	7.71	7.78 »

Das Chloralid, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}(\text{O}) \text{CH}(\text{O}) \text{CH} \cdot \text{CCl}_3$, wurde durch

zweitägiges Erwärmen der Säure mit etwas mehr als der äquivalenten Menge wasserfreien Chlorals auf 120—130° bereitet. Der dickflüssige Rohrinhalt wurde beim Waschen mit Wasser fest; aus Ligroin resultirten hübsch ausgebildete Tafeln vom Schmelzpunkt 125°, die in Benzol, Chloroform, Aether leicht, in Alkohol weniger leicht löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
Cl	32.91	32.68 pCt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.