

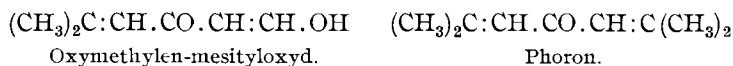
5. 10 g Huminsäure aus Rohrzucker¹⁶⁾. Maleinsäure 1.04 (0.96) g; Oxalsäure 1.22 (2.10) g; Rückstand C 4.8 (4.9) g getrocknet, 2.65 (2.86) g gegläht.
 6. 10 g Huminsäure aus Traubenzucker¹⁷⁾ Maleinsäure 1.11 (1.09) g; Oxalsäure 1.23 (1.26) g; Rückstand C 6.0 (4.2) g getrocknet, 3.4 (2.38) g gegläht.
 7. 10 g Huminsäure aus Sphagnum-Torf Maleinsäure 0.95 (0.92) g; Oxalsäure 2.44 (1.97) g; Rückstand C 5.08 (6.1) g getrocknet, 2.64 (2.79) g gegläht.
- Die Huminsäure wurde aus Sphagnum-Torf, der dem „Rostmoos“ bei Berchtesgaden entstammt und aus etwa 1 m Tiefe entnommen war, nach Auslesen der Pflanzenteile in üblicher Weise dargestellt.
8. 10 g Acidum huminicum (Merck) .. Maleinsäure 0.86 (0.84) g; Oxalsäure 1.26 (1.30) g; Rückstand C 4.97 (4.0) g getrocknet, 2.31 (1.94) g gegläht.
 9. 10 g Hydrochinon-Huminsäure¹⁸⁾ ... Maleinsäure 1.08 (0.91) g; Oxalsäure 2.42 (2.57) g; Rückstand C 3.0 (3.8) g getrocknet, 1.6 (2.2) g gegläht.
 10. 10 g Pyrogallol-Huminsäure¹⁹⁾ Maleinsäure 0.73 (0.76) g; Oxalsäure 2.18 (2.03) g; Rückstand C 4.91 (5.23) g getrocknet, 2.32 (2.76) g gegläht.

296. H. Pauly und Lothar Strassberger: Notiz über Oxymethylen-mesityloxyd.

[Aus d. Privatlaborat. von H. Pauly in Würzburg.]

(Eingegangen am 23. Juni 1927.)

Das Oxymethylen-mesityloxyd ist im Schrifttum schon zweimal erwähnt worden¹⁾, ohne daß seine Eigenschaften näher beschrieben worden wären. Als α, β -ungesättigtes Enol-Keton erregt es aber ein gewisses Interesse wegen seiner konstitutionellen Ähnlichkeit mit dem Phoron, das gleichfalls gekreuzte Doppelbindungen enthält:



Es müßte gleich diesem eine erhebliche Exaltation zeigen. Da im Gegensatz zu der Angabe von Couturier²⁾ der Körper leicht rein darzustellen ist und sich so einige Tage unverändert hält, haben wir ein Muster Hrn. Geh. Rat v. Auwers in Marburg eingesandt mit der Bitte, die Refraktion zu bestimmen. Seine uns freundlichst zur Verfügung gestellten Ergebnisse, für die wir ihm bestens danken, zeigen, daß das Oxymethylen-mesityloxyd eine auffallend starke Exaltation aufweist, die, verglichen mit der des Phorons, erkennen läßt, daß das Enol-Hydroxyl bei deren Steigerung stark beteiligt ist. Während

¹⁶⁾ W. Eller und H. Saenger, A. **431**, 145 [1923].

¹⁷⁾ W. Eller und H. Saenger, A. **431**, 147 [1923].

¹⁸⁾ W. Eller und K. Koch, B. **53**, 1473 [1920]; W. Eller und A. Schöppach, Brennstoff-Chem. **7**, 19 [1926].

¹⁹⁾ W. Eller und K. Wenzel, A. **431**, 150 [1923].

¹⁾ Couturier, Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 706 [1910]; Benary, B. **60**, 917 [1927]. ²⁾ l. c.

Phoron eine Exaltation von 91% hat³⁾, liegt die der Oxymethylen-Verbindung 151% über dem berechneten Wert. Benary, Meyer und Charisius⁴⁾ haben durch Brom-Titration nachgewiesen, daß Oxymethylen-ketone zu 100% Enole sind. Die erwähnte Refraktions-Bestimmung ergänzt diese Feststellung von einer anderen Seite her.

Beschreibung der Versuche.

Oxymethylen-mesityloxyd.

Zu 16 g drahtförmigem, mit Äther gerade überdecktem Natrium wurde durch einen Kühler tropfenweise eine Mischung von 40 g Mesityloxyd und 60 g Ameisensäure-ester gegeben. Wasser-Kühlung. Nach 2 Stdn. war alles eingetragen, und die sich durch lebhaftes Sieden des Äthers kundgebende Reaktion beendet. Nach 24 Stdn. wurde die entstandene Natrium-Verbindung abgesaugt, mit Äther gewaschen und scharf abgepreßt. Zwecks Gewinnung des freien Enols wurde das gelbliche, hygroskopische Natriumsalz in Eiswasser gelöst, mit Äther überschichtet und durch die erforderliche Menge eiskalter verd. Schwefelsäure zerlegt. Die ätherische Lösung trocknete man mit wasser-freiem Natriumsulfat. Sie hinterließ beim Abdestillieren ein Öl, das unter 4.5 mm Druck bei 55–56° siedete, unter 0 mm bei 38° (Dr. Mauß). Die Ausbeute betrug 61% der Theorie.

Oxymethylen-mesityloxyd bildet eine grünlichgelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeit von süßlichem, acetessigester-artigem Geruche. Es färbt sich mit Eisensalzen braunrot.

0.2105 g Subst.: 0.5139 g CO₂, 0.1494 g H₂O.

C₇H₁₀O₂. Ber. C 66.66, H 7.93. Gef. C 66.59, H 7.96.

Mol.-Refraktion (Dr. Mauß-Marburg): $d_4^{23.5} = 1.0034$. — $n_D = 1.50765$, $n_D = 1.51574$, $n_D = 1.53790$ bei 23.5°.

	M _α	M _D	M _β —M _α
Ber. für C ₇ H ₁₀ O'O'' ₂ (126.08).	34.90	35.13	0.74
Gef.	37.44	37.94	1.86
EM	+2.54	+2.81	+1.12
EΣ	+2.01	+2.23	+151%.

Das Kupfersalz ist schon von Couturier erwähnt worden. Es bildet tief-olivgrüne schiefwinklige Prismen aus Benzol, Schmp. 130° (Couturier: 134°).

0.2174 g Subst.: 0.0544 g CuO. — (C₇H₉O₂)Cu. Ber. Cu 20.27. Gef. Cu 19.98.

Das Anil bildet gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 60°.

0.1498 g Subst.: 9 ccm N (10°, 748 mm). — C₁₃H₁₃ON. Ber. N 6.96. Gef. N 7.13.

Das Semicarbazon krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, Schmp. 178°.

0.1941 g Subst.: 0.3748 g CO₂, 0.1278 g H₂O. — 0.1246 g Subst.: 25.6 ccm N (24°, 748 mm).

C₈H₁₃O₂N₃. Ber. C 52.45, H 7.10, N 22.95. Gef. C 52.68, H 7.37, N 23.23.

Mit Hydroxylamin entsteht ein bei 193–194° siedendes, öliges Isoxazol.

(Ber. N 11.38. Gef. N 11.39.)

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 84, 76.

⁴⁾ B. 59, 108 [1925].