

einer bei 125—135° siedenden Fraction auszusondern. Mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit erstarrte dieselbe zu einem Krystallbrei, der abgepresst, getrocknet und mit Sodalösung zersetzt wurde. Das abgehobene Oel, mit Kaliumcarbonat getrocknet, ging bei der Destillation fast vollständig zwischen 129—131° über. Die Analysen lieferten folgende Zahlen: 70.78, 70.67, 70.78, 70.98 pCt. C und 9.76, 9.85, 9.81, 9.92 pCt. H.

Demnach scheint der hier vorliegende Körper von dem Mesityloxyd verschieden zu sein. Einerseits weicht er in seiner Zusammensetzung nicht unerheblich davon ab (die Formel $C_6H_{10}O$ verlangt: 73.47 pCt. C und 10.20 pCt. H); andererseits verbindet sich Mesityloxyd unter keinen Umständen mit saurem schwefligsaurem Natrium. Eher könnte man geneigt sein, denselben mit dem von Kane entdeckten, später von Fittig (Ann. chem. pharm. 110, 21) aus rohem Aceton dargestellten und genauer beschriebenen Cumasin zu identificiren, das in Zusammensetzung und im Siedepunkt dem Mesityloxyd sehr nahe kommt, sich aber durch seine Verbindbarkeit mit Alkalibisulfiten davon unterscheidet.

Bonn, August 1875.

370. Oscar Jacobsen: Ueber propylhaltige Homologe des Mesitylens.

(Eingegangen am 9. October; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Am Schlusse einer Mittheilung über die Condensation des Methyläthylketons¹⁾ versprach ich, die Untersuchung auch auf andere Methylketone auszudehnen und erwähnte vorläufig, dass sich wenigstens das Methylpropylketon in ähnlicher Weise wie jene erstere Verbindung condensiren lasse.

Ich bin nun bei weiteren Versuchen ausserdem noch vom Methylisobutylketon und vom Methylönanthol ausgegangen. Es gelang mir indess nicht, aus diesen beiden Ketonen die erwarteten Condensationsprodukte in irgend genügender Menge darzustellen. Die Schwefelsäure, die ich vergeblich durch andere wasserentziehende Substanzen zu ersetzen versuchte, wirkt auf diese höheren Ketone so zerstörend ein, dass selbst bei reichlichem Zusatz von einem Dimethylketon kaum Spuren von höheren Homologen des Mesitylens erhalten wurden. Ich habe deshalb auf die Darstellung der hier zu erwartenden Kohlenwasserstoffe verzichten müssen und kann in Nachfolgendem nur die Resultate mittheilen, welche ich bei der Condensation des Methylpropylketons erhalten habe.

Auch hier begegnete ich weit grösseren Schwierigkeiten, als bei

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 1436.

Anwendung von Methyläthylketon. So gelang es mir nicht, aus dem Methylpropylketon das symetrische Tripropylbenzol in einem für die Analyse genügenden Zustande der Reinheit zu erhalten. Günstiger verlief die Einwirkung der Schwefelsäure auf ein Gemenge von jenem Keton und gewöhnlichem Aceton.

Das Methylpropylketon wurde durch trockene Destillation von essigsauerm und buttersauerm Kalk dargestellt und soweit gereinigt, dass es vollständig zwischen 104 und 110° überging.

Die vorsichtige Destillation von 2 Vol. dieses Ketons mit 4 Vol. gewöhnlichen Acetons und 3 Vol. Schwefelsäure gab ausser dem Mesitylen eine ziemlich erhebliche Menge höher siedender Kohlenwasserstoffe. Aus den bei 190—260° siedenden Antheilen derselben wurden durch wiederholte fractionirte Destillation über Natrium schliesslich zwei Kohlenwasserstoffe von constantem Siedepunkt erhalten.

Der erste, das Dimethylpropylbenzol, siedete zwischen 206 und 210°. Seine Analyse ergab 89.10 pCt. Kohlenstoff und 11.10 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{11}H_{16}$ 89.19 und 10.81 pCt. verlangt. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1.1) wurde ohne wesentliche Bildung von Nebenprodukten Mesitylensäure erhalten.

Der zweite Kohlenwasserstoff, bei 243—248° siedend, erwies sich als Methylpropylbenzol. (Gefunden: 88.58 pCt. C und 11.46 pCt. H statt 88.64 und 11.36 pCt.) Er gab bei der Oxydation durch verdünnte Salpetersäure ausser einer sehr geringen Menge einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure nur Uvitinsäure.

Ausser diesen beiden Kohlenwasserstoffen lieferte das Rohprodukt noch eine höher siedende Flüssigkeit, aus der ich indess kein Tripropylbenzol zu isoliren vermochte.

Ich muss hier noch eines Umstandes erwähnen, der bei der Bereitung des Mesitylens selber die Ausbeute wesentlich verringern und der die Darstellung seiner höheren Homologen geradezu vereiteln kann. Durch die Nichtberücksichtigung desselben wurde mir anfangs die Reindarstellung der obigen Verbindungen unmöglich gemacht. Das gewöhnliche Aceton, welches ich zuerst verwandte, destillirte vollständig zwischen 56 und 60°. Ich hielt es danach für hinreichend rein, fand aber später, dass es sehr erhebliche Mengen von Methylalkohol enthielt. Kasanzeff¹⁾ hat inzwischen bereits auf diese Verunreinigung aufmerksam gemacht. Ich erhielt durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein als rein in den Handel gebrachtes Aceton und Sättigen mit Bariumcarbonat eine Menge von methylschwefelsauerm Barium, die einer Verunreinigung mit fast 25 pCt. Methylalkohol entsprach. Seitdem verwandte ich nur Aceton, welches aus seiner Natriumbisulfidverbindung abgeschieden war.

¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 435

Aus gewöhnlichem, Methylalkohol enthaltenden Aceton erhält man bei der Bereitung des Mesitylens neben diesem ein Gemenge höher siedender Substanzen, welches sich durch fractionirte Destillation nicht in reine Verbindungen zerlegen lassen. Ein grosser Antheil dieses Gemenges destillirt nach häufigem Fractioniren über Natrium zwischen 240 und 250°. In diesem Antheil fand ich 88.84 pCt. Kohlenstoff und 11.14 pCt. Wasserstoff. Später erhält man immer dickflüssiger werdende Destillate, die sich an der Luft bräunen und eine blaue Fluorescenz annehmen. Bei der Destillation und der Rectification der zuletzt weit über 360° übergehenden Fractionen findet theilweise Zersetzung und reichliche Entwicklung von Acetylen statt. Die schliesslich zurückbleibende, harzartige Masse löst sich in Aether; Alkohol fällt aus dieser Lösung eine bräunlich gelbe, feste, amorphe Masse.

In der Bildung dieser verschiedenen Substanzen liegt ohne Zweifel ein Fall der Condensation von Alkoholen und aromatischen Kohlenwasserstoffen vor, wie sie Baeyer¹⁾ kennen gelehrt hat.

371. Oscar Jacobsen: Synthese des Cumols.

(Eingegangen am 9. October; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Wenn auch nach den Fittig'schen Untersuchungen das Cumol kaum anders denn als Isopropylbenzol aufgefasst werden kann, so fehlte es bisher doch an einer diese Auffassung bestätigenden Synthese des Kohlenwasserstoffs.

Die gewöhnliche Methode erwies sich als unanwendbar, weil das Isopropyljodid von Natrium schwer angegriffen wird; der zweite von Fittig in Aussicht getellte Versuch, aus Benzodichlorid und Zinkmethyl das Cumol darzustellen, scheint ebenfalls nicht zum Ziel geführt zu haben. Ebenso wenig vermochte ich die Synthese aus Benzodichlorid und überschüssigem Methyljodid mittelst Natrium auszuführen.

Dagegen gelang es mir neuerdings, durch eine kleine Abänderung des gewöhnlichen Verfahrens aus Brombenzol und Isopropyljodid durch Natrium das Isopropylbenzol zu gewinnen und seine Identität mit dem Cumol festzustellen.

Ich brachte die blanken Natriumscheiben auf das Isopropyljodid und überschichtete dieses vorsichtig mit einer Auflösung der äquivalenten Menge Brombenzol in dem sechsfachen Volumen wasserfreien Aethers. Die Einwirkung verlief in der Kälte sehr langsam. Nach vier Tagen, während welcher eine allmähliche Mischung der Schichten

¹⁾ Diese Berichte IV, S. 224.