

dieser Bedingung genügt, zeigt ein Blick auf ihre Formel, in welcher das zur Anlagerung an andere Reste dienende Kohlenstoffatom thatsächlich frei von Wasserstoff ist.

Hiermit soll aber in keiner Weise bestritten werden, dass an ihrer Stelle das Pseudobutyl oder die Gruppe CBr_3 noch werthvoller gewesen wäre. Dass ich Verbindungen, die diese Radicale enthalten, nicht verwandte, lag, wie ich ausführlich mitgetheilt habe, nur an der Unmöglichkeit, dieselben darzustellen.

Wenn ich dem Hrn. Verfasser in Bezug auf den, das Phenyl betreffenden Einwand nicht beipflichten kann, so nehme ich mit um so grösserem Interesse Kenntniss von seinen wichtigen Ergebnissen bezüglich der Verschiedenheit in der Wirkung von Phenyl und CR_3 in Bezug auf manche Ketonreactionen. Es erscheint jetzt von grossem Interesse, zu prüfen, ob das Keton $(CH_3)_3 : C . CO . C : (CH_3)_3$, welches ja, wie der Herr Verfasser mit Recht hervorhebt, dem Benzophenon in gewissem Sinne analog ist, wie dieses mit Hydroxylamin reagiren oder sich indifferent verhalten werde. Ebenso ist es von Wichtigkeit, zu prüfen, ob die vom Herrn Verfasser am Schlusse seiner Arbeit bezeichneten Säuren wirklich, wie er vermuthet, schwierig esterificirbar sein werden. Bei der, vom Herrn Verfasser angeführten Trimethyllessigsäure liegt — wie ich ebenfalls eingehend erörterte — gar kein Grund vor, erschwerte Esterbildung zu erwarten.

Bei allen diesen Fragen stellt sich der experimentellen Prüfung leider immer wieder der Umstand hindernd in den Weg, dass es nicht — oder doch nur äusserst schwierig gelingt, tertiäre aliphatische Radicale in den Malon- und Acetessigsäureester einzuführen.

Victor Meyer.

624. Fritz Baum: Ueber den hindernden Einfluss orthoständiger Methylgruppen auf die Bildung der Oxime.

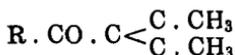
(Eingegangen am 24. December.)

Vor einigen Jahren machten die HH. Feith und Davies¹⁾ unter der Leitung von Hrn. Prof. Victor Meyer die Beobachtung, dass das Acetomesitylen mit Hydroxylamin kein Ketoxim erzeugt. Bei niederer Temperatur, und mit alkalischen Hydroxylaminlösungen überhaupt, zeigt es gar keine Reaction, mit salzsaurem Hydroxylamin giebt es bei hoher Temperatur unter Eintreten der Beckmannschen Umlagerung Acet-Mesidid. Kurz vorher hatte Hantzsch²⁾

¹⁾ Diese Berichte 24, 3546.

²⁾ Diese Berichte 23, 2769.

gezeigt, dass das Benzoylmesitylen überhaupt gar nicht, auch nicht mit salzsaurem Hydroxylamin reagirt, dass man selbst bei hohen Temperaturen nur stickstofffreies Keton zurück gewinnt. Zu einem ähnlichen Resultate war schon früher Claus (diese Berichte 20, 3101) beim symmetrischen Durol gelangt. Durch all dies wurde es wahrscheinlich, dass aromatische Ketone der Formel:



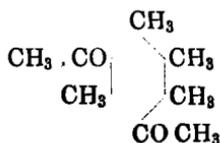
keine Oxime geben. Da diese Erscheinung in naher Beziehung zu dem von V. Meyer entdeckten Estergesetze steht, so habe ich dieselbe auf seine Veranlassung etwas eingehender geprüft. Ich theile darüber Folgendes mit:

I. Salzsaures Hydroxylamine und Dibenzoylmesitylen.

Das Keton wurde in Alkohol gelöst, nach der von Auwers angegebenen Methode¹⁾ behandelt, in Wasser gegossen, mit Salzsäure neutralisirt und die sich ausscheidende feste Substanz abfiltrirt. Wie die Prüfung auf Stickstoff mittels metallischen Kaliums ergab, hatte sich das Oxim nicht gebildet.

Das gleiche negative Resultat ergab sich nach dreistündigem Erhitzen auf 150° C. in der Bombe, wobei das Keton in sehr wenig Alkohol gelöst und salzsaures Hydroxylamin fein gepulvert in der Lösung suspendirt war.

II. Salzsaures Hydroxylamin und Diacetoisodurol



Es wurde wie bei I. verfahren. Das Oxim wurde auch hierbei nicht erhalten, weder durch dreistündiges Kochen der alkalischen Lösung unter Rückfluss auf dem Wasserbade, noch durch fünfständiges Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in der Bombe auf 150° C. Die ganze angewandte Menge des Ketons wurde unverändert zurückgenommen.

III. Salzsaures Hydroxylamin und Monoacetoisodurol.

Ich arbeitete in stark alkalischer Lösung. Auch hierbei wurde kein Oxim erhalten. Das zur Darstellung des Acetylderivates verwendete Isodurol war aus Monobrommesitylen dargestellt und durchaus rein. Der Sdp. lag zwischen 196—197° C. (corr.).

¹⁾ Diese Berichte, 22, 604.

Wenn Claus¹⁾ angiebt, aus diesem Keton ein Oxim bekommen zu haben, so kann das nur auf Verarbeitung eines nicht reinen Isodurols beruhen.

IV. Salzsaures Hydroxylamin und Acetopentamethylbenzol.

Verfahren wurde wie oben. Die Prüfung auf Stickstoff ergab, dass sich kein Oxim gebildet hatte.

Das meines Wissens noch nicht beschriebene Acetopentamethylbenzol zeigte nach einmaliger Fraktionirung den Schmp. 74—75° C. und destillirte zwischen 270—280° C.

V. Salzsaures Hydroxylamin und Mesitylgyoxylsäure. Siehe weiter unten.

VI. Salzsaures Hydroxylamin und Mesitylgyoxylsäuremethylester.

Der Ester wurde mit der dreifachen molekularen Menge salzsauren Hydroxylamins und wenigen Tropfen Alkohol einige Stunden in der Bombe auf 140° erhitzt. Der Bombeninhalte wurde mit Wasser und Aether ausgespült und letzterer filtrirt, getrocknet und verdunstet. Zurück blieb ein braunes Oel, das stark den Geruch nach dem später zu besprechenden β -Isodurylsäurenitril zeigte. Nach Entfernung des ziemlich flüchtigen Nitriles durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das erhaltene, nicht zu krystallisierende Produkt analysirt.

Analyse: Ber. für das Oxim.

Procente: N 6.33.

Gef. » » 5.91, 6.12.

Vielleicht lag somit das Oxim des Esters vor. Diese Frage soll indessen noch durch eine genauere Untersuchung sicher beantwortet werden; es erscheint nämlich in Rücksicht auf die sonst immer erhaltenen negativen Resultate, denkbar, dass kein Oxim, sondern ein amidartiges Derivat der Mesitylgyoxylsäure vorlag.

VII. Phenylhydrazin und Acetomesitylen.

Das Keton und überschüssiges Phenylhydrazin wurde bis zur einheitlichen Lösung mit etwas mit Wasser verdünntem Eisessig versetzt. Das Gemisch ward nach vierstündigem Erhitzen mit Wasser behandelt und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser wurde zur vollständigen Entfernung des Phenylhydrazins öfters mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, dann getrocknet und verflüchtigt. Die restirende Substanz destillirte unzersetzt bei 235° C., war also unverändertes Acetomesitylen. Das Hydrazon hatte sich nicht gebildet.

¹⁾ Diese Berichte 20, 3098. Journ. f. prakt. Chem. 45, 383.

VIII. Phenylhydrazin und Monobenzoylmesitylen.

Keton und Phenylhydrazin wurden in essigsaurer Lösung 8 Std. erhitzt und, wie angegeben, weiter behandelt. Die Probe auf Stickstoff ergab ein negatives Resultat.

IX. Phenylhydrazin und Dibenzoylmesitylen.

Es wurde bei gleicher Behandlung und 9stündigem Erhitzen kein Hydrazon erhalten.

X. Phenylhydrazin und Propionylisodurool.

Das Keton wurde nach vierstündiger Einwirkung unverändert zurückgewonnen.

Einen sehr interessanten Verlauf nimmt

XI. Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityl-glyoxylsäure.

Mesityl-glyoxylsäure wurde in alkoholischer Lösung mit der dreifachen Menge Hydroxylamins und neun Molekülen Aetznatron fünf Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Hierbei tritt keine Reaction ein. Als ich aber eine wässrig-alkoholische Lösung von Mesityl-glyoxylsäure und salzsaurem Hydroxylamin mit Salzsäure destillirte, trat ein zimmtartig aromatischer Geruch auf, der einem Körper eigen war, welcher mit Wasserdämpfen überging. Aus dem zurückbleibenden Theil wurde unveränderte Mesityl-glyoxylsäure wiedergewonnen. Der mit dem specifischen Geruch behaftete Körper war kein Oxim und auch die Annahme, dass sich unter Kohlensäureabspaltung ein Umlagerungsproduct dieses, das Formylmesidin gebildet habe, bestätigte sich nicht; sondern es war durch Kohlensäure- und Wasserabspaltung aus der Mesityl-glyoxylsäure das Nitril des Mesitylencarbonsäure, das Cyanmesitylen, geworden.

Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. Procente: N 9.65.

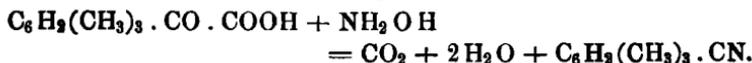
Gef. » » 9.94.

Die Identität der so gewonnenen Substanz mit dem Nitril wurde noch bestätigt durch die Darstellung des letzteren aus Amidomesitylen, nach der von Küster und Stallberg beschriebenen Methode¹⁾. Merkwürdigerweise ist an dieser Stelle von dem eigenartigen Geruche des Nitrils nichts erwähnt. Den Schmelzpunkt dieser auf so verschiedene Weise erhaltenen Substanz stellte ich nach häufigem Umkrystallisiren aus Ligroïn auf 53° C. fest. (Küster und Stallberg geben 55° C. an). Sie bildet schöne farblose Krystalle von sehr intensivem, ungemein charakteristischen Zimmtgeruche. Die Uebereinstimmung der Nitrile ergab sich auch noch aus der Her-

¹⁾ Ann. d. Chem. 278, 213.

stellung ihres Nitroderivates durch Eintragen derselben in rauchende Salpetersäure unter Wasserkühlung. Nach dem Ausfällen mit Wasser krystallisirte ich aus Alkohol um und erhielt das Nitro-Cyanmesitylen in langgestreckten seideglänzenden Prismen vom Sdp. 90° C. (corr.)

Die Reaction verläuft also folgendermaassen:



Die sterische Behinderung der Oximbildung führt also zu dem Ergebnisse, dass Kohlensäure abgespalten, und statt des so zu erwartenden, von Feith erhaltenen Aldoxims, unter Wasseraustritt ein Nitril gebildet wird.

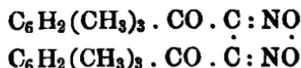
Im Allgemeinen entsprechen die vorliegenden Resultate also der zu Beginn ausgesprochenen Ansicht, dass die Oximbildung durch zwei Alkylgruppen in *o*-Stellung zum Carbonyl verhindert werde.

Der einzige, dem scheinbar widersprechende Fall ist, wie bereits erwähnt, noch eingehender zu untersuchen.

Zum Schlusse möchte ich noch einen Körper erwähnen, den ich bei dem Versuch, Acetomesitylen zu nitriren erhielt. Wie bereits von Feith und Davies festgestellt ist, bildet das Acetomesitylen kein Oxim. Die Vermuthung, dass die Nitrogruppe bei sonst nicht oximbildenden Ketonen eine Oximbildung ermöglichen werde, veranlasste mich, die Darstellung des Nitroacetomesitylens zu versuchen. Ich erhielt dieses Nitroderivat nicht, doch trat beim Zufügen des Ketons zu concentrirter Salpetersäure (nicht rauchender) bei ruhigem Stehen nach ca. 20 Minuten von selbst, unter Entwicklung salpetriger Dämpfe, Reaction ein, deren Product eine oben auf schwimmende feste Masse war. Nach dem Umkrystallisiren derselben ergab die Analyse folgende Resultate:

Gef. Procente: C 68.42, 68.45, H 5.68, 5.73
N 7.96, 7.97.

Die Substanz ist ein Nitrosacyl, deren einfachster Vertreter von Hollemann¹⁾ beschrieben wurde, und hat als solches folgende Constitutionsformel:



Hiernach:

Ber. Procente: C 69.84, H 5.82, N 7.41.

Dieser neue Körper wäre nach den Vorschlägen von Hollemann als: »Dimesityldinitrosacyl« anzusprechen.

¹⁾ Diese Berichte 21 b, 2837.

Durch Kochen mit Aetznatron in alkoholischer Lösung wird aus dem Körper Mesitylencarbonsäure gebildet, analog der von Hollemann aus dem Nitrosacyl des Acetonphenons erhaltenen Benzoësäure.

Das Dimesityldinitrosacyl krystallisirt aus heissem Alkohol, schöner noch aus kaltem Aether in voluminösen, gelblichen Nadeln bis zu mehreren Centimetern Grösse und hatte nach häufigem Umkrystallisiren den Schmp. 141° C.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

625. Fritz Baum und Victor Meyer: Ueber die zweimalige Einführung der Acetylgruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 24. December.)

Bekanntlich gelingt es bis jetzt auf keine Weise, nach der Friedel-Craft'schen Reaction 2 Acetylgruppen ¹⁾ in das Benzol oder seine Homologen einzuführen, und selbst das so überaus reactionsfähige Thiophen giebt, auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses der Agentien, immer nur ein Mono-Derivat. Die Darstellung eines Diacetylbenzols ist zwar Ingle in A. von Baeyer's Laboratorium gelungen, allein auf einem ganz anderen Wege, nämlich durch Einwirkung von Terephtalylchlorid auf Natriummalonsäureester ²⁾. Nun hat der Eine von uns auf der Lübecker Naturforscher-Versammlung ³⁾ über einen räthselhaften Fall berichtet, darin bestehend, dass er — in Gemeinschaft mit Chr. Hartmann — aus dem Durol ein Mal bei der Behandlung mit Propionylchlorid und Chloraluminium ein gut krystallisirendes Dipropionyldurol erhalten hat, welches er der Versammlung vorlegen konnte, während es bei oftmaliger Wiederholung des Versuches unter den verschiedensten Bedingungen niemals gelang, den Körper wieder zu gewinnen. Es wurde stets nur das Mono-Derivat erhalten.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, dieser Erscheinung auf den Grund zu kommen, was uns denn auch nunmehr gelungen ist.

Wir übergeben die zahlreichen vergeblichen Versuche, welche wir, von naheliegenden Erwägungen ausgehend, angestellt haben, und theilen nur mit, dass man nach dem folgenden Verfahren leicht und

¹⁾ Dagegen gelingt es bekanntlich, zwei Benzoylgruppen bei höherer Temperatur in Mesitylen und Durol einzuführen. (Louise, Friedel, Crafts, Ador.)

²⁾ Diese Berichte (1894) 27. 2526.

³⁾ V. Meyer, Sitzung der chemischen Section vom 16. September 1895.