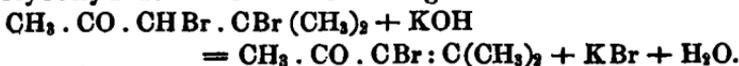


72. Herm. Pauly und Hans Lieck: Zur Kenntniss  
des Mesityloxyds.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Wenn man das von Claisen<sup>1)</sup> beschriebene Additionsproduct von 1 Mol. Brom an Mesityloxyd mit alkoholischem Kali (1 Mol.-Gew.) behandelt, so geht es unter Abspaltung von BrH in Brommesityloxyd über nach der Gleichung:



Letzteres vermag von Neuem Brom zu addiren, wobei es das entsprechende Tribromderivat,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3)_2$  liefert.

Analog konnten die drei Chlorverbindungen:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$  und  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}(\text{CH}_3)_2$  erhalten werden.

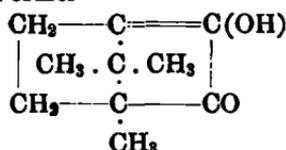
Von diesen Körpern schien uns das — ursprünglich zum Zwecke einer Synthese dargestellte — Brommesityloxyd einer näheren Untersuchung werth, weil es als Bromwasserstoffester eines Oxymesityloxyds,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , aufgefasst werden kann, das zu dem von R. Otte und H. v. Pechmann<sup>2)</sup> beschriebenen Acetylisobutyryl,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , in dem Verhältniss einer Enol-Keto- zur Diketo-Form steht.

Es versprach daher einen Beitrag zur Frage der Tautomerie bei 1.2-Diketonen zu liefern, bei denen bekanntlich das Auftreten von Enolformen bis jetzt noch nicht mit Sicherheit beobachtet worden ist.

Bei den von uns angestellten Versuchen, in dem Brommesityloxyd Br durch OH zu ersetzen, haben wir indessen die zu erwartende Enolform nicht fassen können, sondern erhielten statt dessen immer das oben erwähnte Acetylisobutyryl, also das echte  $\alpha$ -Diketon.

Dieses Resultat bestätigt die zur Zeit herrschende Anschauung, dass 1.2-Diketone sich nur in der echten Diketoform zeigen<sup>3)</sup>.

Dagegen schreiben O. Manasse und E. Samuel<sup>4)</sup> der aus Campherchinon durch concentrirte Schwefelsäure entstehenden Keton- säure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , die Formel



zu, die als Enolform des Campherchinons, eines 1.2-Diketons, angesehen werden kann.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 180, 11.

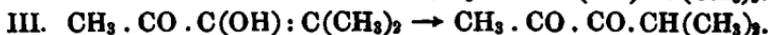
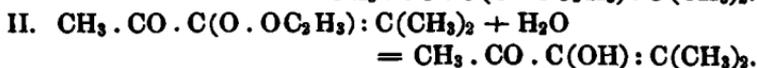
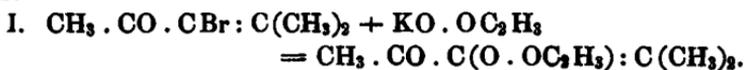
<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 2121.

<sup>3)</sup> Vergl. Bernthsen's Lehrbuch der organ. Chemie, 7. Aufl. 1899, S. 233.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 31, 3258.

Die Umwandlung des Brommesityloxyds in das nach R. Otte und H. v. Pechmann<sup>1)</sup> auf dem Wege über Westenberger's<sup>2)</sup> Nitrosomethylisopropylketon nur schwierig zugängliche Methylisopropylidketon erfolgt direct beim Kochen mit wässriger Pottaschelösung.

Doch ist der besseren Ausbeuten wegen der Umweg über das aus Brommesityloxyd und Kaliumacetat erhaltliche Acetoxymesityloxyd vorzuziehen, das beim Verseifen unter Tautomerisirung der intermediär entstehenden Enolform quantitativ in Acetylisobutyryl übergeht. Folgende Gleichungen versinnbildlichen den Reactionsverlauf:



Während somit die Enolform selbst nicht beständig ist, gelingt es, wie das Beispiel des Acetoxymesityloxyds zeigt, beständige Derivate derselben darzustellen.

In analoger Weise haben wir auch die Methylverbindung, das Methoxymesityloxyd,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , durch Umsetzung des Bromkörpers mit Natriummethylat erhalten können. Die Derivate der Enolform (zu denen auch das Brommesityloxyd gehört) sind im Gegensatz zu der intensiven Gelbfärbung des Diketons farblos.

Weiterhin haben wir die Umsetzung des Brommesityloxyds mit den Natriumverbindungen des Acetessigesters und Malonesters untersucht und dabei zwei Körper gewonnen, denen ihrer Entstehung und den Analysen nach die Formeln



zukommen dürften. Doch stellen wir die Letzteren nur unter Vorbehalt auf, weil die Reactionsproducte in so geringen Mengen entstehen, dass sie zu einem genaueren Studium nicht reichten.

Endlich sei noch erwähnt, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Brommesityloxyd zwei eigenthümliche sauerstofffreie Basen erhalten werden. Die eine derselben bildet eine wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp. 54° bei 16 mm Druck, die andere ist fest, schmilzt bei 84° und siedet bei 121° unter 16 mm.

Brommesityloxyd,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , erhält man, wenn man in eine alkoholische Lösung von Mesityloxyddibromid<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 2991.

<sup>3)</sup> Claisen, Ann. d. Chem. 180, 11.

unter Kühlung allmählich eine alkoholische Lösung von Kalihydrat (einem Mol.-Gew. entsprechend) einlaufen lässt. Es wird alsdann mit Wasser das Monobromid abgeschieden und durch Wasserdampfdestillation und nachfolgende Fractionirung im Vacuum gereinigt. Sdp. 60—61° unter 20 mm Druck. Unter Luftdruck destillirt es nicht unzersetzt bei 160—170°. Spec. Gewicht  $d_4^{11} = 1.2832$ .

0.4184 g Sbst.: 0.6156 g CO<sub>2</sub>, 0.1971 g H<sub>2</sub>O. — 0.239 g Sbst.: 0.2528 g AgBr.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>OBr. Ber. C 40.67, H 5.08, Br 45.20.

Gef. » 40.61, » 5.29, » 45.19.

Die Dämpfe des Brommesityloxyds greifen die Nasenschleimhäute an und reizen zu Thränen. Fehling'sche Lösung wird leicht durch den Körper reducirt, beim Schütteln mit Wasser und Silberoxyd bildet sich ein Spiegel.

Brommesityloxyddibromid, CH<sub>3</sub>.CO.CBr<sub>2</sub>.CBr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, entsteht beim Versetzen von 1 Mol.-Gew. Brommesityloxyd mit 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig. Beim Eingiessen in Wasser fällt es als bald erstarrendes Oel nieder, das aus wässrigem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 143° krystallisirt.

0.2530 g Sbst.: 0.4242 g AgBr. — 0.2234 g Sbst.: 0.1702 g CO<sub>2</sub>, 0.0539 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>OBr<sub>3</sub>. Ber. C 21.86, H 2.67, Br 71.21.

Gef. » 20.78, » 2.70, » 71.18.

Mesityloxyddichlorid, CH<sub>3</sub>.CO.CHCl.CCl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, bildet sich beim Sättigen einer ätherischen oder alkoholischen Lösung von Mesityloxyd mit Chlorgas unter Kühlung mittels Eismischung. Nach Verjagen des überschüssigen Chlors durch einen Luftstrom wird das Lösungsmittel abdestillirt, das rückständige Oel durch Wasserdampf übergetrieben und im Vacuum rectificirt. Farblose Flüssigkeit, die bei 77° unter 12 mm Druck unzersetzt siedet. Spec. Gew.  $d_4^{11} = 1.1942$ .

0.2543 g Sbst.: 0.3953 g CO<sub>2</sub>, 0.1366 g H<sub>2</sub>O. — 0.2015 g Sbst.: 0.3425 g AgCl.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 42.60, H 5.91, Cl 42.01.

Gef. » 42.40, » 6.01, » 42.03.

Chlormesityloxyd, CH<sub>3</sub>.CO.CCl:C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, und Chlormesityloxyddichlorid, CH<sub>3</sub>.CO.CCl<sub>2</sub>.CCl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, wurden analog den entsprechenden Bromverbindungen dargestellt.

Ersteres bildet eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch. Sdp. 47° bei 12 mm Druck. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Spec. Gewicht  $d_4^{11} = 1.1268$ .

0.3261 g Sbst.: 0.3509 g AgCl.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>OCl. Ber. Cl 26.76. Gef. Cl 26.61.

Letzteres ist eine Flüssigkeit, die unter 18 mm Druck bei 104° siedet.

0.4351 g Sbst.: 0.9149 g AgCl.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>OCl<sub>3</sub>. Ber. Cl 52.21. Gef. Cl 51.99.

Methoxymesityloxyd,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , erhält man durch 20-stündiges Kochen einer Lösung von 15 g Natrium in 100 g absolutem Methylalkohol mit 50 g Brommesityloxyd. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich der Methyläther abscheidet. Er siedet unter gewöhnlichem Druck bei 167—168°. Spec. Gew.  $d_4^{11} = 0.9713$ .

0.1248 g Sbst.: 0.2993 g  $\text{CO}_2$ , 0.1059 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Ber. C 65.62, H 9.37.

Gef. » 65.42, » 9.49.

Acetoxymesityloxyd,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5) : \text{C}(\text{CH}_3)_2$ .

100 g Brommesityloxyd werden mit 170 g Kaliumacetat (ca. dreifache Menge d. Th.) und 200 g absolutem Alkohol etwa 20 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Dann wird der Alkohol möglichst vollständig abdestillirt, der Rückstand mit Aether versetzt und mit eiskaltem Wasser ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung ist in Folge anwesenden Acetylisobutyryls gelb gefärbt, welches sich bei der fractionirten Destillation im Vorlauf ansammelt. Das Acetat des Oxy-mesityloxyds ist in reinem Zustand eine farblose Flüssigkeit, die unter 12 mm Druck bei 74° und unter Luftdruck gegen 177° siedet. Die Dichte beträgt  $d_4^{11} = 0.9139$ .

0.17 g Sbst.: 0.3865 g  $\text{CO}_2$ , 0.1185 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ . Ber. C 61.54, H 7.69.

Gef. » 62.02, » 7.81.

Acetylisobutyryl,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , entsteht glatt beim 2—3-stündigen Kochen von Acetoxymesityloxyd mit 10-procent. Schwefelsäure am Rückflusskühler. Es besitzt die von R. Otte und H. v. Pechmann<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften. Seinen Siedepunkt fanden wir zu 116° (corr.). Die genannten Autoren geben 115—116° an. Das specifische Gewicht beträgt  $d_4^{11} = 0.9215$ .

0.1476 g Sbst.: 0.3428 g  $\text{CO}_2$ , 0.1211 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Ber. C 63.16, H 8.77.

Gef. » 63.34, » 9.11.

Zur genaueren Charakterisirung wurden die bis dahin noch nicht bekannten Verbindungen des  $\alpha$ -Diketons mit Phenylhydrazin und *o*-Phenylendiamin dargestellt.

Das Osazon des Acetylisobutyryls,

$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,

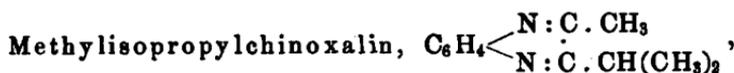
$\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,

krystallisirt aus Alkohol in schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 117°.

0.1929 g Sbst.: 31.8 ccm N (14°, 748 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4$ . Ber. N 19.05. Gef. N 19.17.

<sup>1)</sup> loc. cit.



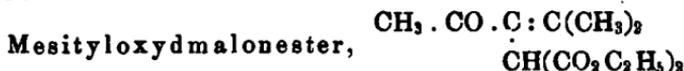
erhalten durch Vereinigung von 1 Mol.-Gewicht Acetylisobutyryl und 1 Mol.-Gewicht *o*-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung, krystallisirt aus Aether in schiefwinkligen Täfelchen, die bei 37° schmelzen und bei 264° (752 mm Barometerstand) unzersetzt sieden.

0.1831 g Sbst.: 24.4 ccm N (13°, 722 mm). — 0.1183 g Sbst.: 0.3355 g CO<sub>2</sub>, 0.084 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 77.42, H 7.52, N 15.05.

Gef. » 77.36, » 7.89, » 15.05.

Ein Isopropylchinoxalin wurde kürzlich von M. Conrad und K. Hock<sup>1)</sup> durch Verseifen des aus *o*-Phenylendiamin und Bromdimethylacetessigester erhaltenen Chinoxalindimethyllessigesters dargestellt.



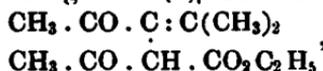
Die Umsetzung zwischen Brommesityloxyd und Natriummalonester geht nur sehr langsam und unvollkommen von Statten. Es ist daher nothwendig, das Gemisch äquimolekularer Mengen der Componenten ca. 70 Stdn. lang am Rückflusskühler in alkoholischer Lösung zu kochen. Es wird dann der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit verdünnter, eiskalter Schwefelsäure und mit Aether durchgeschüttelt, wobei die Ester von Letzterem aufgenommen werden. Bei der fractionirten Destillation werden beträchtliche Mengen der Ausgangskörper zurückerhalten. Der Mesityloxydmalonester siedet bei 141° unter einem Druck von 19 mm. Spec. Gewicht  $d_4^{11} = 1.064$ . Die Ausbeute beträgt etwa 17 pCt. d. Th.

0.2643 g Sbst.: 0.5931 g CO<sub>2</sub>, 0.1873 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 60.98, H 7.81.

Gef. » 61.21, » 7.89.

Mesityloxydacetessigester ( $\alpha, \beta$ -Diacetbrenzterebinsäureester),



wird auf analoge Weise, wie das entsprechende Malonesterderivat, dargestellt. Er siedet bei 132° unter 18 mm Druck. Dickliche Flüssigkeit, die mit Eisenchlorid eine indigoblaue, rasch in Gelbroth umschlagende Färbung giebt. Ausbeute ca. 20 pCt. der Theorie.

0.2635 g Sbst.: 0.6169 g CO<sub>2</sub>, 0.1882 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 63.72, H 7.96.

Gef. » 63.85, » 7.94.

Basel, Prof. Nietzki's Laboratorium f. org. Chemie.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1208.