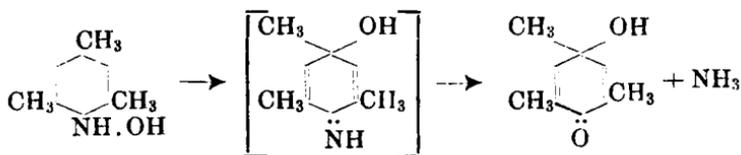


beim Mesitylhydroxylamin¹⁾ das Nitroso- (und Nitro-)derivat erhalten wird.

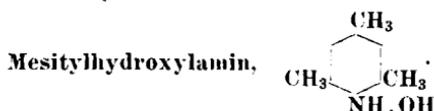
In dem oben erörterten Sinne (correlativer Reduction und Oxydation) wirkt auch verdünnte Schwefelsäure und sogar destillirtes Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auf Mesitylhydroxylamin ein; beide aber verwandeln einen Theil desselben im Sinne der Zeichen:



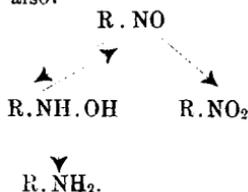
in 2.4.6-Trimethylchinol oder kürzer »Mesitylchinol« um²⁾.

Dass das allgemeine Reactionsbild der Arylhydroxylamine beim Vertreter der Mesitylreihe durch die Anwesenheit der orthoständigen Alkyle in mancher Beziehung entstellt ist, wird in einer späteren Abhandlung über Reactionsgeschwindigkeiten genauer dargelegt werden.

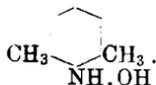
Experimenteller Theil.



Die Darstellung dieser Base aus Nitromesitylen erfordert, wenn man auf einigermaassen befriedigende Ausbeuten rechnen will, die Nitrosokörper findet offenbar sehr viel langsamer statt, wie die des Hydroxylamins.) Gesamtvorgang also:



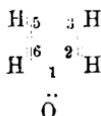
¹⁾ Ebenso ist es bei dem anderen diorthomethylirten Hydroxylamin



²⁾ Vergl. die vorangehende und die nachfolgende Mittheilung. Der Bezeich-



nung der Chinole ist das Schema



zu Grunde gelegt.

genaue Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen; die zur Ermittlung derselben aufgewendete Zeit und Mühe wurde dadurch belohnt, dass sich die schliesslich gefundene Methode ohne Weiteres auf die Darstellung anderer, auf bisherigem Wege recht schwer zugänglicher Hydroxylamine übertragen liess.

Zur Bereitung des erforderlichen Nitromesitylens benutzten wir eine nur wenig modificirte Combination der Vorschriften von G. Schultz¹⁾ und M. Konowalow²⁾, welche uns neben Mesitylensäure und Xylylnitromethan, $C_6H_2(CH_3)_2.CH_2.NO_2$, die aromatische Nitroverbindung in relativ beträchtlicher Menge lieferte:

100 g ganz concentrirte Salpetersäure (D = 1.51) werden auf einmal mit einer Mischung von 100 g Mesitylen und 400 ccm Eisessig versetzt, wobei eine starke, bis zur Siedeerscheinung sich steigende Wärmeentwicklung erfolgt, und in einem Babo'schen Heiztrichter unter Benutzung eines eingeschliffenen Rückflusskühlers 50 Minuten im Kochen erhalten. Der abgekühlte Kolbeninhalt scheidet allmählich in ein Liter Eiswasser eingetragen, ein schweres Oel ab, welches auf einem Nassfilter gesammelt, von den darin suspendirten Mesitylensäurekrystallen durch Absaugen befreit und darauf in dem Aetherextract gelöst wird, welchen man durch Ausschütteln der wässrigen, mit Kochsalz versetzten Flüssigkeit erhält. Die ätherische, mit Salzwasser gewaschene Schicht wird erst drei Mal einige Minuten lang mit je 30 ccm 20-procentiger Pottasche, darauf zwei Mal mit je 40 ccm 15-procentigen Kalis mehrere Stunden auf der Maschine durchgeschüttelt. Der Carbonatextract enthält sämmtliche Mesitylensäure nebst etwas Xylylnitromethan, welches beim Uebersättigen der eisgekühlten Lösung mit Kohlendioxyd ausfällt und mit dem Hauptantheil vereinigt wird, der sich in der Kalilösung vorfindet und auf gleiche Weise isolirt wird³⁾. Die Reinigung des Xylylnitromethans erfolgt am besten durch Destillation mit Wasserdampf. Die Mesitylensäure scheidet man aus der Carbonatlösung, nachdem die aliphatische Nitroverbindung durch Kohlensäure entfernt ist, fractionsweise mittels Salzsäure aus, wodurch die braunen und harzigen, nur den ersten Parthien anhaftenden Verunreinigungen auf bequeme Weise weggeschafft werden.

Der Inhalt des auf diese Weise seiner sauren Bestandtheile entledigten Aetherextractes wird nach Beseitigung des Lösungsmittels der abgestuften Dampfdestillation unterworfen und so in Mesitylen und später überggehendes, durch sein höheres specifisches Gewicht sich kennzeichnendes Nitromesitylen zerlegt. Das Erstere ist zur Ge-

¹⁾ Diese Berichte 17, 477. ²⁾ Diese Berichte 29, 2201.

³⁾ Man leite so lange Kohlendioxyd bei 0° ein, als noch eine Fällung erfolgt (12—15 Stdn.).

winnung des darin aufgelösten Nitromesitylens in eine Kältemischung zu bringen, von den sich ausscheidenden Krystallen des Nitrokörpers durch Absaugen im Eistrichter zu befreien und darauf fractionirt zu destilliren; sowohl die schwerst flüchtigen Destillate (Sdp. 230—250°), wie der Rückstand sondern bei starker Abkühlung beträchtliche Mengen von Nitromesitylenkrystallen ab.

Bei dieser Arbeitsweise entstanden aus 80 g Mesitylen (20 g wurden aus 100 g zurückgewonnen):

Nitromesitylen	34 g
Xylylnitromethan.	9.6 >
Mesitylensäure.	18 >
Harz	12 >

Konowalow¹⁾ erhielt relativ mehr Xylylnitromethan und weniger Nitromesitylen.

Darstellung des Mesitylhydroxylamins.

Die Lösung von 10 g Nitromesitylen in 50 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser wird mit 1 g festem Chlorammonium versetzt und fast zum Sieden erhitzt; nach Entfernung der Flamme trägt man innerhalb 5—6 Minuten 15 g Zinkstaub unter starkem, ununterbrochenem Schütteln in kleinen Portionen ein; der Zusatz des Metalles ist so zu bemessen, dass die Reaction ohne äussere Wärmezufuhr andauernd lebhaft, aber nicht stürmisch verläuft. Der Kolben soll so heiss bleiben, dass man ihn kaum anfassen kann; heftiges, von starker Ammoniakentwicklung begleitetes Sieden ist zu vermeiden und nöthigenfalls durch richtig bemessene Wasserstrahlkühlung zu mässigen.

Nach beendigter Zinkzugabe wird noch ein bis zwei Minuten geschüttelt, rasch abgekühlt und nun sofort abgesaugt; den Zinkschlamm wasche man mit etwas lauwarmem Alkohol nach. Beim Einrühren des Filtrats in 200 ccm Eiswasser scheidet sich das Mesitylhydroxylamin innerhalb weniger Minuten als weisser Krystallbrei aus, welcher auf einer Porzellannutsche mittels der Pumpe abgesaugt und mit kaltem Petroläther gewaschen wird. Die hinterbleibenden Krystalle — ganz reines Mesitylhydroxylamin — betragen durchschnittlich 50 pCt. des Nitromesitylens.

Einen günstigen Erfolg können wir nur unter der Voraussetzung strenger Innehaltung dieser Vorschrift garantiren, deren wichtigster Theil im Schütteln und in der durch geeignetes Tempo des Zinkzusatzes zu erreichenden Temperaturregulirung besteht; sollte die Reaction zu

¹⁾ Diese Berichte 29, 2201.

stürmisch werden, sodass Wasserkühlung erforderlich wird, so ist der Erfolg der Operation leicht in Frage gestellt.

Das wässrig-alkoholische Filtrat des Mesitylhydroxylamins wird ausgesalzen und ausgeäthert; der mit Natriumsulfat getrocknete Extract hinterlässt, nachdem das Lösungsmittel durch Destillation (zuletzt bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum) entfernt ist, ein Gemisch von Oel und Krystallen, welchem Ersteres durch Petroläther entzogen wird; dieser Auszug wird mit dem zum Waschen des Mesitylhydroxylamins verwendeten Petroläther (s. oben) vereinigt. Die in Letzteilem schwer löslichen Krystalle (0.25 g) bestehen entweder aus reinem Nitrosomesitylen oder enthalten ausser diesem noch Mesitylhydroxylamin.

Die getrocknete, petrolätherische Lösung hinterlässt ein aus Nitrosomesitylen, wenig Azomesitylen und Mesidin zusammengesetztes Oel, aus welchem die beiden ersteren durch Wasserdampfdestillation bei Gegenwart genügender Mengen Schwefelsäure leicht zu entfernen sind; zuerst geht reines Nitrosomesitylen, dann ein durch Alkohol zerlegbares Gemenge von diesem mit dem Azokörper über; man erhält etwa 30 pCt. unveränderten Ausgangsmaterials zurück.

Mesitylhydroxylamin — dem Phenylhydroxylamin täuschend ähnlich — bildet feine, weisse, lange Nadeln von prächtigem Seidenglanz, welche in ein auf 105° vorgeheiztes Bad getaucht, bei 116° schmelzen, aber schon etwa 4° vorher anfangen zu sintern¹⁾; bei langsamem Erhitzen beginnt die Schmelzerscheinung ein wenig früher. Mit Rücksicht auf die Zersetzlichkeit des Präparates (s. unten) krystallisirt man dasselbe nicht aus warmen Solventien um, sondern bringe es durch Zusatz von Petroläther zur benzolischen oder von Wasser zur alkoholischen Lösung zur Abscheidung. Die üblichen Mittel — ausgenommen Petroläther und kaltes Wasser — nehmen es leicht auf; kochendes Wasser löst ziemlich reichlich, bewirkt aber rasche Veränderung. Die ganz reine Substanz liess sich in trocknen, fest verschlossenen Glasgefässen nahezu drei Wochen unverändert aufbewahren; allmählich erfolgte unter Rothfärbung Zersetzung in der später beschriebenen Richtung. Mineralsäuren nehmen Mesitylhydroxylamin leicht auf; die betreffenden Lösungen zersetzen sich aber äusserst rasch unter Trübung und Gelbfärbung; beim Erwärmen riecht man Chinon in Folge der Bildung von Cumohydrochinon (s. unten.)

¹⁾ v. Pechmann und Nold (diese Berichte 31, 561) geben an, dass die Base »frisch umkrystallisirt bei 105°, 24 Stunden später bei 95° schmilzt«. Wir haben auf diese Bemerkung hin unsere früheren Beobachtungen kontrollirt, aber vollkommen correct gefunden. Auch ein Sinken des Schmelzpunktes innerhalb eines Tages konnten wir bei unserem Präparat nicht constatiren.

0.1398 g Sbst.: 0.3661 g CO₂, 0.1094 g H₂O. — 0.1258 g Sbst.: 10.8 ccm N (16°, 720 mm).

C₉H₁₃NO. Ber. C 71.52, H 8.60, N 9.27.

Gef. » 71.42, » 8.69, » 9.38.

Bei der Schwerlöslichkeit der Base in kaltem Wasser kommt das den Hydroxylaminen eigene Reductionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung in diesem Fall in der Kälte erst allmählich, beim Erwärmen aber oder auf Zusatz von Alkohol sehr rasch zur Erscheinung.

Selbsterzersetzung des Mesitylhydroxylamins.

Die weissen Nadeln (1 g) hatten, nachdem sie etwa vier Wochen auf einem Thonteller an der Luft aufbewahrt worden waren, eine rothe Färbung angenommen, welche sich im Verlauf weiterer 11 Monate erheblich vertiefte. Bei der Behandlung des so veränderten, nunmehr bei 90—94° sich verflüssigenden Präparates mit kaltem Petroläther blieben weisse, leicht mit Dampf flüchtige Krystalle zurück, durch den Schmelzpunkt und die grasgrüne Schmelzfarbe als Nitrosomesitylen charakterisirt. Der petrolätherische Auszug hinterliess ein rothes Oel, welchem durch abgestufte, bei Gegenwart von Schwefelsäure ausgeführte Dampfdestillation erst Nitromesitylen (als solches und als Trinitromesitylen vom Schmp. 230—232° identificirt), dann Azomesitylen (aus Alkohol rothe Nadeln vom Schmp. 75°) entzogen wurden. Im Rückstand befand sich Mesidin, welches in bekannter Weise isolirt und als Acetmesidid (Schmp. 217°) agnoscirt wurde.

Die gleichartige Zersetzung tritt ein, wenn Mesitylhydroxylamin einige Zeit mit organischen Lösungsmitteln (z. B. mit Benzol) erwärmt wird.

Zersetzung des Mesitylhydroxylamins durch Wasser.

Die zunächst klare Lösung von 2 g Mesitylhydroxylamin in 100 ccm kochendem Wasser trübte sich sehr bald unter Röthung und Ammoniakentwicklung, und im Rückflusskühler wurden Oeltröpfchen sichtbar. Die nach viertelstündigem Sieden abgekühlte Flüssigkeit hinterliess, durch ein feuchtes Filter gegossen, ein rothes Oel, welches sich durch die in der Darstellungsvorschrift für Mesitylhydroxylamin mitgetheilte Behandlungsweise in Nitrosomesitylen, Nitromesitylen, Mesidin und Azomesitylen zerlegen liess; erstere drei wurden in reinem Zustand isolirt, auf die Gegenwart des in sehr geringer Menge erzeugten Azokörpers konnte nur durch die Farbe der zuletzt mit Wasserdampf aus der angesäuerten Flüssigkeit übergelassenen Antheile geschlossen werden.

Dem wässrigen Filtrat des rothen Oels liessen sich durch oft wiederholtes Ausäthern geringe Mengen einer durch die in der folgenden Mittheilung anzuführenden Reactionen als Mesitylchinol,

O : C₆ H₂ (CH₂)₂ < $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$, charakterisirten Substanz entziehen.

*Die Wechselwirkung zwischen Mesitylhydroxylamin und luftfreien
Aetzlaugen*

vollzieht sich sehr langsam; 0.85 g des Ersteren waren nach 15-tägiger (unter völligem Sauerstoffausschluss und bei Zimmertemperatur durchgeführter) Einwirkung von 20 ccm 25-proc. Natrons noch nicht vollständig zerstört, obwohl täglich etwa zehn Stunden lang geschüttelt wurde. Unter den Reactionsproducten wurden nachgewiesen: Nitromesitylen, Nitrosomesitylen und Mesidin.

Auf Phenylhydroxylamin wirkt gleichprocentige Lauge erheblich rascher ein¹⁾.

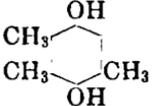
Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Mesitylhydroxylamin.

Die Base wurde bei gewöhnlicher Temperatur in Portionen von 0.5–0.7 g in je 10–15 ccm doppelnormaler Schwefelsäure eingetragen, wobei so schnelle Zersetzung erfolgt, dass die anfängliche Erscheinung einer klaren Lösung leicht übersehen werden kann; die Flüssigkeit trübt sich schon nach wenigen Augenblicken, wird gelb und sondert beim Umrühren krystallinisches Nitrosomesitylen ab. Es ist auffallend, in wie hohem Grade das Phenylhydroxylamin in Bezug auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Schwefelsäure durch das Mesitylhydroxylamin übertroffen wird; nach etwa viertelstündigem Stehen ist die Reaction bei Letzterem vollendet. Das auf einem Nassfilter gesammelte Nitrosomesitylen ist, nachdem es ein wenig mit Alkohol gewaschen ist, fast chemisch rein (Schmp. 120–121°).

Das Filtrat enthält neben Mesidin Mesitylchinol, welches ihm durch oftmaliges Ausäthern entnommen wird; es hinterbleibt nach Entfernung des Lösungsmittels als hellbraunes, oft erst nach sehr langer Zeit erstarrendes Oel mit allen unten¹⁾ angegebenen Chinolreactionen.

Das Mesidin wurde der alkalisirten wässrigen Lösung, welche auch das correlativ zum Chinol erzeugte Ammoniak enthielt, durch Wasserdampf entzogen und theils als solches, theils als Acetmesidid identificirt.

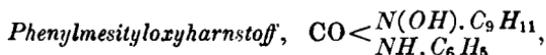
Gelangt die verdünnte Schwefelsäure in der Wärme zur Einwirkung auf Mesitylhydroxylamin, so verläuft der Process in gleichen Bahnen, wird aber durch beträchtliche Harzbildung gestört; ausserdem erfährt ein Theil des nur spärlich entstehenden Mesitylchinols Um-

lagerung²⁾ in Cumohydrochinon, , daher die warme schwefelsaure Lösung intensiv nach Cumochinon riecht. Aus 2 g

¹⁾ Vgl. diese Berichte 33, 273.

²⁾ Vgl. die nachfolgende Mittheilung.

Mesitylhydroxylamin und 50 ccm kochender Schwefelsäure (1:15 Gew.-Th.) wurde nur 0.1 g Trimethylchinol erzeugt; Hauptproducte der Reaction sind — vom Harz abgesehen — Nitrosomesitylen und Mesidin.



schied sich nach dem Eintragen von 1.2 g Phenylcyanat in eine Lösung von 1.5 g Mesitylhydroxylamin in 50 ccm Benzol nach einigen Minuten in weissen, verfilzten Nadeln ab, welche (schnell erhitzt) bei 116° unter Zersetzung schmelzen. Leicht in absolutem Alkohol, Aether und Aceton löslich.

0.1233 g Subst.: 0.3229 g CO₂, 0.078 g H₂O.

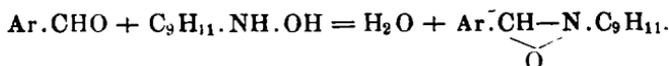
C₁₆H₁₈N₂O₂. Ber. C 71.11, H 6.66.

Gef. » 71.42, » 7.03.

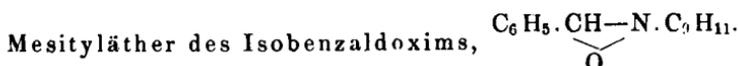
Die

Einwirkung von Aldehyden auf Mesitylhydroxylamin

vollzieht sich im Sinne der Zeichen



verläuft also in gleicher Richtung wie beim Phenylhydroxylamin¹⁾, aber in Folge der Gegenwart orthoständiger Methylgruppen erheblich langsamer; daher findet ein Theil des Mesitylhydroxylamins Zeit zu der (oben erörterten) Selbstzersetzung, deren Producte sich in der That neben dem betreffenden Mesityl-Isoaldoximäther isoliren lassen²⁾.



Eine Lösung von 2.6 g Mesitylhydroxylamin in 20 ccm lauwarmem Alkohol, welche mit 1.75 g Benzaldehyd versetzt war, enthielt nach zweistündigem Stehen keine Base mehr. Wasser schied eine schmierige Fällung ab, welche auf porösem Thon von öligen Antheilen befreit und dann aus kochendem Petroläther umkrystallisirt wurde.

Stark lichtbrechende, wasserhelle, bei 101.5—102° schmelzende Nadeln, leicht in den üblichen organischen Solventien (ausgenommen

¹⁾ Vgl. diese Berichte 27, 1556. Dass die Reaction in der dort angegebenen Weise verläuft, ist inzwischen durch Reduction des Reaction-productes zu Benzylamin bewiesen worden.

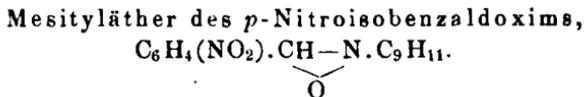
²⁾ Der Nachweis dieser Zersetzung wurde nur beim Studium der Einwirkung von Benzaldehyd auf Mesitylhydroxylamin durchgeführt.

Petroläther) löslich. Verdünnte Mineralsäuren zerlegen die Verbindung beim Erwärmen in ihre Generatoren.

0.1660 g Sbst.: 9.3 ccm N (21°, 723 mm).

$C_{16}H_{17}NO$. Ber. N 5.88. Gef. N 6.02.

In den dem Thon entzogenen Aetherextract liessen sich die Zersetzungsproducte des Mesitylhydroxylamins (Mesidin etc.) nachweisen.



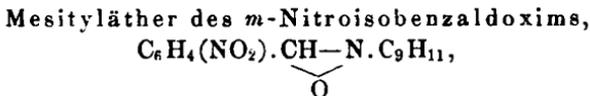
Dargestellt aus gleichen Mengen Mesitylhydroxylamin und *p*-Nitrobenzaldehyd, welche in alkoholischer Lösung 6 Stdn. bei Zimmertemperatur auf einander wirkten.

Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 156.5—157°, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Ligroin löslich.

0.1392 g Sbst.: 0.346 g CO_2 , 0.0714 g H_2O .

$C_{16}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 67.61, H 5.69.

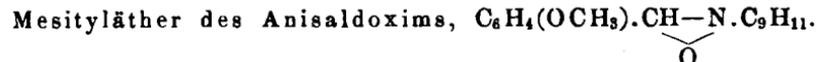
Gef. » 67.79, » 5.70.



wie die vorige Verbindung dargestellt und von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen. Gelbweisse Nadeln vom Schmp. 140.5—141°.

0.1333 g Sbst.: 0.3297 g CO_2 .

$C_{16}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 67.61. Gef. C 67.46.



Weisse, seideglänzende, bei 152—152.5° schmelzende Nadeln, leicht in Alkohol und Chloroform, mässig leicht in kaltem Benzol und schwierig in kaltem Ligroin löslich.

0.1248 g Sbst.: 0.3482 g CO_2 , 0.0762 g H_2O .

$C_{17}H_{19}NO_2$. Ber. C 75.83, H 7.06.

Gef. » 76.09, » 6.78.

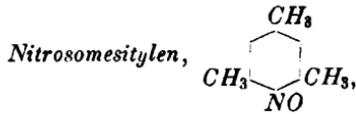
Während Diazobenzolchlorid auf Phenylhydroxylamin äusserst rasch und quantitativ, Phenylazohydroxyanilid, $C_6H_5.N(OH).N_2.C_6H_5$, bildend, einwirkt, findet

Reaction zwischen Diazobenzolchlorid und Mesitylhydroxylamin

überhaupt nicht statt; Ersteres wurde nahezu vollständig wieder zurückgewonnen¹⁾, während die Base sich in mehrfach erwähnter Weise

¹⁾ In Form von Phenylazo- β -Naphthol gewogen. Die wenigen Procente, die fehlten, entfallen auf geringe (unvermeidliche) Selbstzersetzung des Diazosalzes.

zu Nitrosomesitylen, Nitromesitylen und Mesidin zersetzte; alle drei wurden in reinem Zustand isolirt.



Eine Lösung von 0.5 g Mesitylhydroxylamin in ganz wenig Alkohol schied, in eine stark verdünnte, eisgekühlte, wässrige Lösung der berechneten Menge Eisenchlorid eingetragen, den in der Ueberschrift genannten Körper in weissen Krystallen ab, welche nach dem Waschen mit etwas verdünntem Alkohol 0.44 g wogen und chemisch rein waren. Derselbe Körper entsteht auch bei der Luftoxydation des Mesitylhydroxylamins bei Gegenwart von Wasser und besonders von Natronlauge (s. unten), sowie bei der Selbstzeretzung der Base.

Am zweckmässigsten stellt man Nitrosomesitylen, wie wir leider erst nach Abschluss unserer Versuche fanden, durch Oxydation von Mesidin dar; als Oxydationsmittel empfiehlt sich Caro'sche Lösung, in bekannter Weise aus 40 g Kaliumpersulfat, 45 g concentrirter Schwefelsäure und 100 g Eis bereitet und mit (etwa 100 ccm) concentrirter Pottaschelösung (1 : 1) neutralisirt¹⁾. 5 g käufliches Mesidin (1 Mol.) verwandelten sich, als sie bei gewöhnlicher Temperatur eine halbe Stunde mit 90 ccm dieser Oxydationsflüssigkeit (4 Atome Sauerstoff) und 250 ccm Wasser durchgeschüttelt wurden, in eine vollständig feste Krystallmasse, welche — mit Wasser und nach dem Trocknen gründlich mit Petroläther ausgewaschen — 2.5 g wog und aus fast reinem Nitrosomesitylen (Schmp. 119°, statt 122°) bestand. Das wässrige Filtrat wurde ausgeäthert und aus dem Aetherextract und der petrolätherischen Lösung durch gemeinsames Ausschütteln mit Salzsäure 2 g Mesidin zurückgewonnen; aus dem Aether-Petroläther liess sich alsdann noch 0.1 g reines Nitrosomesitylen isoliren. Die Ausbeute an Letzterem (2.6 g aus 3 g Mesidin) wird sich vielleicht durch Vermehrung der relativen Menge activen Sauerstoffs steigern lassen.

Nitrosomesitylen²⁾ bildet perlmutterglänzende, irisirende Blättchen oder Tafeln vom Schmp. 122°; bisweilen (aber selten) erhielt man aus erkaltendem Eisessig oder Ligroïn Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt, welche beim Umkrystallisiren wieder in die Blättchenform

¹⁾ Die Lösung enthielt 0.8 pCt. activen Sauerstoff.

²⁾ v. Pechmann und Nold finden 129°, diese Berichte 81, 561. Wir haben nach dem Erscheinen dieser Publication unsere Beobachtungen controlirt und — wie früher — 122° gefunden.

übergangen. Hrn. Prof. Grubenmann verdanken wir folgende Angaben über ein aus Aceton abgeschiedenes Präparat:

System: rhombisch.

$$\begin{array}{ll} (001) (110) (111) & (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 99^\circ 30' \\ \text{optisch anomal} & (110) : (110) = 80^\circ 30' \end{array}$$

Nitrosomesitylen schmilzt mit hell grasgrüner Farbe, welche jedoch durch die geringsten Verunreinigungen verdeckt wird; in Alkohol, Benzol, Aceton (Letzteres ist besonders zum Umkrystallisiren geeignet) löst es sich bei Kochhitze leicht, viel weniger in der Kälte; Chloroform und Aether nehmen es schon in der Kälte leicht auf, Petroläther und Ligroin schwer, Wasser fast garnicht. Die Lösungen zeigen bei gewöhnlicher Temperatur eine ganz schwache, hellgrünliche Farbe, welche sich aber beim Kochen zu grasgrün vertieft, um beim Abkühlen, auch wenn keine Substanzausscheidung stattfindet, allmählich wieder zu verblassen. Wie in einer anderen Mittheilung auseinandergesetzt werden soll, und wie der unten mitgetheilte kryoskopische und ebullioskopische Befund zeigt, hängen diese Farbenercheinungen mit dem durch Temperaturänderung bedingten Wechsel der Molekulargrösse zusammen; die einfache Molekel ist grün, der Molekularverband farblos¹⁾. Verunreinigungen verdecken, bezw. schwächen das optische Phänomen.

Nitrosomesitylen ist mit Dampf leicht — wenn auch erheblich schwerer als Nitrosobenzol — flüchtig; der diesem eigenthümliche Geruch, welchen die meisten analogen und homologen Nitrosokörper besitzen, fehlt dem Nitrosomesitylen ebenso wie dem 1.3-Dimethyl-

2-Nitrosobenzol CH_3  CH_3 ; beide diorthomethylirten Nitroso-

kohlenwasserstoffe entwickeln selbst beim Kochen mit Wasser einen nur ganz schwachen, garnicht an Nitrosobenzol erinnernden Geruch²⁾.

Nitrosomesitylen lässt sich Jahre lang im geschlossenen Gefäss ohne jede Veränderung aufbewahren.

0.1158 g Sbst.: 0.3083 g CO_2 , 0.0818 g H_2O . — 0.1246 g Sbst.: 0.3316 g CO_2 , 0.0837 g H_2O . — 0.1307 g Sbst.: 11.05 ccm N (20°, 720 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$. Ber. C 72.48, H 7.38, N 9.39.
Gef. » 72.60, 72.58, » 7.85, 7.46, » 9.18.

¹⁾ Das entspricht den von O. Piloty bei aliphatischen Nitroverbindungen gemachten Beobachtungen, vgl. diese Berichte 31, 456.

²⁾ Dieser sehr schwache Geruch, der beim Kochen mit Wasser allmählich zum Vorschein kommt, ist vielleicht auf die dabei entstehenden Nitrokörper zurückzuführen.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen.
M ber. = 150.

Lösungs- mittel Benzol	Subst.	Proc.- Gehalt	δ	M		
19.28	0.1371	0.711	0.154 ⁰	245.5	Der äusserst schwachen Farbe entsprechend, welche die Lösungen des Nitrosomesitylen in der Kälte besitzen, zeigen die kryoskopischen Bestimmungen die Gegenwart einer grösseren Anzahl von (ungefärbten) Molekülcomplexen an.	
19.28	0.2842	1.475	0.300 ⁰	269.0		
19.28	0.4742	2.459	0.474 ⁰	278.9		
14.87	0.2229	1.49	0.3257 ⁰	230.1		
14.87	0.3080	2.07	0.436 ⁰	237.5		
14.87	0.3820	2.56	0.5277 ⁰	243.4		
11.48	0.1998	1.77	0.345 ⁰	252.0		
11.48	0.3135	2.73	0.547 ⁰	249.6		
Lösungs- mittel Eisessig						
14.581	0.1386	0.941	0.160 ⁰	230.5		
14.581	0.2766	1.877	0.320 ⁰	231.1		
14.581	0.4031	2.736	0.445 ⁰	241.0		

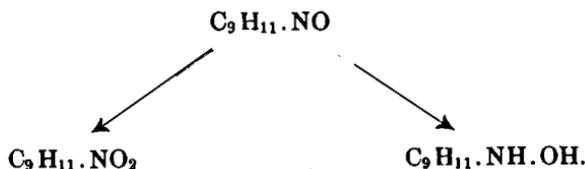
Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen. Nach
Landsberger. M ber. = 150.

Lösungs- mittel Benzol	Subst.	Proc.- Gehalt	δ	M	
10.87	0.2041	1.852	0.305 ⁰	162.2	In Uebereinstimmung mit der grasgrünen Farbe der heissen Lösungen zeigt der ebullioskopische Befund in diesen die überwiegende Anwesenheit von Einzelmolekeln. Mit wachsender Concentration nimmt die Zahl derselben ab.
11.99	0.1402	1.169	0.210 ⁰	148.6	
Lösungs- mittel Aceton					
11.89	0.4229	3.557	0.325 ⁰	182.75	
10.90	0.1738	1.595	0.180 ⁰	144.6	
9.45	0.5000	5.291	0.480 ⁰	184.1	
10.47	0.1516	1.450	0.145 ⁰	166.7	

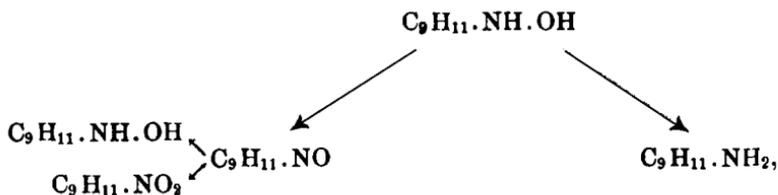
Bei mehrstündiger Behandlung mit kochendem Wasser wird Nitrosomesitylen vollständig zersetzt unter Bildung von Nitromesitylen (rein isolirt als solches und als Trinitromesitylen vom Schmp. 232⁰), Mesidin (identificirt als Acetylproduct vom Schmp. 217⁰) und kleinen Mengen Trimethylchinol¹⁾ (abgeschieden als Benzoylderivat vom

¹⁾ Vgl. die folgende Mittheilung.

Schmp. 128⁰) und Ammoniak. Offenbar bewirkt das Wasser eine correlative Oxydation und Reduction:



Das Mesitylhydroxylamin zersetzt sich dann weiter unter der Einwirkung des kochenden Wassers (s. oben):



sodass schliesslich sämmtliches Nitrosomesitylen zerstört und durch ein Gemisch von Nitro- und Amido-Mesitylen ersetzt wird. Trimethylchinol und Ammoniak sind Umwandlungsproducte intermediär erzeugten Mesitylhydroxylamins¹⁾.

Während Nitrosobenzol sich mit Phenylhydroxylamin in kürzester Zeit quantitativ zu Azoxybenzol umsetzt, findet zwischen Nitrosomesitylen und dem zugehörigen Hydroxylamin überhaupt keine Einwirkung statt; erwärmt man, so zersetzt sich das Mesitylhydroxylamin für sich selbst in der wiederholt erörterten Weise. So erklärt es sich, dass unter gleichen Umständen, unter welchen aus Phenylhydroxylamin Azoxybenzol erhalten wird (als secundäres Product der Vereinigung von primär erzeugtem Nitrosobenzol mit intactem Phenylhydroxylamin), aus Mesitylhydroxylamin Nitrosomesitylen entsteht — z. B. bei der Einwirkung von Luft und Wasser oder Luft und Natronlauge.

Im Gegensatz zu Nitrosobenzol und den übrigen Homologen reducirt Nitrosomesitylen (und ebenso das andere orthodimethylirte Ni-

trosoaryl CH_3  CH_3) Fehling's Lösung nicht beim Kochen --

auch nicht, wenn man durch Alkoholzusatz für Lösung genügender Substanzmengen Sorge trägt. Diese Erscheinung beruht vermuthlich darauf, dass die beiden orthodimethylirten Arylhydroxylamine äusserst

¹⁾ Vgl. die folgende Mittheilung.

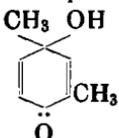
schwer (aus sterischen Gründen) durch Alkalien verändert werden und daher die Spaltung in $R.NO_2 + R.NH.OH$ (die wohl bei den übrigen das Reductionsvermögen gegen kochende Fehling'sche Lösung bedingt) in diesem Falle ausbleibt.

Zürich. Analytisch-chem. Laborat. des eidgen. Polytechnicums.

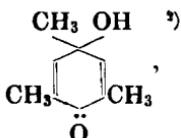
611. Eug. Bamberger und Adolf Rising:
Ueber Mesitylchinol.

(Eingegangen am 20. December.)

Die Chemie des Mesitylchinols und die Art seiner Entstehung aus Mesitylhydroxylamin bedarf keiner besonderen Schilderung, da beides sich zur Genüge aus der im gleichen Heft (S. 3600) befindlichen Mittheilung »Ueber den Mechanismus der Umlagerung von Hydroxylaminen in Amidophenole« ergibt. Der allgemeine Charakter der Chinole ist bei dem nachfolgend behandelten Repräsentanten durch die Anwesenheit der antireactiv wirkenden, orthoständigen Alkyle etwas modificirt; Mesitylchinol lässt sich beispielsweise — zum Unterschied

von dem niederen Homologen¹⁾  — unter den üblichen

Versuchsbedingungen mit Arylhydrazinen nicht in Wechselwirkung bringen; die Reactionsfähigkeit des Carbonyls ist sterisch gehemmt.

Mesitylchinol (2.4.6-Trimethylchinol), 

entsteht nicht nur durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure (vergl. die vorhergehende Mittheilung), sondern auch von destillirtem Wasser auf Mesitylhydroxylamin; zweckmässig arbeitet man mit Letzterem und zwar bei gewöhnlicher Temperatur:

Durch eine Suspension von 20 g Mesitylhydroxylamin in 400 ccm Wasser wurde so lange ein mit alkalischem Permanganat gereinigter

¹⁾ Vgl. die Abhandlung von Bamberger und Brady im gleichen Heft (S. 3642).

²⁾ Ueber die Bezeichnung vergleiche die vorhergehende Mittheilung.