

schritten, lässt man das Ansatzrohr *B* los, und die Flüssigkeit stellt sich bei *A* von selbst auf den Nullpunkt ein. Für lichtempfindliche Lösungen wird der Apparat aus braunem Glase hergestellt.

Der gesetzlich geschützte Apparat wird von der Fabrik chemischer Apparate, Max Kaehler & Martini, Berlin W., angefertigt.

452. S. Landau: Zur Kenntniss des Mesitylens.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCLXXXIV.]

(Eingegangen am 8. October.)

In der Reihe der Amidoderivate des Mesitylens fehlten zur Zeit diejenigen, welche die Amidogruppe in der Seitenkette enthalten. Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. S. Gabriel habe ich es unternommen, das ω -Mesitylamin und das ω_2 -Diamidomesitylen vermittelst der von ihm vorgeschlagenen Methode zu bereiten.

I. ω -Mesitylamin und Derivate.

1) ω -Mesitylphthalimid, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$.

Gleiche Gewichtstheile ω -Mesitylbromid $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ und Phtalimidkalium werden in einem Mörser sorgfältig verrieben, alsdann im Oelbad erst eine halbe Stunde bei 220° und dann allmählich bis 235° etwa zwei Stunden lang erhitzt. Eine Probe der braunen, teigigen Masse muss beim Erkalten völlig erstarren. Das Reactionsproduct wird zerkleinert, behufs Entfernung des Bromkaliums mit Wasser ausgekocht und zuletzt durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge in der Kälte von Phtalimid befreit. Aus Eisessig fällt das Mesitylphthalimid in schneeweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 157° aus; sie sind in heissem Eisessig und Alkohol leicht löslich, viel schwerer in Aether, Benzol, Chloroform.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	Gefunden	
C	76.98	76.77	— pCt.
H	5.66	5.92	— „
N	5.28	—	5.30 „

2) *ω*-Mesitylphtalaminsäure,

Die Phtalimidverbindung wurde mit 10procentiger Kalilösung auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Salzsäure fiel die freie Aminsäure aus. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Benzol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 152° und ist unlöslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwerer in Benzol.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$	Gefunden		
		I.	II.	
C	72.09	72.23	—	pCt.
H	6.00	6.44	—	»
N	4.95	—	4.94	»

Das Silbersalz der Mesitylphtalaminsäure ist ein weisser krystallinischer Niederschlag und zersetzt sich oberhalb 182°.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{Ag}$	Gefunden
Ag	27.69	27.70 pCt.

3) Salzsäure und Mesitylphtalaminsäure.

2 g Mesitylphtalaminsäure wurden mit der 5fachen Menge concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler 3 Stunden lang gekocht in der Erwartung, dass die Aminsäure unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser sich in die zugehörige Aminbase und Phtalsäure spalten werde. Die Einwirkung vollzog sich jedoch nach dieser Richtung blos zum kleinsten Theile (0.5 g salzsaures Salz), während der grössere Theil der angewandten Säure in das Imid zurückgegangen war¹⁾.

4) Salzsäure und Mesitylphtalimid.

Da die Mesitylphtalaminsäure durch kochende Salzsäure nur theilweise in das Amin übergeführt wird, wurde in der Folge das nachstehende Verfahren eingeschlagen.

Man schliesst das Mesitylphtalimid mit der 5fachen Menge concentrirter Salzsäure in ein Glasrohr ein und erhitzt es etwa 6 Stunden lang auf 190—200°. Der Rohrinhalt wird filtrirt, der Rückstand mit wenig Wasser gewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Es hinterbleibt das salzsaure Salz des Mesitylamins, mit etwas Phtalsäure vermengt. Zur Trennung von der letzteren wird das gelbliche Pulver in möglichst wenig kaltem Wasser

¹⁾ Die Rückbildung des Imids aus Aminsäuren ist in analogen Fällen mehrfach beobachtet worden; s. Gabriel, *diese Berichte* XXII, 3256.

aufgenommen und von der viel schwerer löslichen Phtalsäure abfiltrirt. Aus der concentrirten Lösung des Chlorhydrats scheidet festes Kaliumhydroxyd ein braunes Oel aus, welches, von dem Wasser getrennt, mit Kali getrocknet und hierauf destillirt,

ω -Mesitylamin, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2NH_2$

liefert. Die Base ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die stark nach Häringslake riecht, und siedet unzersetzt bei $217-218^\circ$ bei einem Barometerstand von 756 mm. An der Luft zieht sie mit grosser Begierde Kohlensäure an, welchem Umstande es zugeschrieben werden muss, dass bei wiederholten Verbrennungen Kohlenstoff und Wasserstoff regelmässig zu niedrig gefunden wurden.

Ber. für $C_9H_{13}N$	Gefunden	
C 80.00	78.72 pCt.	} mittlere } Zahlen
H 9.63	9.23 »	
N 10.37	10.57 »	

Das Chlorhydrat krystallisirt in 4seitigen Prismen vom Schmelzpunkt 244° .

Ber. für $C_9H_{14}NCl$	Gefunden
C 62.97	62.52 pCt.
H 8.10	8.64 »

Das salpetersaure Salz krystallisirt in langen, weissen Nadeln.

Ber. für $C_9H_{14}N_2O_3$	Gefunden
C 54.54	54.36 pCt.
H 7.07	7.56 »

Das Pikrat krystallisirt in gelben, rhombischen Krystallen, die bei 225° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_4O_7$	Gefunden
N 15.38	15.13 pCt.

Das Chlorplatinat tritt in goldgelben, 6seitigen Blättern vom Schmelzpunkt 204° auf.

Ber. für $C_{18}H_{28}N_2Cl_6Pt$	Gefunden
Pt 28.64	28.61 pCt.

ω -Mesitylacetamid, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2.NH.CO.CH_3$.

5 g salzsaures Mesitylamin wurden mit 2.5 g essigsauerm Natron und 10 g Essigsäureanhydrid erhitzt, und die überschüssige Säure nahezu vollständig verdampft. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein Oel aus, das alsbald erstarrte und hierauf mit wenig Wasser ausgekocht wurde. Aus heissem Wasser fällt die Verbindung zunächst in kleinen Oeltropfen aus, welche nach längerem Stehen in der Kälte in zolllangen Nadeln anschliessen. Aus verdünntem Eisessig und Alkohol krystallisirt der Körper in dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 78° .

Ber. für $C_{11}H_{15}NO$
N 7.06

Gefunden
7.83 pCt.

ω -Mesitylbenzamid, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$,
bildet sich beim Schütteln einer wässrigen Lösung von salzsaurem Mesitylamin mit überschüssigem Natronhydrat und Benzoylchlorid. Das Amid scheidet sich in gelblichen Oeltropfen aus, welche durch Reiben und längeres Stehen in der Kälte erstarren. Aus einer concentrirten alkoholischen Lösung krystallisirt die Verbindung in weissen, kugelförmig zusammengeschossenen Nadeln vom Schmelzpunkt 78° ; sie ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Ber. für $N_{16}H_{17}NO$
N 5.85

Gefunden
6.01 pCt.

ω -Mesitylharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2(CH_3)_2C_6H_3$.

Erwärmt man eine wässrige Lösung von salzsaurem Mesitylamin mit der berechneten Menge (1 Mol.) Kaliumcyanat, so fällt alsbald ein voluminöser Brei von Mesitylharnstoff aus. Das Product wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, hierauf mit wenig Wasser mehrmals ausgekocht und alsdann aus heissem Alkohol in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 181° gewonnen.

Die Verbrennungen ergaben trotz mehrfacher Wiederholung mit neuem Material stets etwas zu niedrige Zahlen für Kohlenstoff.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2O$	I	II	Gefunden III	IV	V	
C	67.41	66.02	65.48	65.79	65.47	—	pCt.
H	7.86	8.40	8.29	8.35	8.23	—	„
N	15.53	—	—	—	—	15.73	„

ω -Mesitylthioharnstoff, $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot (CH_3)_2C_6H_3$.

Salzsaures Mesitylamin und Rhodankalium wurden in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Umsetzung vollzieht sich sofort, jedoch findet keine Ausscheidung statt, da der Körper in heissem Wasser gelöst bleibt. Nach dem Eindampfen zur Trockne wird das Product aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält feine, weisse Nadeln, welche sich in Alkohol und Eisessig leicht lösen, nach längerem Stehen an der Luft gelb färben und bei 135° schmelzen.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2S$
S 16.49

Gefunden
16.54 pCt.

Di- ω -mesitylthioharnstoff, $CS[NH \cdot CH_2 \cdot (CH_3)_2C_6H_3]_2$.

Bringt man etwas mehr als die berechnete Menge Schwefelkohlenstoff tropfenweise mit Mesitylamin zweckmässig in alkoholischer Lösung zusammen, so tritt unter starker Erwärmung eine Reaction

ein. Die erstarrte Masse wird mit Alkohol oder Wasser zwei Stunden lang gekocht, bis Schwefelwasserstoff nicht mehr entweicht. Aus heissem Alkohol krystallisirt das Product in dünnen, langen Nadeln, welche bei 165° schmelzen.

Ber. für $C_{19}H_{24}N_2S$		Gefunden	
N	8.96	8.85	— pCt.
S	10.25	—	10.57 »

Allylmesitylthioharnstoff, $C_3H_5.NH.CO.NH.CH_2(CH_3)_2C_6H_5$ bildet sich, wenn man Allylsenöl in berechneter Quantität tropfenweise auf Mesitylamin einwirken lässt. Es resultirt eine syrupähnliche Flüssigkeit, die langsam erstarrt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird aus wenig Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 91° erhalten.

Ber. für $C_{13}H_{18}N_2S$		Gefunden	
S	13.67	13.47	pCt.

Dinitromesitylacetamid, $C_6H(NO_2)_2(CH_3)_2CH_2.NH.CO.CH_3$. Die im Vorhergehenden beschriebene Acetylverbindung des Mesitylamins, wurde in die 4–5fache Menge mit Eiswasser gekühlter, rauchender Salpetersäure nach und nach eingetragen. Das Amid löste sich auf unter dunkler Rothfärbung, welche rasch verschwand. Die Lösung wurde hierauf in kaltes Wasser gegossen, wobei der Nitrokörper sich als gelbe Schleimmasse absetzte. Nach dem Neutralisiren der Säure mit Ammoniak fiel eine weitere Portion derselben Verbindung krystallinisch aus. Das Nitroproduct krystallisirt aus einem heissen Gemisch von Wasser und Alkohol in langen, dünnen, schwachgelblichen Prismen vom Schmelzpunkt 162° . Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Säuren, wenig in kaltem Wasser.

Ber. für $C_{11}H_{13}N_2O_5$		Gefunden	
C	49.43	49.25	— pCt.
H	4.87	5.44	— »
N	15.73	—	15.49 »

Dinitromesitylamin, $C_6H(NO_2)_2(CH_3)_2CH_2.NH_2$

Die Spaltung des vorstehenden Acetamids vollzieht sich durch Behandeln mit Salzsäure (vom spec. Gew. 1.1) im Schiessrohr bei 150° . Der Röhreninhalt wird zur Trockne eingedampft, und es hinterbleibt das Chlorhydrat des Amins. Die mit Alkali freigemachte Base stellt eine braune, geruchlose Flüssigkeit dar, welche wegen ihrer voraussichtlich leichten Zersetzbarkeit der Destillation nicht unterzogen wurde.

Das Chlorhydrat krystallisirt in rosafarbenen Blättchen, welche bei 245° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in conc. Salzsäure und absol. Alkohol.

Ber. für $C_9H_{12}N_3O_4Cl$
Cl 13.57

Gefunden
13.66 pCt.

Das Pikrat krystallisirt aus heissem Wasser in langen, hellgelben Prismen, welche bei 220° sich zersetzen; es ist unlöslich in Alkohol.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_6O_{11}$
C 39.64
H 3.08

Gefunden
39.23 pCt.
3.41 „

Das Chlorplatinat fällt aus heissem Wasser in goldgelben Blättchen aus.

Ber. für $C_{18}H_{24}N_6O_8PtCl_6$
Pt 22.68

Gefunden
22.48 pCt.

Bei der Reduction des Dinitromesitylamins mit Zinn und Salzsäure wurde eine charakterisirebare Base nicht erhalten.

II. ω_2 -Diamidomesitylen und Derivate.

1. ω_2 -Diphtalimidomesitylen, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot (CH_2 \cdot N \cdot C_8H_4O_2)_2$.

ω_2 -Dibrom- oder ω_2 -Dichlormesitylen werden mit 2 Mol. Phtalimidkalium im Mörser fein verrieben und im Oelbade auf 220 – 240° erhitzt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde ist die Reaction zu Ende, indem sich eine braune, steinharte Masse gebildet hat. Das Product ist aus dem Rundkolben schwer zu entfernen; es empfiehlt sich deshalb, letzteren, wenn er noch heiss ist, in kaltes Wasser zu tauchen und nach dem Zersprengen des Kolbens die Masse vom Glase zu trennen. Das Wasser wird hierauf zum Kochen gebracht und abfiltrirt. Zur Entfernung des Phtalimids zieht man das Product mit kalter, verdünnter Natronlauge aus und krystallisirt es aus heissem Nitrobenzol um. Die Krystallmasse wird auf Thon gestrichen und dann aus Eisessig nochmals krystallisirt. Die so erhaltenen, bräunlich gefärbten Nadeln zeigen den Schmelzpunkt von 244° . In Alkohol und sonstigen niedrig siedenden Lösungsmitteln ist die Verbindung fast unlöslich.

Ber. für $C_{25}H_{18}N_2O_4$

C 73.17
H 4.39
N 6.83

Gefunden
73.88 — pCt.
4.65 — „
— 7.0 „

2. Mesitylendiphtalaminsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot [CH_2NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H]_2$.

Wässriges Alkali führt die Diphtalylverbindung nur schwierig in die Aminsäure über. Die Reaction verläuft weit leichter und vollständiger bei Anwendung von verdünnter, alkoholischer Kalilauge in der Siedehitze. Das Kochen wird am Rückflusskühler so lange fortgesetzt, bis alle Substanz in Lösung gegangen ist. Der Alkohol wird

hernach weggedampft, das leichtlösliche Kalisalz in viel Wasser aufgenommen und die Aminsäure mit Salzsäure freigemacht, wobei sie als schleimige Masse ausfällt. Durch wiederholtes Lösen in verdünntem Ammoniak, Filtriren und Zusatz von Salzsäure, erhält man die Verbindung in weissen Prismen vom Schmelzpunkt 187° . Sie ist in Wasser schwer, in Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich. Das aus dem Ammoniumsalz dargestellte Silbersalz ist schwer löslich und krystallisirt in weissen Blättchen, die sich in trockenem Zustand rasch violett färben.

Ber. für $C_{25}H_{20}N_2O_6Ag_2$	Gefunden
Ag 32.72	32.46 pCt.

Längeres Kochen mit conc. Salzsäure führt die Mesitylendiphtalaminsäure in das Diamin über; ebenso wie bei der analogen Monoaminsäure ist jedoch die Reaction keine vollständige, es findet vielmehr eine Rückbildung des Diimids statt. Die Spaltung musste deshalb auch hier im geschlossenen Rohr vorgenommen werden.

3. ω_2 -Diamidomesitylen, $CH_3.C_6H_3(CH_2.NH_2)_2$.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure im Schiessrohr auf $200-220^{\circ}$ verwandelt sich die Diphtalylverbindung vollständig in das Diamin. Der Röhreninhalt wird von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltrirt, letztere mit kaltem Wasser nachgewaschen und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Man nimmt den Rückstand in wenig kaltem Wasser auf und filtrirt von der schwerer löslichen Phtalsäure ab. Die Lösung des Chlorhydrats wird im Scheidetrichter mit festem Kali versetzt, das ausgeschiedene braune Oel getrocknet und hierauf destillirt. Das Diamin geht als wasserhelle Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch bei 268° über. An der Luft zieht es mit grosser Begierde Kohlensäure an und liefert mit Säuren gut krystallisirte, sehr leicht lösliche Salze. Das Pikrat und Chlorplatinat sind dagegen in Wasser schwer löslich.

Das Pikrat krystallisirt in kleinen hellgelben Nadelchen, die sich bei 235° energisch zersetzen.

Ber. für $C_{21}H_{20}N_8O_{14}$	Gefunden
C 41.40	41.10 — pCt.
H 3.28	3.75 — »
N 18.42	— 18.59 »

Das Platinsalz krystallisirt in gelben Blättchen, die bei 258° zerfallen:

gef. 34.97 pCt., ber. für $C_9H_{16}N_2Cl_6Pt$: 35.23 Pt.

Zur Darstellung der Diacetylverbindung mischt man das salzsaure Diamin mit der berechneten Quantität entwässerten Natriumacetats, fügt die 5–6fache Menge Essigsäureanhydrid hinzu und er-

wärmt auf dem Wasserbade etwa 1 Stunde lang. Das Reactionsproduct wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten der Lösung erhält man weisse Nadeln, welche bei 165° schmelzen. Die Diacetylverbindung ist leicht löslich in heissem Wasser, conc. Salzsäure, Benzol und Chloroform und giebt mit Platinchlorid ein schön krystallisirtes Doppelsalz.

Ber. für $C_{13}H_{13}N_2O_2$	Gefunden
C 61.41	61.18 pCt.
H 7.08	7.41 „

453. Hugo Cassirer: Zur Kenntniss des *o*-Cyan- und *o*-Nitrobenzylchlorids.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCLXXXV.]

(Eingegangen am 8. October.)

I. Ueber *o*-Cyanbenzylchlorid¹⁾

und seine Derivate liegt bereits eine Reihe von Untersuchungen vor. Ich habe einige weitere Versuche mit jenem Chloride angestellt.

1. *o*-Cyanbenzylchlorid und Natriumphenolat, resp. -alkoholat.

Gabriel hat beobachtet, dass bei der Einwirkung von Salpetrigsäure auf *o*-Cyanbenzylamin statt des erwarteten *o*-Cyanbenzylalkohols das isomere Phtalimidin entsteht.

Aus dem *o*-Cyanbenzylalkohol sollte man nun durch Wasserstoffzufuhr einen Amidoalkohol, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot NH_2 \\ CH_2 \cdot OH \end{smallmatrix}$ und aus diesem durch Wasserabspaltung eine Verbindung $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > NH$ erhalten.

Ich versuchte daher, mit Umgehung des anscheinend nicht existenzfähigen *o*-Cyanbenzylalkohols, zunächst Aether desselben $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OR$ direct zu bereiten, um diese alsdann zu $NH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OR$ zu reduciren. Das gewünschte Ziel wurde nicht erreicht, weil die Reduction fast völlig resultatlos verlief. Die dargestellten Aether sind im Folgenden beschrieben.

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XX, 2231, XX, 2499; Gabriel und Otto, diese Berichte XX, 2222; Gabriel und Hausmann, diese Berichte XXII, 2017, XXII, 2019; Eichelbaum, XXII, 2973; Gabriel und Day, diese Berichte XXIII, 2479; Drový, ebend. XXIV, 2563.