

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.

sicher nach Belieben die mono- oder die diacetylierten Durole erhalten kann:

Es hat sich gezeigt, dass, beim Vermeiden längeren Erhitzens, mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid zuerst immer das Bi-Derivat entsteht, welches aber, wenn man, wie bei dem Friedel-Crafts'schen Verfahren üblich ist, längere Zeit erhitzt, durch Abspaltung von Acetyl in das Mono-Derivat übergeht.

Es kommt also nur darauf an, bei der Darstellung die Erwärmung soviel als möglich zu beschränken, um mit Sicherheit das Bi-Derivat zu gewinnen. Arbeitet man, wie gewöhnlich, längere Zeit in gelinder Wärme, so erhält man nur das Mono-Derivat.

Beim Benzol und Mesitylen scheinen, nach den bis jetzt gemachten Versuchen, ähnliche Derivate auf die besprochene Weise nicht zu entstehen, denn selbst beim Arbeiten unter Eiskühlung entstanden sofort Acetophenon bzw. Monoacetomesitylen. Diese Versuche werden indessen noch fortgesetzt. Versuche in der Thiophenreihe sind im Gange.

Im Folgenden geben wir eine Beschreibung des Verfahrens und der erhaltenen Körper:

Diacetyldurol. 1 g Durol wurde mit 2—3 g frisch destillirtem Acetylchlorid in 15 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, gut abgekühlt und allmählich ca. 6 g Aluminiumchlorid zugefügt. Nach höchstens 15 minutenlangem, gelindem Sieden auf dem Wasserbade wurde der Schwefelkohlenstoff möglichst rasch verdampft. Die Operation des Erhitzens und Verdampfens des Schwefelkohlenstoffes darf insgesamt höchstens 20 Minuten in Anspruch nehmen, da sich sonst, wie oben erwähnt, eine Acetylgruppe wieder abspaltet. Das Aluminiumchlorid wurde alsdann vorsichtig mit Eisstückchen zersetzt, verdünnte Salzsäure zugefügt, und der abgeschiedene Niederschlag abgesaugt. Die fast weisse Masse wurde auf Thon getrocknet und darauf der fractionirten Destillation unterworfen, wobei das Diacetyldurol zwischen 323 und 326° übergeht. Es zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol oder Aether, worin es nicht sehr löslich ist, den Schmp. 178° C. Aus Aether krystallisirt das Diacetyldurol in glänzenden, sechsseitigen Blättchen.

Das Monoacetyldurol wurde bei gleicher Darstellung, jedoch unter $\frac{1}{2}$ —1 stündigem Kochen erhalten. Es besitzt den Schmp. 73° C., und den Sdp. 255—260° C.

Diacetylisodurol. 2 g reines Isodurol, erhalten aus Monobrommesitylen mit Methyljodid und Natrium, und uns vom Entdecker, Hrn. Prof. Jannasch freundlichst überlassen, wurden mit 4—5 g Acetylchlorid und 5 g Aluminiumchlorid genau wie beim ersten Ver-

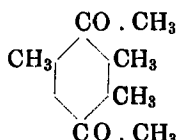
such behandelt. Die Ausbeuten bei diesen Reactionen sind fast theoretische. Das Diacetylderivat destillirt bei 312—317° C. über und ist aus verdünntem Alkohol oder auch aus Aether schön krystallisirt zu erhalten. Aus letzterem scheidet es sich bei freiwilligem Verdunsten in seideglänzenden Täfelchen ab, vom Schmp. 121° C.

Analyse: Ber. Procente: C 77.06, H 8.26.

Gef. » » 76.38, » 8.35.

Das Entstehen eines solchen Körpers erscheint dadurch etwas auffallend, dass in demselben die beiden Acetylgruppen in der Meta-Stellung zu einander angenommen werden müssten.

Es mag daher die Bemerkung nicht unterdrückt werden, dass die Zusammensetzung des Diacetyldurols sich von derjenigen seines nächst niederen Homologen nur sehr wenig unterscheidet, so dass die bisher einzig vorliegende Verbrennung nicht unzweifelhaft entscheidend für die Auffassung des Körpers ist. Es wäre denkbar, dass die zweite Acetylgruppe, um in die Para-Stellung zur ersten treten zu können, eine Methylgruppe verdrängt (wie Aehnliches ja bei Chloraluminiumreactionen öfter beobachtet ist) und dass der Körper als Diacetylderivat eines Trimethylbenzols, etwa von der Formel:



aufzufassen wäre. Um diesen, hier nur vermuthungsweise geäußerten Gedanken zu prüfen, soll die Substanz in grösserem Maassstabe bereitet und einer genauen Untersuchung unterzogen werden.

Monoacetylisodurol. Es wurde gerade wie bei dem vorausgehenden Versuche verfahren, jedoch zwei Stunden gekocht. Die Reactionsmasse wurde nach Zufügen von Eis und Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt. Das Monoacetoisodurol wurde in fast theoretischer Ausbeute als Oel erhalten, das bei 255 — 260° destillirt.

Dipropionyldurol. Auf 1 g Durol nimmt man 2.5 g frisch destillirtes Propionsäurechlorid, versetzt mit Aluminiumchlorid und erwärmt höchstens 15—20 Minuten auf dem Wasserbade. Schon auf Zusatz von Eiswasser und Salzsäure fällt das Keton rein weiss aus und ist leicht durch Filtriren zu gewinnen. Nach dem Fractioniren und mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zeigte es den Schmp. 176° C. Sdp. 330 — 335° C.

Analyse: Ber. Procente: C 78.05, H 8.94.

Gef. » » 78.8, 78.3, 78.1, 77.7, 78.3.

» » H 8.69, 8.94, 8.94, 8.72, 8.94.

Monopropionyldurol bildet sich bei einstündigem Erhitzen der zur Darstellung des Di-Derivates verwendeten Substanzen im gleichen Mengenverhältniss. Es geht bei 265 — 270° C. über und schmilzt in reinem Zustande bei 79° C.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

826. Felix Muhr: Ueber eine Gesetzmässigkeit bei der Spaltung aromatischer Ketonsäuren.

(Eingegangen am 24. December.)

Bei Gelegenheit seiner Arbeiten über die Esterbildung aromatischer Säuren versuchte Hr. Prof. Victor Meyer die *s*- β -Trimethylbenzoylpropionsäure mittels Jodwasserstoff zu Mesitylbuttersäure zu reduciren, fand jedoch, dass dabei eine Spaltung in Mesitylen und Bernsteinsäure eingetreten war¹⁾. Ich wurde daraufhin veranlasst, diese Erscheinung an homologen Verbindungen näher zu studiren und namentlich zu untersuchen, ob die Spaltung in den betreffenden Kohlenwasserstoff und Bernsteinsäure auch bei anderen Radicalen eintrete. Statt Jodwasserstoff habe ich mich bei den folgenden Versuchen der Salzsäure bedient, mit welcher die Spaltung ebenfalls gelingt. Von den zu untersuchenden Ketonsäuren waren bis jetzt, ausser der einfachsten β -Benzoylpropionsäure, in der Literatur nur die vom *m*- und *p*-Xylol, sowie vom Pseudocumol sich ableitenden homologen Säuren²⁾ beschrieben. Ich bediente mich bei der Darstellung dieser und der folgenden noch unbekanntenen Säuren der Burker'schen, von Claus (l. c.) modificirten Methode, indem ich dem betreffenden Kohlenwasserstoffe, in der achtfachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, die molekulare Menge Bernsteinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid hinzufügte. Die Reaction war unter schwacher Salzsäure-Entwicklung meistens nach 24stündigem Stehen beendet; bei den schwerer angreifbaren Kohlenwasserstoffen, wie Benzol und Toluol, wurde die Reaction durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade unter Rückfluss gefördert. Der Schwefelkohlenstoff, der fast Nichts gelöst enthielt, wurde nach beendigter Reaction abgegossen und der Rückstand mit Eiswasser versetzt. Es entstand hierbei entweder ein dickes, braunes Oel oder eine zähe Masse, die nach längerem Verreiben mit Wasser fest wurde. Um die Thonerde zu entfernen, wurde das Rohproduct mit verdünnter Salzsäure versetzt und mit Wasser gewaschen, dann zur Reinigung in Soda gelöst, vom Rückstande abfiltrirt und mit Salzsäure wieder aus-

¹⁾ Diese Berichte 28, 1270.

²⁾ Claus, Diese Berichte 20, 1375.