Körper, der bei 258° unter Brannfärbung scharf schmolz. Auch für ihn stimmte die Analyse.

Analyse: Ber. Procente: S 33.50.

Gef. » » 33.63.

3. Aus der etwa auf die Hälfte eingedampften Lösung schieden sich seidenglänzende, oben und unten abgestumpfte prismatische Krystalle ab, deren Schmelzpunkt bei 225° lag. Leider konnten sie nicht analysirt werden.

4. Wurde endlich die Lösung stark eingeeengt, so schieden sich allmählich nach längerer Zeit kleine Nadelchen ab, die bei 135° schmolzen. Ihrer geringen Menge wegen konnten sie nicht umkrystallisirt und analysirt werden. Nun erhielt ich aber durch die Freundlichkeit des Hrn. M. Kitt in Wien eine kleine Menge synthetisch dargestellten *p*-Thioxens, für die ich ihm hier bestens danke. Das aus diesem dargestellte Sulfamid zeigte einen gleichen Schmelzpunkt und gleichen Habitus, wie die oben beschriebenen Krystalle, so dass dieselben als *p*-Thioxensulfamid von der Formel

anzusehen sind.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

482. Victor Meyer und G. Pavia: Ueber eine weitere Gesetzmässigkeit bei di-ortho-substituirten aromatischen Carbonylverbindungen.

[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingegangen am 15. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Früher wurde nachgewiesen, dass aromatische Ketone der Formel

(in welchen R ein Alkoholradical bedeutet) keine Oxime und Hydrazone erzeugen; das Estergesetz sagt ferner aus, dass Säuren der analogen Formel:

durch Alkohol und Salzsäure nur sehr schwierig esterificirt werden. Namentlich die letztere Gesetzmässigkeit hat sich als sehr fruchtbar zur Trennung isomerer Säuren erwiesen.

Im Folgenden soll über eine weitere, auffallende Gesetzmässigkeit berichtet werden, welche zu den vorhergenannten in einem gewissen Gegensatz steht. Denn während bei den früheren Beobachtungen zwei orthoständige Alkylgruppen das Eintreten gewisser Reactionen verhinderten oder erschwerten, handelt es sich jetzt um Umsetzungen, welche durch die Gruppe

erleichtert, bezw. nur durch ihre Anwesenheit ermöglicht werden.

Während es bekanntlich nicht gelingt, in das Benzol nach der Friedel-Crafts'schen Reaction mehr als eine Acetylgruppe einzuführen, geben, wie ich kürzlich gezeigt, Mesitylen, Durol und Isodurool glatt Diacetylderivate, wenn man sie unter Anwendung ihres sechsfachen Gewichtes an Aluminiumchlorid acetylirt.

Diese drei Kohlenwasserstoffe haben nun das gemeinsam, dass die Acetylgruppen bei ihnen nothwendiger Weise zwischen zwei orthoständige Methylgruppen treten müssen, und die Annahme lag daher nahe, dass die Erscheinung auf dieser Anordnung der Atome beruhe. Um diesen Gedanken zu prüfen, haben wir auch das Benzol und seine Homologen untersucht.

Benzol gab unter keinen Umständen ein Diacetylderivat; ebenso wenig war ein solches zu erhalten, als Acetophenon mit 6 Gewichtstheilen Aluminiumchlorid nochmals zu acetyliren versucht wurde — während Acetomesitylen bei gleicher Behandlung leicht und glatt eine zweite Acetylgruppe aufnimmt.

Toluol, *o*- und *p*-Xylol gaben ebenso wenig Diacetyl-derivate.

Dies stimmt mit der gemachten Annahme überein; denn in allen diesen Fällen können die eintretenden Acetylgruppen gar nicht zwischen zwei orthoständige Methylgruppen treten.

Anders verhält sich das *m*-Xylol. Bei diesem wird zwar, nach dem allgemeinen Orientirungsgesetz, keine starke Neigung zu einer Substitution zwischen zwei Methylgruppen herrschen, allein eine solche ist doch möglich. Dementsprechend nimmt denn auch das *m*-Xylol eine besondere Stellung ein. Bei der Acetylirung mit 6 Gewichtstheilen Aluminiumchlorid liefert es zwar in grosser Menge ein Monoketon, allein in kleiner Menge — ca. 2—3 pCt. — entsteht auch hier ein Diketon. Ebenso verhält sich das monoacetylrte *m*-Xylol. Wird dies mit 6 Gewichtstheilen Aluminiumchlorid.

neu acetyliert, so bleibt wiederum der grösste Theil unverändert, aber 2—3 pCt. werden nochmals acetyliert. Durch häufige Wiederholung dieser Operation, bei welcher immer wieder die gleiche, kleine Menge diacetyliert wird, kann man schliesslich grössere Quantitäten Diacetyl-*m*-xylol gewinnen. Dieser Körper, welcher sich leicht durch Fractioniren vom Monoketon trennen lässt, bildet hübsche weisse Krystalle, welche bei 108° schmelzen und bei 306° — auffallender Weise nur 4° niedriger als das analoge Mesitylenderivat — sieden. Auch der Schmelzpunkt, welcher viel höher liegt, als der des Diacetomesitylens (46°) ist auffallend hoch. Die Analyse ergab indessen die Zusammensetzung eines Diacetylxylois.

Die Vorschrift zu seiner Darstellung ist ganz die neulich¹⁾ für Diacetomesitylen gegebene. Nach diesen Ergebnissen, welche noch durch weitere Studien verallgemeinert werden sollen, lässt sich die Gesetzmässigkeit dahin formuliren, dass die zweifache Acetylierung glatt und nahezu quantitativ dann verläuft, wenn beide Acetylgruppen zwischen zwei orthoständige Methylgruppen treten müssen. Sie bleibt ganz aus, wo dies nicht der Fall sein kann; da, wo eine Acetylgruppe zwischen zwei Methylgruppen treten kann, wo dies aber nach der Constitution des Kohlenwasserstoffes nicht nothwendig der Fall sein muss, kann eine zweimalige Acetylierung, jedoch nur in ganz beschränktem Maasse, eintreten.

Hiernach ermöglicht ein beiderseitig in Orthostellung von Methylgruppen umgebenes Acetylradical den Eintritt einer zweiten Acetylgruppe.

Da nun Mesitylen, Durol und Isodurool nach ihrer Constitution kein anderes Acetoderivat geben können, als ein solches, dessen Acetyl jener Bedingung entspricht, so liefern sie bei weiterer Acetylierung gegen 100 pCt. eines Biacetylderivates. — Benzol, Toluol, Para- und Ortho-Xylol, welche unmöglich in solcher Weise substituirt werden können, geben mit Acetylchlorid keine Biderivate. Anders das Meta-Xylol. Nach den allgemeinen Erfahrungen wird dasselbe bei der Acetylierung vorzugsweise das Derivat

geben, welches einer weiteren Acetylierung nicht fähig ist. Nimmt man aber an, dass bei seiner Substitution eine kleine Menge (2—3 pCt.) des Isomeren

¹⁾ Diese Berichte 29, 1413.

gebildet würde, so müsste dies, nach dem zuvor Ermittelten, die Aufnahme einer zweiten Acetylgruppe ermöglichen. Sonach würden wenige Procente eines Biderivates entstehen, wie dies in der That der Fall ist.

Beim Pseudocumol haben wir unter keinen Umständen ein Biderivat erhalten. Es darf daher geschlossen werden, dass bei der Monacetylierung desselben ein Körper von der Formel:

nicht in merklicher Menge gebildet wird.

Wir fügen noch einiges über die Eigenschaften der behandelten Diketone an. Das Diacetomesitylen geht, wenn auch ganz rein angewandt, bei der Destillation zuerst als ein Oel über, welches im flüssigen Zustande eine prächtig grüne Fluorescenz zeigt. Hernach erstarrt es zu weissen langen Prismen. Das Xylolderivat erstarrt immer sofort zu harten weissen Krystallen, die durch Umkrystallisiren aus Lignoïn rein erhalten werden.

Die Analysen der beiden Körper ergaben:

Diacetylmesitylen: Procente: Ber. C 76.47, H 7.84.			
»	»	Gef. »	76.62, » 7.87.
»	<i>m</i> -Xylol:	»	Ber. » 75.78, » 7.36.
»	»	»	Gef. » 75.49, » 8.09.

Schliesslich bemerken wir, dass die Gesetzmässigkeit sich noch durch folgende weitere Beobachtungen als eine allgemein gültige erwiesen hat.

Symm. Triäthylbenzol giebt nach Versuchen von Prof. Gattermann und Stud. Fritz, ganz wie Mesitylen, ein schön krystallisirendes Diacetylderivat.

Aethylmesitylen verhält sich ebenso, wie Prof. Jannasch mit Stud. Wigner constatirt hat.

Mesitylen und gechlortes Chloracetyl geben, mit dem 6 fachen Gewichte Aluminiumchlorid behandelt, nach Versuchen von Frl. M. B. Breed, ein gut krystallisirendes Diketon der Formel:

Die Diacetylierung bietet somit ein sehr bequemes Verfahren, um rasch und mit kleinen Mengen Substanz zu ent-

scheiden, ob ein 3- oder 4-fach alkylirtes Benzol Substituenten in der Stellung 1, 3, 5 enthält oder nicht.

Wegen der grossen Krystallisationsfähigkeit der Diacetylderivate genügt meist eine Menge von 1 g oder selbst weniger des Kohlenwasserstoffes, um die symmetrische Structur seines Substituenten nach dieser Methode festzustellen. —

Das neue Verfahren wird gegenwärtig benutzt, um eine neuerdings aufgetretene wichtige Frage der Entscheidung näher zu bringen. Bekanntlich wurde vor Kurzem fast gleichzeitig von Lucas im Würzburger und von Sohn im hiesigen Universitäts-Laboratorium gezeigt, dass man aus Mesitylen beim Einführen einer Carboxylgruppe, neben der normalen Mesitylencarbonsäure, kleine Mengen der isomeren Hemellitholcarbonsäure enthält. Hr. Prof. Hantzsch schloss hieraus, dass das »Mesitylen aus Aceton« ein Gemenge von viel Mesitylen mit wenig Hemellithol sei, während es mir wahrscheinlicher ist, dass das Mesitylen einheitlich ist, dass aber beim Carboxylieren ein Theil desselben in ein Isomeres umgewandelt wird. Zur Stütze dieser letzteren Ansicht dient die gleichzeitig in diesem Hefte (S. 2569) erscheinende Abhandlung von Wöhler und mir, in welcher gezeigt ist, dass man aus absolut reinem festen Durool durch Carboxylieren die Carbonsäuren aller drei Durole erhalten kann¹⁾.

Nun wird Mesitylen beim Acetylieren mit 6 Gewichtstheilen Aluminiumchlorid anscheinend vollständig in Diacetylderivat übergeführt, während aus Hemellithol so nur ein Monoacetylderivat entstehen kann. Es konnte aber — wenigstens, bei Versuchen in kleinerem Maassstabe — bisher aus »Mesitylen aus Aceton« keine Fraction isolirt werden, welche nicht vollständig diacetylierbar war. Dies scheint gegen das Vorkommen von Hemellithol in demselben zu sprechen. Um die Frage genauer zu prüfen, habe ich mir aus der Fabrik von Dr. Heinrich Koenig & Co. die höher siedenden Antheile, welche beim Fractioniren des Mesitylens abfallen, senden lassen, und gedenke, dieselben einer nochmaligen systematischen Prü-

¹⁾ Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit der bisweilen Methylgruppen ihren Ort im Benzolkern wechseln, zeigt sich besonders deutlich an einem Beispiel, auf welches mich Hr. Prof. Bamberger freundlichst aufmerksam gemacht hat. Wie er fand (Festschrift der Naturforschenden Gesellschaft, Zürich 1896, II. Theil, pag. 180) wird ein solcher Wechsel beim $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}\cdot\text{OH} \end{smallmatrix}$ schon durch blosses Stehenlassen mit verdünnter Schwefelsäure hervorgerufen,

indem gebildet wird.

fung mit Chloracetyl zu unterziehen. Da das Hemellithol 10^0 höher siedet als Mesitylen, so sollte aus diesen Antheilen sicher ein Monoacetylderivat isolirbar sein, wenn thatsächlich aus Aceton neben dem Mesitylen auch der isomere Kohlenwasserstoff gebildet wird.

Da auch Hr. Lucas im Würzburger Universitäts-Laboratorium die Frage experimentell studirt, so wird hoffentlich bald eine bestimmte Entscheidung gegeben werden können, ob das »Mesitylen aus Aceton« mehrere Trimethylbenzole enthält, oder ob es, wie bisher angenommen, ein einheitliches, symmetrisches Benzolderivat ist.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

483. Victor Meyer und Lothar Wöhler: Ueber Durolcarbonsäuren.

(Eingegangen am 15. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Das Interesse, welches die drei isomeren Durolcarbonsäuren in Folge der Untersuchungen über Esterbildung erlangt haben, und die vollkommen unrichtigen Angaben über die Eigenschaften dieser Säuren, welche in jüngster Zeit von Claus gemacht worden sind¹⁾, legten den Wunsch nahe, diese Säuren noch einmal darzustellen und genau zu untersuchen.

Wie der Eine von uns schon früher mittheilte²⁾, hatte Hr. Prof. Gattermann einen Theil dieser Aufgabe erfolgreich übernommen; er hat jetzt die Carbonsäure des Isodurols, welche Claus als »Oel« beschrieben hat, in Gestalt einer prächtig krystallisirenden, scharf bei 164^0 C. schmelzenden Säure erhalten. Wie nach dem Estergesetz voranzusehen war, gab sie bei der Behandlung nach E. Fischer keinen Ester.

Auch die Carbonsäure des Prehnitols (1, 2, 3, 4-Durols) ist von Claus als »Oel« beschrieben worden. Dabei hat er offenbar übersehen, dass die Säure schon vor Jahren von Gottschalk³⁾ in Rostock dargestellt und als Krystalle vom Schmp. 165^0 beschrieben worden ist, — eine Angabe, welche wir bestätigen können. — Wie nach dem Estergesetz voranzusehen war, lieferte sie bei der Behandlung nach Emil Fischer quantitativ Ester. Diese durchgreifende Verschiedenheit im chemischen Verhalten der beiden isomeren Säuren ist im vorliegenden Falle zu ihrer Unterscheidung um so werthvoller, als beide nahezu bei der gleichen Temperatur [164^0 und 165^0] schmelzen.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 52, 529—532.

²⁾ Diese Berichte 29, 831.

³⁾ Diese Berichte 20, 3286.