

krystallisiert aus heißer, weingeistiger Lösung in langen, haarfeinen, gelblichen Nadeln, welche den Schmelzpunkt  $186^{\circ}\text{C}$ . (uncorr.) haben. Sie sind nicht mit Wasserdampf flüchtig und liefern beim Sublimiren unter heftiger Verkohlung ein Sublimat von prachtvoll rothen, platten Krystallnadeln.

Mit der eingehenden Untersuchung dieser Basen sind wir soeben noch beschäftigt und werden die Amidoverbindung in die Oxy-, die Chlor- und die Bromverbindung überführen, um so die ganze Reihe der Metaderivate des Chinolins zu definiren.

Freiburg i. B., im November 1887.

---

**683. Ad. Claus und C. Foecking: Ueber die Methyl-Duryl-Ketone aus asym. und sym. Durol.**

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung der Durole haben wir es am vortheilhaftesten gefunden, von Trimethylbenzol auszugehen und dasselbe mit Jodmethyl und Aluminiumchlorid zu behandeln, und zwar ist es gleichgültig, ob man Mesitylen oder Pseudocumol anwendet, man erhält in beiden Fällen alle drei Durole neben einander, allerdings aus Mesitylen in vorwiegender Menge das asymmetrische, aus Pseudocumol vorzüglich das symmetrische Durol. In wie weit sich mit Abänderungen in den Versuchsbedingungen die Ausbeuten an den einzelnen Durolen ändern, haben wir noch nicht näher untersucht; wir erhielten befriedigende Ausbeuten von 80—85 pCt. Durolgemisch, wenn wir in folgender Weise operirten: 100 g fein gekörntes Aluminiumchlorid werden in einem mit eingeschliffenem Rückflussküller und mit Chlorcalciumverschluss versehenen Kolben mit Schwefelkohlenstoff übergossen und dann mit einem Gemisch von 100 g Mesitylen, bezw. Pseudocumol und 140 g Jodmethyl versetzt. In der Kälte findet keine Einwirkung statt, sobald man aber auf dem Dampfbad erhitzt, tritt lebhafte Jodwasserstoff-Entwicklung ein. Nach fünfätigem Erhitzen ist die Reaction beendet, und man behandelt nun die Reactionsmasse in der üblichen Weise mit Wasser u. s. w. und destillirt mit Wasserdampf. Aus dem übergegangenen Gemenge von Schwefelkohlenstoff, Trimethylbenzol und den Durolen trennt man die beiden ersten

durch fractionirte Destillation; die drei Durole kann man nicht wohl durch fractionirte Destillation von einander isoliren, ganz gut gelingt das aber durch wiederholtes fractionirtes Ausfrieren und Ausschmelzen. Man kühlt zunächst das Durolgemisch auf eine Temperatur von  $-10^{\circ}$  C. ab und saugt auf einem, auf die gleiche Temperatur abgekühlten Trichter das flüssiggebliebene ab, welches wesentlich das Isodurol repräsentirt. — Der Trichter mit dem ausgefrorenen Theil wird dann aus der Kältemischung genommen und nun das bei gewöhnlicher Temperatur Geschmolzene abgesaugt. Dieses ist wesentlich das benachbarte Durol. Die zurückgebliebene Krystallmasse ist reines sym. Durol mit dem Schmelzpunkt  $79^{\circ}$  C. (uncorr.) Das asym. und das benachbarte Durol werden durch 2—3 malige Wiederholung der gleichen Manipulationen aus den ersten Producten ebenfalls rein erhalten. Die Ausbeute an v-Durol ist stets eine sehr geringe (Schmelzpunkt  $-4^{\circ}$  C., Siedepunkt  $200-204^{\circ}$  C. (uncorr.)); für das Isodurol erhielten wir als Siedepunkt  $196-197^{\circ}$  C. (uncorr.).

2.3.4.6<sup>1</sup>

**Asym. Duryl-Methyl-Keton:**  $(CH_3)_4C_6H.CO.CH_3$ , mittelst der Aluminiumchloridreaction in Schwefelkohlenstofflösung nach der üblichen Vorschrift dargestellt, ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Ge- ruch. Es siedet bei  $253-255^{\circ}$  C. (uncorr.) und erstarrt auch bei län- gerem Stehen in einer Kältemischung nicht; am Licht färbt es sich allmählich. — In Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Benzol u. s. w. ist das Keton leicht löslich, in Wasser unlös-lich; mit überhitztem Wasserdampf ist es unzersetzt destillirbar. Seine Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	81.8	81.43 pCt.
H	9.1	9.3 →

Eine Dampfdichtebestimmung führte zur Moleculargrösse = 174.2, während die Formel:  $C_{10}H_{13}.CO.CH_3$  dieselbe zu 176 berech-nen lässt.

Die Phenylhydrazin-Verbindung bildet glänzende, schwach-gelbe, verfilzte Nadeln, die sich bei  $215^{\circ}$  C., ohne vorher zu schmelzen, zu zersetzen beginnen; am Licht färben sie sich rasch braun.

Das Hydroxylamin bildet kleine Blättchen, die bei  $148^{\circ}$  C. (uncorr.) schmelzen und sich ebenfalls leicht verändern.

Durch Reduction mit Zinkstaub in alkoholischer Kalilösung erhält man den dem Keton entsprechenden secundären Alkohol:

Das (2 . 3 . 4 . 6) - Tetramethylphenyl - Methyl - Carbinol:  
<sup>2.3.4.6</sup>  
 $(\text{CH}_3)_4 \cdot \overset{1}{\text{COH}} \cdot \text{H} \cdot \text{CH}_3$ , als eine schwachgelbe, über 300° C. siedende Flüssigkeit:

	Berechnet	Gefunden
C	80.9	81.04 pCt.
H	10.1	10.2 »

Dasselbe Carbinol erhielten wir als Hauptproduct auch bei der Reduction des Ketons mit Zink und Salzsäure; daneben entstanden, freilich nur in äusserst geringer Menge, kleine farblose Krystallblättchen, die bei 115° C. (uncorr.) schmelzen und wohl als das Pinakon anzusprechen sein dürften.

Durch vorsichtiges Oxydiren mit Kaliumpermanganat in verdünnter wässriger Lösung in der Kälte wird das Keton glatt und ohne Ab-spaltung von Kohlensäure zu der entsprechenden  $\alpha$ -Ketoncarbonsäure oxydiert. Diese,

die (2 . 3 . 4 . 6)-Tetramethylphenylglyoxylsäure, <sup>2.3.4.6</sup>  
 $(\text{CH}_3)_4 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , ist nach dem Reinigen ein, in Wasser wenig lösliches, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht lösliches, hellgelbes Oel, das weder beim Abkühlen in einem Kältegemisch noch nach Monate langem Stehen fest wird. Die Säure zersetzt sich leicht beim Erhitzen für sich, beim Kochen mit Wasser und noch schneller beim Kochen mit Alkalien. Ihre Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$	Gefunden
C	69.9	69.7 pCt.
H	6.7	6.6 »

Asym. Durylglyoxysaures Natron,  $\text{Na} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , durch vorsichtiges Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Natron dargestellt, hinterbleibt beim Eindunsten der Lösung in undeutlichen weissen Krystallkrusten. Die im Exsiccator getrocknete Krystallmasse verlor bei 110° C. 28.28 pCt. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$	28.3	28.28 pCt.
Na	7.23 <sup>1)</sup> )	7.46 » <sup>1)</sup> )

Das Kalisalz ist in Wasser ebenfalls ausserordentlich leicht löslich und bildet nach dem Eindunsten eine weisse, gesinterte Masse.

Der asym. durylglyoxysaure Baryt,  $\text{Ba} \cdot (\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , krystallisiert aus der concentrirten Lösung in kleinen, farblosen, warzenförmigen Aggregaten, verliert das Krystallwasser beim Erhitzen auf 120° C.

<sup>1)</sup> Für das nicht entwässerte Salz.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	14.1	14.8 pCt.
Ba	21.5 <sup>1)</sup> )	21.48 , 1)

Das Kalksalz krystallisiert gleichfalls erst aus concentrirter Lösung in kleinen, körnig krystallinischen Formen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

Ca . (C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 3 H <sub>2</sub> O.	
Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	10.7
Ca	7.3 <sup>1)</sup> )

Das Kupfersalz, durch doppelte Umsetzung des Barysalzes mit Kupfersulfat dargestellt, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert in kleinen, hellgrünen Krystallen, die 5 Moleküle Wasser,

Cu . (C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 5 H<sub>2</sub>O,  
enthalten. — Gefunden 16.2 pCt. — Berechnet 15.9 pCt. H<sub>2</sub>O.

Das Silbersalz ist ein weisser, krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, der sich am Licht bald braun färbt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	34.5	34.2 pCt.

Das Bleisalz ist ein weisser, klumpiger Niederschlag, der in Wasser nur sehr wenig löslich ist.

Durch Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer oder wässriger Lösung geht die Isodurylglyoxylsäure leicht in die ihr entsprechende Isoduryloxyessigsäure über. Diese,

die (2 . 3 . 4 . 6)-Tetramethylmandelsäure, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> . C<sub>6</sub>H . CH(OH) . CO<sub>2</sub>H, krystallisiert in farblosen, durchsichtigen, glänzenden, beinahe würfelförmigen kurzen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 156° C. (uncorr.) liegt. Die Säure ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nur wenig löslich.

	Berechnet	Gefunden
C	69.2	69.1 pCt.
H	7.6	7.9 ,

Von den Alkalosalzen der Isodurylglycolsäure, die in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind, erhält man

das Natronsalz beim vollständigen Eindampfen der Lösung in Form von undeutlich krystallisierten Krusten, die 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Moleküle Wasser enthalten: Na . C<sub>12</sub>N<sub>15</sub>O<sub>3</sub> + 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> Für das wasserhaltige Salz.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	10.4	10.0 pCt.
Na	9.01	8.9 > <sup>1)</sup>

Das Kalisalz ist noch leichter löslich und liefert einen Trockenrückstand, un dem gar keine Krystallstructur zu erkennen ist.

Das Kalksalz krystallisiert in schönen, aus Nadeln bestehenden rosettenförmigen Aggregaten, die 8 Moleküle Wasser enthalten:

Ca . (C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 8H <sub>2</sub> O.		
Berechnet		Gefunden
H <sub>2</sub> O	24.09	23.8 pCt.
Ca	6.7 <sup>1)</sup> )	6.9 > <sup>1)</sup>

Das Barytsalz krystallisiert in kleinen, farblosen Krystallen mit 3 Molekülen Wasser, die in Wasser leicht löslich sind.

Berechnet		Gefunden
H <sub>2</sub> O	8.9	8.7 pCt.
Ba	22.6 <sup>1)</sup> )	22.3 > <sup>1)</sup>

Durch Reduction mit Jodwasserstoff geht die Isodurylglyoxalsäure sowohl, wie die Isodurylglycolsäure in die

(2.3.4.6)-Tetramethylphenylessigsäure über, mit deren eingehenderer Untersuchung Hr. Föhisch in meinem Laboratorium soeben beschäftigt ist.

Sym. Durylmethylketon, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · C<sub>6</sub>H · CO · CH<sub>3</sub>, auf die gewöhnliche Weise dargestellt, ist ein fester, in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirender Körper, welcher bei 63° C. (uncorr.) schmilzt und bei 251° C. (uncorr.) siedet. Die Löslichkeitsbeziehungen sind die gewöhnlichen; mit gespanntem Wasserdampf destillirbar.

Berechnet		Gefunden
C	81.8	81.58 pCt.
H	9.1	9.2 >

Das Hydrazinderivat bildet kleine, seidenglänzende Kryställchen, die sich ohne zu schmelzen bei 225° C. zersetzen.

Mit Hydroxylamin konnte ein beständiges Condensationsproduct nicht erhalten werden.

Das sym. Durylmethylcarbinol, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · C<sub>6</sub>H · CH(OH) · CH<sub>3</sub>, krystallisiert in weissen Blättchen, welche bei 72° C. (uncorr.) schmelzen.

<sup>1)</sup> Für das wasserhaltige Salz.

**Sym. Durylglyoxylsäure, (2.3.5.6)-Tetramethylphenyl-  
 $\alpha$ -ketoncarbonsäure:**  $(\text{CH}_3)_4 \cdot \overset{\substack{2.3.5.6 \\ |}}{\text{C}_6\text{H}} \cdot \overset{\substack{| \\ 1}}{\text{CO}} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , entsteht aus dem Keton durch Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung in der Kälte. Die Säure krystallisiert aus Alkohol in kleinen, weissen, perlmuttglegenden Schuppen, die bei  $124^\circ\text{C}$ . (uncorr.) schmelzen. Sie ist nicht destillierbar, sondern zersetzt sich bei etwa  $280^\circ\text{C}$ . — In Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff ist sie leicht löslich, in Wasser, auch in kochendem, löst sie sich nur wenig. — Die Analyse ergab.

	Berechnet	Gefunden
C	69.9	70.01 pCt.
H	6.7	7.05 »

Die Alkalosalze sind in Wasser außerordentlich löslich und nur durch Eindunsten zur Trockne aus der Lösung in fester Form zu erhalten. Das so erhaltene Kalisalz zeigt deutlich krystallinische Struktur und entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel:

$\text{K} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ .		
	Berechnet	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$	27.0	26.5 pCt.
K	11.1 <sup>1)</sup> )	10.9 » <sup>1)</sup>

Das Kalksalz krystallisiert in kleinen, undeutlichen Warzen mit 9 Molekülen Wasser, die beim Erhitzen auf  $120^\circ\text{C}$ . entweichen.

	Berechnet	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$	27.0	26.7 pCt.
Ca	6.5	6.5 » <sup>1)</sup>

Das Barytsalz bildet gleichfalls kleine warzenförmige Krystallaggregate, die 3 Moleküle Wasser enthalten.

	Berechnet	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$	8.99	9.19 pCt.
Ba	22.5	22.3 » <sup>1)</sup>

Das Silbersalz ist ein schwerer, krystallinischer, weisser Niederschlag, der sich am Licht schnell dunkel färbt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	34.5	34.3 pCt.

**(2.3.5.6)-Tetramethylmandelsäure, sym. Durylglycolsäure.**  $(\text{CH}_3)_4 \cdot \overset{\substack{2.3.5.6 \\ |}}{\text{C}_6\text{H}} \cdot \overset{\substack{| \\ 1}}{\text{CH(OH)}} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , durch Reduction mit Natriumamalgam aus der Durylglyoxylsäure dargestellt, scheidet sich aus der alkalischen Lösung in weissen Würzchen ab, deren Schmelzpunkt zu  $146^\circ\text{C}$ . (uncorr.) bestimmt wurde. Die Säure ist in kaltem Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol etc.

<sup>1)</sup> Für das wasserhaltige Salz.

	Berechnet	Gefunden
C	69.2	69.03 pCt.
H	7.6	8.0 »

Die Alkalosalze sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich und aus diesen Lösungen kaum krystallisiert zu erhalten.

Das Barytsalz ist gleichfalls leicht löslich und bildet undeutlich krystallisierte Krusten, die 2 Moleküle Wasser enthalten.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	6.10	6.17 pCt.
Ba	23.3	22.92 »

Das Kalksalz krystallisiert in kleinen, feinen Nadeln, welche der folgenden Formel entsprechen:



	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	24.09	23.7 pCt.
Ca	6.68	6.57 »

Die Untersuchung der beschriebenen Säuren, sowie der aus ihnen durch Reduction mit Jodwasserstoff entstehenden sym. Durylessigsäure wird fortgesetzt.

Durch Oxydation mit den berechneten Mengen Kaliumpermanganat in der Wärme liefern sowohl die Durylmethylketone, wie die aus ihnen dargestellten Durylglyoxysäuren die entsprechenden Durylcarbonsäuren. Von diesen ist die (2.3.4.6)-Tetramethylbenzoësäure ein dickes, hellgelbes Öl, das durch Abkühlen in einer Kältemischung nicht erstarrt und auch nach jetzt mehrmonatlichem Stehen nicht fest geworden ist.

Die vom sym. Durol abstammende (2.3.5.6)-Tetramethylbenzoësäure dagegen ist fest und krystallisiert in schönen, silberglänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt zu 109° C. (uncorr.) bestimmt wurde. — Eine Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
C	74.15	74.0 pCt.
H	7.8	8.02 »

Da eine Tetramethylbenzoësäure bis jetzt überhaupt noch nicht bekannt<sup>1)</sup> ist, so bietet die eingehendere Untersuchung dieser Säuren

<sup>1)</sup> Es findet sich in der Literatur nur über ein Nitril einer Tetramethylbenzoësäure eine Angabe von Hofmann (diese Berichte XVII, 1915). Die Säure selbst aber hat aus dem Nitril nicht erhalten werden können.

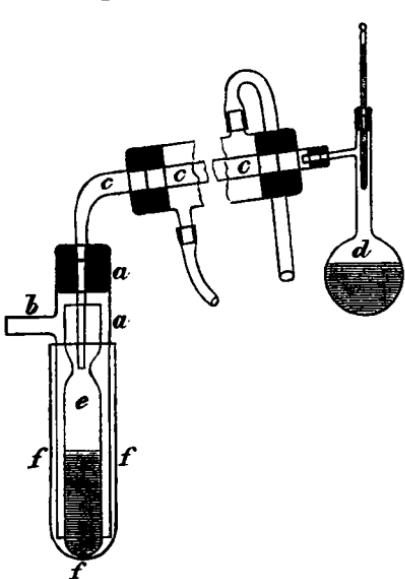
ein besonderes Interesse, zumal auch die Darstellung der dritten Isomeren, der (2. 3. 4. 5)-Tetramethylbenzoësäure, durch Oxydation des aus dem *v*-Durol resultirenden Methylketones vorauszusehen ist.

Freiburg, im October 1887.

**634. Alexander Kaulfuss: Apparat zur Destillation von Zinkmethyl und Zinkäthyl.**

(Eingegangen am 12. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit der Darstellung grösserer Mengen von Zinkmethyl und Zinkäthyl beschäftigt, construirte ich mir einen Apparat zur Destillation dieser Körper in einer Kohlensäure-Atmosphäre. Da dieser Apparat auch zur Destillation vieler anderer Körper mit Vortheil benutzt werden kann, so gebe ich in Folgendem eine kurze Beschreibung desselben.



Im Wesentlichen besteht er aus dem in der Zeichnung mit *a* bezeichneten, weiten, oben und unten offenen Glasrohr mit dem seitlichen engen Ansatz *b*; sein oberes Ende wird durch einen dichten, einfach durchbohrten Kork verschlossen, durch welchen das dünn ausgezogene und nach unten gebogene Ende eines Kühlrohres *c* geschoben ist, welches an seinem anderen Ende durch einen Kork mit dem Destillirkolben *d* verbunden werden kann. Zum Apparat gehört ferner das weite, oben offene, unten geschlossene Rohr *f*, das gut auf die Röhre *a* passend,

über dieselbe geschoben werden kann. Will man nun eine im Kolben *d* befindliche Quantität von z. B. Zinkmethyl in eine Anzahl Röhren, wie *e* der Zeichnung, eindestilliren, so füllt man die gut getrockneten Röhren mit Kohlensäure und stöpselt sie zu, ferner schiebt man *f* über die Röhre *a*, welche durch ein Stativ in ihrer Lage gehalten wird und leitet einen Strom trockner Kohlensäure durch den Ansatz *b*.