

**144. Victor Meyer und Carl Sohn: Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise der trimethylirten Mandelsäure.**

(Eingegangen am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Bei Anlass einer Darstellung von Mesitylglyoxylsäure in grösserem Maassstabe oxydirten wir 200 g Acetomesitylen in 10 Portionen zu 20 g nach der von Dittrich und V. Meyer<sup>1)</sup> angegebenen Vorschrift zu dieser Säure. Während 9 Portionen die gewünschte Säure in guter Ausbente (ca. 15 g) lieferten, ergab uns eine derselben, welche übrigens genau wie die anderen behandelt war, eine von dieser ganz verschiedene Säure, welche sich bei der näheren Untersuchung als symm. Trimethylmandelsäure erwies.

Analyse: Ber. Procente: C 68.04, H 7.21.

Gef.      »      » 67.99, » 7.01.

Schmp. 147—148° (angegeben 147°, Feith, diese Berichte 24, 3644).

Schmp. des Methylesters 91—92° (angegeben loc. cit. 92°).

Diese Bildung erscheint auffallend, da bei der Oxydation die Gruppe CO zu CH . OH reducirt worden ist. Dergleichen Reactionen treten ja bei Behandlung von Carbonylverbindungen in stark alkalischer Lösung öfter ein, hier aber ist die Umsetzung bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in ganz schwach alkalischer Flüssigkeit zu Stande gekommen. Aus welchem Grunde die eine der 10 Operationen anders verlaufen ist, wie die übrigen, ist uns nicht bekannt. Bei späterer Wiederholung der Versuche ist uns die gleiche Erscheinung nochmals begegnet.

Wir erhielten aus 20 g Acetomesitylen 15 g symm. Trimethylmandelsäure.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

**145. Victor Meyer: Ueber die Darstellung einfach und zweifach acetylirter aromatischer Kohlenwasserstoffe.**

(Eingegangen am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Vor Kurzem<sup>2)</sup> theilten Fr. Baum und ich Vorschriften mit, nach welchen es uns gelang, in die Durole nach Belieben ein- oder zwei Mal den Acetylrest einzuführen. Diese Vorschriften haben sich im hiesigen Laboratorium vielfach bewährt, allein neuerdings ist es einige Male vorgekommen, dass diejenige Vorschrift, welche Monoacetyldurol liefern sollte, dennoch das zweifach acetylirte Product er-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 264, 144.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 3212.

gab. Es liegt dies offenbar an der Veränderlichkeit des Aluminiumchlorides, denn die benutzten Präparate waren dieselben, welche auch früher angewandt worden waren. Bekanntlich ist das Aluminiumchlorid sehr empfindlich und es zeigt nach längerem Aufbewahren, selbst in gut verkorkten Flaschen, nicht mehr genau die gleiche Wirkungsweise, wie zuvor.

Um von dieser Veränderlichkeit unabhängig zu sein, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, welche mich veranlassen, für die Darstellung der beiden Arten von Ketonen folgende Vorschriften zu geben.

#### 1. Diacetyldurol.

1 g Durol, 6 g Chloraluminium, 2.5 g Acetylchlorid und 15 ccm Schwefelkohlenstoff werden eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Darauf wird der Schwefelkohlenstoff möglichst rasch verdampft. Der Rückstand wird mit Eiswasser zersetzt, mit verdünnter Salzsäure digerirt, abgesaugt, auf Thon getrocknet und fractionirt; bei 323—326° geht das Diacetyldurol über. Es besitzt nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 178°. Ausbeute 1.3 g.

#### 2. Monoacetyldurol.

Die Vorschrift ist die gleiche, nur beträgt die Menge des Aluminiumchlorides 1 g. — Schmp. 73°, Sdp. 255—260°.

Diese Vorschriften unterscheiden sich von den von Baum und mir gegebenen dadurch, dass wir früher die Zeit der Erhitzung variiren liessen, jetzt aber die Menge des Aluminiumchlorides.

Vorausgesetzt ist stets die Anwendung eines guten Aluminiumchlorides, doch braucht dasselbe nicht frisch bereitet, sondern nur in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt zu sein. Wir verwenden das käufliche, (gelbliche) Präparat von Merck.

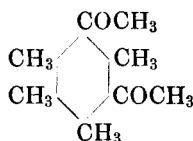
Durch besondere Versuche habe ich festgestellt, dass bei den neuen Vorschriften ganz frisch bereitetes und älteres Merck'sches Aluminiumchlorid sich gleich verhalten.

Bei der Darstellung des Monoacetyloderivates kann die Ausbeute noch verbessert werden, wenn man die Reaction ganz in der Kälte verlaufen lässt. Die Mischung wird nicht erwärmt, sondern über Nacht sich selbst überlassen, dann der Schwefelkohlenstoff in einem gut ziehenden Abzug bei gewöhnlicher Temperatur rasch verdunstet.

Die Ausbeute an Monoacetyldurol beträgt alsdann circa 1 g aus 1 g Durol. Auch das Biacetyl derivat kann ohne Erwärmung dargestellt werden, wenn man die nach obiger Vorschrift bereitete Mischung über Nacht stehen lässt. Hier ist jedoch das Verfahren in der Wärme vorzuziehen, da die Ausbeute besser ist und die Reaction dann statt 12 Stunden nur eine erfordert.

Bei unserer Beschreibung des

Diacetylisodurols,



haben Baum und ich darauf aufmerksam gemacht, dass hier die beiden Acetylgruppen in *m*-Stellung sein müssten, und wir haben es daher als möglich bezeichnet, dass der Körper eine andere Zusammensetzung habe, nämlich, dass, unter Abspaltung einer Methylgruppe, ein *p*-Diacetyltrimethylbenzol entstanden sei. Wir stellten, um diese Frage zu entscheiden, eine weitere Untersuchung des Körpers in Aussicht.

Diese hat jetzt auf meinen Wunsch Hr. Seymour ausgeführt. Durch eine grössere Anzahl sorgfältiger Analysen ist festgestellt, dass wirklich Diacetylisodurol vorliegt, dass also keine Abspaltung von Methyl bei seiner Bildung stattgefunden hat. Demnach ist der Körper ein tetramethylirtes *m*-Diacetylbenzol und er gehört somit zur Klasse der 1.5-Diketone. Es wird versucht, Synthesen im Sinne der Hagemann'schen und Knoevenagel'schen Ringschliessungen mit demselben hervorzubringen.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

#### 148. Victor Meyer: Ueber die Salzbildung des Trinitrobenzols.

(Eingeg. am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Die sehr interessanten Untersuchungen über hochnitritirte aromatische Körper, mit welchen Hr. Lobry de Bruyn seit langer Zeit beschäftigt ist, haben mehrfach dieselben Gegenstände behandelt, über welche auch ich in den letzten Jahren gearbeitet habe, und unsere Ergebnisse stimmten in diesen Fällen mit einander überein. Trotzdem besteht eine Verschiedenheit der Meinungen, indem ich zu dem Ergebnisse gelangte, dass bei der Bildung der merkwürdigen farbigen Lösungen, welche die Polynitrokörper nach meinen Beobachtungen mit verdünntem wässrigen Alkali geben, Benzolwasserstoffatome durch Metall ersetzt werden, während der hochgeschätzte College diese Ansicht nicht theilt. Er ist vielmehr der Meinung, dass die Bildung der farbigen Lösungen stets von einer Zersetzung begleitet sei, welche unter Abspaltung von Nitrogruppen und Bildung von salpetriger Säure verlaufe.