

282. F. Kunckell und A. Hildebrandt:  
 Ueber einen 1.3.5-triacetylirten Benzolkohlenwasserstoff und einige  
 Verbindungen des Di-Chloracetyl-Mesitylens.

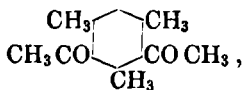
[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 1. Juni 1901.)

Während es bekanntlich nicht gelingt, in das Benzol nach der Friedel-Craft'schen Reaction mehr als eine Acetylgruppe einzuführen, ist von Victor Meyer<sup>1)</sup> vor einigen Jahren gezeigt worden, dass einige Benzolhomologe, die ihre Substituenten in gewisser Stellung besitzen, leicht zwei Acetylreste aufnehmen. Zu diesen Kohlenwasserstoffen gehören das Mesitylen, Durol, Isodurolo und auch das *m*-Xylol, wenngleich Letzteres nur in geringem Grade diese Eigenschaft besitzt.

Victor Meyer kommt nach eingehenden Studien zu folgendem Schluss: Eine zweifache Acetylierung eines Kohlenwasserstoffes gelingt leicht und fast quantitativ, wenn beide Acetylgruppen zwischen zwei orthoständige Methylgruppen treten müssen. Sie bleibt ganz aus, wo dies nicht der Fall sein kann. Hiernach ermöglicht ein beiderseitig in Orthostellung von Methylgruppen umgebenes Acetylradical den Eintritt einer zweiten Acetylgruppe. Nicht nur Acetyl sondern auch Chloracetyl verhält sich so. In seiner hervorragenden Abhandlung berichtet jener Chemiker auch über das Di-Chloracetyl-Mesitylen.

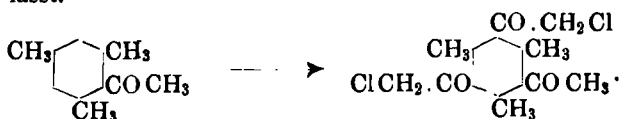
Wir haben versucht, das noch freie Wasserstoffatom des Phenylrestes im Diacetyl-Mesitylen resp. Di-Chloracetyl-Mesitylen ebenfalls durch einen Acetyl- oder Chloracetyl-Rest zu ersetzen. Nach Victor Meyer's Ansicht ist es doch nicht ausgeschlossen, dass ein Triketon sich bilden kann, denn im Diacetyl-Mesitylen,



sind noch zwei Methylgruppen vorhanden, die orthoständig zu Acetyl werden können. Wir nahmen an, dass, wenn einige Substituenten, welche sich in oben angegebener Stellung befinden, den Eintritt einer zweiten Acetylgruppe ermöglichen und diese Diacetylierung gar quantitativ vor sich geht, wie dies beim Mesitylen der Fall ist, auch ein dritter Ketonrest eintreten müsse. Welche Substituenten diese Triacetylierung eingehen, konnte nur durch das Experiment festgestellt werden. Nach längerem Suchen fanden wir, dass ein Triketon sich verhältnissmässig leicht bildet, wenn man auf Acetylmesitylen dieselbe Gewichtsmenge Chlor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1413 u. 2564 [1896].

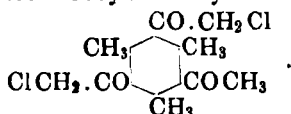
acetylchlorid mit Hülfe der dreifachen Menge Aluminiumchlorid einwirken lässt.



Nie ist es uns, trotz der mannigfaltigsten Versuche, bisher gelungen, drei gleichnamige Reste, weder Acetyl noch Chloracetyl, in das Mesitylen einzuführen. Die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen, und wir hoffen, bald den Grund des Nichtgelingens oder auch das Gelingen selbst begründen zu können.

### Experimenteller Theil.

#### Di-Chloracetyl-Acetyl-Mesitylen.



9 g frisch destillirtes Acetomesitylen und ebenso viel Chloracetylchlorid vermischten wir mit 80 g Schwefelkohlenstoff und gaben hierzu in directem Sonnenlicht, in kleinen Portionen, 27 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid. Nach 3-stündigem Stehen wurde die Masse noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann der Schwefelkohlenstoff abgedunstet und die braune zähflüssige Masse in Eiswasser eingetragen. Aus Alkohol dreimal umkrystallisirt, erhielten wir das Triketon in weissen, derben Krystallen, die bei 130° schmelzen.

0.3052 g Sbst.: 0.6444 g CO<sub>2</sub>, 0.1490 g H<sub>2</sub>O. — 0.1598 g Sbst.: 0.1480 g AgCl. — 0.1242 g Sbst.: 0.1149 g AgCl.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 57.13, H 5.1, Cl 22.54.

Gef. » 57.59, » 5.4, » 22.89, 22.87.

Weiter haben wir die Einwirkung von Salpetersäure und Brom auf das Di-Chloracetyl-Mesitylen studirt.

#### 1.3.5-Trimethyl-Dinitro-Benzoësäure, C<sub>6</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COOH.

In ein Gemisch von 50 g starker Salpetersäure (spec. Gew. 1.53) und 25 g concentrirter Schwefelsäure trugen wir in kleinen Portionen und unter Kühlung 5 g Di-Chloracetyl-Mesitylen ein. Man darf diese Reaction nie heftig werden lassen, weil sich sonst Triinitromesitylen<sup>1)</sup> (Schmp. 230°) in grossen Mengen bildet. Die obige Mischung blieb eine Nacht stehen, und wurde dann 1/2 Stunde gekocht. Beim Abkühlen schieden sich lange, weisse Nadeln aus, die mit Wasser tüchtig abgewaschen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Aus

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 141, 134.

viel Wasser erhält man diese Säure in weissen, langen Nadeln, die bei 230—231° schmelzen und sich bei 210° schwach bräunen.

Die Säure löst sich leicht in verdünnter Lauge.

0.1638 g Sbst.: 0.2861 g CO<sub>2</sub>, 0.0580 g H<sub>2</sub>O. — 0.1569 g Sbst.: 15.5 ccm N (24°, 776 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 47.24, H 3.94, N 11.02.

Gef. » 47.41, » 3.93, » 11.14.

Das Chlorid dieser Säure schmilzt bei 154—155° und krystallisiert aus Benzol in weissen Nadelchen.

0.3210 g Sbst.: 0.167 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl. Ber. Cl 13.02. Gef. Cl 12.86.

Das betreffende Anilid krystallisiert in weissen Nadeln, die sich leicht in Alkohol lösen. Schmp. 300—310°.

0.0765 g Sbst.: 8.5 ccm N (12°, 756 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Ber. N 12.76. Gef. N 13.0.

Das Phenylhydrazid schmilzt über 300° und bildet weisse Nadeln, löslich in Alkohol.

0.1449 g Sbst.: 26.5 ccm N (15°, 768 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Ber. N 16.3. Gef. N 16.1.

#### Einwirkung von Brom auf Di-Chloracetyl-Mesitylen.

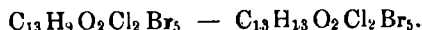
Trägt man 10 g des Diketons allmählich in 40—50 g Brom ein, so entwickelt sich sofort Bromwasserstoffsäure. Um die Reaction nicht allzu heftig werden zu lassen, muss mit Eiswasser gekühlt werden. Nach 24-stündigem Stehen hatte sich das Bromproduct in reichlicher Menge krystallinisch ausgeschieden. Alsdann wurde die ganze Reaktionsmasse in viel verdünnte Kalilauge eingetragen. Es schied sich jetzt eine hellbraune, specifisch schwere Substanz aus, die aus viel Alkohol umkrystallisiert wurde. Schmp. 162—163°. Diese Substanz krystallisiert in langen, dünnen Nadeln und löst sich schwer in Alkohol, leichter in Aether, ist aber unlöslich in Wasser. Aus 10 g Diketon erhielten wir 20 g des Bromproductes.

0.2610 g Sbst.: AgBr + AgCl 0.4864 g (0.3988 g AgCl). — 0.3456 g Sbst.: 0.3040 g CO<sub>2</sub>, 0.0546 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>. Ber. Br 59.88, Cl 10.63, C 23.35, H 1.34.

Gef. » 60.34, » 11.02, » 23.54, » 1.60.

Die Constitution dieser Verbindung haben wir noch nicht bewiesen. Wir lassen es vorläufig dahingestellt, ob 5 Wasserstoffatome durch Brom substituiert sind, oder ob nur das eine dem Phenylrest angehörige Wasserstoffatom substituiert ist, während die übrigen 4 Bromatome vielleicht unter Aufhebung von 2 doppelten Bindungen an den Phenylrest getreten sind. Die Analyse giebt für diese Annahmen keinen Aufschluss, weil sich zwei fast gleich schwere Moleküle gegenüberstehen:



Phenylhydrazin wirkt sehr heftig auf diese Bromverbindung ein, und zwar unverdünnt so heftig, dass unter Entwicklung von Stickstoff und reichlich Ammoniak, wenig Benzol und viel Anilin gebildet werden. Um die Heftigkeit dieser Reaction abzuschwächen, arbeiteten wir in Benzollösung.

Zu 5 g des Bromkörpers, in 50 g Benzol gelöst, wurden 25 g Phenylhydrazin gegeben. Nach ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde beginnt, ohne Wärmezufuhr, die Reaction. Es entwickeln sich Gasblasen und die Lösung erwärmt sich. Es wurden hierbei ungefähr 800 ccm Stickstoff frei. Bald trübt sich die Lösung durch ausgeschiedenes Phenylhydrazinbromhydrat. Nach 12-stündigem Stehen wurde filtrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und aus dem Rückstand mit verdünnter Essigsäure das überschüssige Phenylhydrazin entfernt. Das braune Product wurde in Alkohol gelöst und 2 Stunden mit Thierkohle gekocht. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol blieben weisse, glänzende Krystallblättchen, die bei  $113^{\circ}$  schmolzen. Die entstandene Substanz enthielt keinen Stickstoff und war specifisch viel leichter. Die Analysen zeigen, dass 4 Bromatome bei dieser Reaction ausgetreten, während die beiden Chloratome geblieben sind und sich so ein Di-Chloracetyl-Monobrommesitylen gebildet hat.

0.2120 g Sbst.: 0.2800 g AgBr + AgCl (0.2589 g AgCl). — 0.1332 g Sbst.: 0.2156 g CO<sub>2</sub>, 0.0446 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Br 22.72, Cl 20.17, C 44.31, H 3.7.

Gef. » 22.2, » 19.8, » 44.1, » 3.72.

Mit weiteren Untersuchungen sind wir beschäftigt und werden dieselben auch auf Homologe des Mesitylens ausdehnen.

### 283. F. Kunckell und P. Donath:

#### Ueber $\mu$ - $\alpha$ -N-substituirte Imidazole.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 1. Juni 1901.)

Der Erstere von uns theilte in seiner Publication<sup>1)</sup> über »Neue Darstellungsweise substituirtter Imidazole« mit, dass die von ihm dargestellten Imidazole leicht Jodalkyl und Phenacylbromid addiren, und dass diese Additionsproducte bei der Einwirkung von Alkalilauge oder feuchtem Silberoxyd unter Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure in N-Methyl- resp. Phenacyl-Imidazole übergehen. Auch Chlor- und Brom-Essigsäureäthylester lagern sich leicht an  $\mu$ - $\alpha$ -Di-Phenyl-Imidazol an.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 637 [1901].