

387. E. Hepp: Ueber die Verbindung von Monochloraldehyd mit Benzol.

(Eingegangen am 10. Dezember.)

Nach den Untersuchungen von Hrn. Prof. Baeyer verbinden sich Chloral und Dichloraldehyd mit Benzol zu Diphenyltri- und dichloräthan, $\text{C Cl}_2 \text{ CH (C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{CH Cl}_2 \cdot \text{CH (C}_6\text{H}_5)_2$ ¹⁾; mit Aldehyd wares dagegen unmöglich, eine Verbindung zu erhalten. Dies ist um so merkwürdiger, als sich der Formaldehyd sehr leicht mit aromatischen Kohlenwasserstoffen vereinigt, aus welcher Quelle er auch stammen mag, sei es aus essigsäurem Methylen, aus Methylal oder, nach einer unveröffentlichten Beobachtung, aus dem von Henry zuerst dargestellten einfach gechlorten essigsäuren Methyläther²⁾. Unter den Umständen war es von Interesse, das Verhalten von Monochloraldehyd gegen Benzol zu studiren.

Ausser auf synthetischem Wege kann man bis jetzt auf zwei verschiedene Weisen zum Monochloraldehyd gelangen: aus Monochloracetal nach Lieben's Vorgange³⁾, oder aus Bichloräther nach den übereinstimmenden Angaben von Abeljanz⁴⁾ und Jacobsen⁵⁾. Zu den folgenden Versuchen wurde nur der Bichloräther benutzt, der sich nach Lieben's Vorschrift⁶⁾ leicht in beliebigen Mengen darstellen lässt.

Bringt man concentrirte Schwefelsäure zu einer Mischung von einem Molekül Bichloräther und zwei Molekülen Benzol, so trübt sich die Flüssigkeit, und das Benzol scheidet sich als hellroth gefärbte Schicht auf der Oberfläche aus. Man fährt nun fort mit dem Zusatz von Schwefelsäure unter fortwährendem Schütteln und zeitweisem Abkühlen bis die Reaction zu Ende ist, wobei Ströme von Salzsäure entweichen und die Farbe vom Hellrothen bis ins Dunkelbraune übergeht, lässt einen Tag stehen und giesst die Masse in Wasser. Es wird so ein Oel gebildet, das bis jetzt nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte, aber sicher der Hauptmasse nach aus der gewünschten Verbindung $\text{CH}_2 \text{ Cl} - \text{CH (C}_6\text{H}_5)_2$ besteht.

Wenn man nämlich dieses Oel mit Aether aufnimmt, den Aether nach dem Trocknen wieder abzieht und die zurückgebliebene pechartige Masse der trocknen Destillation unterwirft, so entweichen Ströme von Salzsäure, und man bekommt beträchtliche Quantitäten von Stilben, das durch seinen Schmelzpunkt 120⁰, durch den Schmelzpunkt des

¹⁾ Diese Ber. V, 1098.

²⁾ Diese Ber. VI, 739.

³⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 52, 313.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm, 162, 197.

⁵⁾ Diese Ber. IV, 216.

⁶⁾ Annal. Chem. Pharm. 146, 181—184.

Bromadditionsproduktes 235⁰ und durch die Bildung von Tolan beim Erhitzen des Letzteren mit alkoholischer Kalilauge als solches charakterisirt wurde.

Statt des gewünschten Kohlenwasserstoffes $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ hat sich also bei der trocknen Destillation ein Isomeres, das Stilben $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$, durch molekulare Umlagerung gebildet. Ob diese Umlagerung aber unter allen Umständen bei der HCl-Abspaltung stattfindet, oder ob sie eine Folge der höheren Temperatur ist, muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben. Jedenfalls steht die Reaction im nahen Zusammenhange mit der von Herrn G. Goldschmidt¹⁾ beobachteten Bildung von Stilben bei der Reduëtion von Diphenyltrichloräthan mit Zinkstaub, wenn man sich denkt, dass dabei zuerst zwei Atome Chlor durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt werden. Es ist so ein zweiter Weg geöffnet, um zu den Homologen des Stilbens zu gelangen, und ich hoffe nächstens in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Goldschmidt darüber berichten zu können.

Strassburg i. E., den 7. December 1873.

388. W. Markownikoff; Die dritte isomere Pyroweinsäure.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 1. December.)

Bei der Behandlung des bromisobuttersauren Aethyls von dem Siedepunkte 157⁰ bis 160⁰, welches aus reiner Bromisobuttersäure dargestellt wurde, mit Cyankalium und weiterer Bearbeitung der Cyanverbindung nach der gewöhnlichen Methode, habe ich eine krystallinische Säure von der Zusammensetzung der Pyroweinsäure erhalten. Sie unterscheidet sich von der Isopyroweinsäure aus Buttersäure dadurch, dass sie beim Erhitzen keine Buttersäure giebt, von der gewöhnlichen Pyroweinsäure aber durch ihre Unfähigkeit, ohne Zersetzung zu schmelzen. Sie ist weit weniger in Wasser löslich, als die beiden andern isomeren Säuren und kann sich aus heisser wässriger Lösung in prismatischen Krystallen ausscheiden. Ihre rationelle Formel, von der Bromisobuttersäure abgeleitet, ist $\frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_3} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})^2$. Sie wäre also Dimethylmalonsäure.

Moscau, den 16./28. November.

¹⁾ Diese Ber. VI, 990.