

dampfes, wie sich bei dem Versuch der Dampfdichtebestimmung herausstellte; doch haben wir soviel constatirt, dass sie sich unzersetzt verflüchtigt.

Monobrom-Triphenylbenzol $C_{24}H_{17}Br$ erhält man leicht durch mehrtägiges Stehen einer Lösung von Triphenylbenzol und Brom in Schwefelkohlenstoff. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt die Bromverbindung als eine harzige, gelb gefärbte Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Form von farblosen nadelförmigen Kryställchen erhalten werden kann. Schmelzpunkt 104° .

Die Nitroderivate des Triphenylbenzols, durch Lösen des letzteren in rauchender Salpetersäure, Ausfällen mittelst Wassers, Umkrystallisiren aus Anilin und Sublimation erhalten, sind noch nicht hinreichend genau studirt, um über ihre Zusammensetzung Bestimmtes angeben zu können. Wohl haben wir bei einer Darstellung ein gelbes Sublimat in Form krystallinischer Blättchen erhalten, welche der Zusammensetzung $C_{24}H_{15}(NO^2)^3$ entsprachen; andere Darstellungen ergaben jedoch abweichende Resultate. Weitere Versuche sollen über diese Verbindungen genaueren Aufschluss verschaffen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass im hiesigen Laboratorium Untersuchungen im Gang sind, um das Verhalten auch anderer Ketone gegenüber der Salzsäure als wasserabspaltenden Mittels zu prüfen. Soviel scheint uns schon jetzt festzustehen, dass bei denjenigen Ketonen, bei welchen die eine Seite nicht wie im Acetophenon aus dem verhältnissmässig beständigen Phenyl besteht, wo der CO-Kern also zu beiden Seiten an fette Kohlenwasserstoffreste gebunden ist, die Condensation nicht in so einfacher Weise wie beim Phenyl-Methylketon verläuft, voraussichtlich desshalb, weil dort beide Seiten des Ketons bei der Wasserbildung in Mitleidenschaft gezogen werden. Aus dem Phenyl-Propyl-Keton haben wir dagegen schon eine feste Verbindung, wenn auch nur in geringer Menge, erhalten, über die wir später noch zu berichten hoffen. Das Chloracetyl zeigt ebenfalls Condensation, doch konnte das erwartete Trichlorbenzol unter den offenbar sehr complicirt zusammengesetzten Produkten bis jetzt noch nicht aufgefunden werden.

Universitätslaboratorium Halle a./S.

326. C. Engler und H. Bethge: Ueber verschiedene Derivate des Acetophenonalkohols und einiger anderen Keton-Alkohole.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Engler.)

Bis vor Kurzem hat man dem Bromäthylbenzol, welches durch direkte Einwirkung von Brom auf Aethylbenzol in der Hitze gebildet wird, die Formel $C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot CH^2 Br$ gegeben, eine Annahme, die

nur begründet war durch die Analogie der Entstehungsweise des Bromäthylbenzols und des Chloräthylbenzols, wclch letzteres bekanntlich ebenfalls durch direkte Einwirkung von Chlor auf siedendes Aethylbenzol entsteht. Durch Umwandlung jenes Bromäthylbenzols in den entsprechenden Acetyläther, dieses letzteren aber in den von Emmerling und dem einen von uns dargestellten, bei 102—103° siedenden Acetophenon-Alkohol, hat Radziszewsky¹⁾ constatirt, dass das Brom bei der Einwirkung auf heisses Aethylbenzol nicht, wie das Chlor, an die dem Benzolkern entfernteste, vielmehr an die diesem Kern zunächst liegende Stelle der Seitenkette tritt, dass seine Constitution demnach durch die Formel $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_3$ auszudrücken ist. Auch die Bildung der Parabenzoylbenzoesäure durch Oxydation des von Bandrowsky²⁾ durch Einwirkung von Zinkstaub auf das Bromäthylbenzol erhaltenen Kohlenwasserstoffs spricht für letztere Annahme.

Mit der Untersuchung der Derivate verschiedener Keton-Alkohole beschäftigt, sind wir auf anderem Wege zu demselben Resultate gelangt wie die HH. Radziszewsky und Bandrowsky. Wir haben durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf den secundären Aethylbenzolkohlol $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} H \\ O \\ H \end{matrix} \cdot CH_3$, der durch Einwirkung von nasirendem Wasserstoff auf Acetophenon erhalten war, das Bromid $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_3$ dargestellt und uns durch direkten Vergleich davon überzeugt, dass dasselbe genau dieselben Eigenschaften besitzt, wie das durch Einwirkung von Brom auf Aethylbenzol erhaltene Bromäthylbenzol. Zum Ueberfluss haben wir noch die nach beiden Methoden gewonnenen Bromäthylbenzole, ebenso wie Radziszewsky dies mit dem von ihm dargestellten Bromäthylbenzol gethan, mittelst essigsäuren Silbers in den Acetyläther, letzteren mit Kalihydrat in unseren Alkohol zurückverwandelt und sind bei beiden Versuchen zu denselben Resultaten gelangt. Der erhaltene Alkohol mit Chromsäure oxydirt, gab, wie wir uns durch Siedepunkt und Analyse überzeugten, wieder Acetophenon.

Das Bromäthylbenzol $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_3$ aus Acetophenon-Alkohol erhält man sehr leicht durch Einleiten von Bromwasserstoffsäure in kalt gehaltenen Acetophenon-Alkohol, dem man zur Aufnahme des bei der Reaction gebildeten Wassers etwas geschmolzenes Chlorcalcium zusetzt. Das durch Schütteln mit Wasser von der überschüssigen Bromwasserstoffsäure befreite Produkt, bildet eine braungelb gefärbte Flüssigkeit, die sich nicht ohne erhebliche Zersetzung destilliren lässt, an der Luft raucht und sich allmählig dunkler färbt.

¹⁾ Diese Ber. VII, 140.

²⁾ Diese Ber. VII, 1016.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Bromäthylbenzol empfehlen wir jedoch der umständlichen Gewinnung des Acetophenon-Alkohols wegen, von dem Aethylbenzol auszugehen. Radziszewsky lässt zu diesem Zweck Brom in Aethylbenzol fliessen, das in einem Bade auf 140—150° erhitzt ist, während Berthelot Bromdämpfe in siedendes Aethylbenzol langsam hineinleitet. Durch zwei vergleichende Versuche haben wir uns davon überzeugt, dass bei letzterem Verfahren so viel wie kein Bibromstyrol entsteht, das bei Anwendung der ersteren Methode, wie auch Radziszewsky schon constatirt hat, in bedeutenden Mengen auftritt, so dass wir das Einleiten von Bromdämpfen empfehlen können.

Das Chloräthylbenzol $C^6H^5 \cdot CHCl \cdot CH^3$ wird durch Einleiten von Salzsäure in kalt gehaltenen und mit Chlorcalcium versetzten Acetophenon-Alkohol dargestellt. Das hierbei erhaltene Produkt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, kann destillirt werden, denn wenn dabei auch immer etwas Salzsäureabspaltung stattfindet und ein kleiner Rückstand in der Retorte hinterbleibt, ist diese Zersetzung doch weit schwächer als bei der Bromverbindung und man bedient sich immerhin noch mit Vortheil der Destillation zur Reinigung des Produktes. Der zwischen 190 und 200° übergehende Theil, eine anfangs gelbe, nach einiger Zeit sich bräunende Flüssigkeit, wurde für sich aufgefangen, zur Entfernung der Salzsäure mit wenig Wasser geschüttelt, bei 100—110° getrocknet und analysirt. Der eigentliche Siedepunkt scheint bei 194° zu liegen, wenigstens blieb bei dieser Temperatur das Thermometer längere Zeit constant.

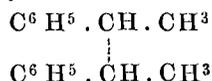
Die Eigenschaften unseres Chloräthylbenzols stimmen ziemlich überein mit denjenigen des Chloräthylbenzols, welches Fittig durch direkte Einwirkung von Chlor auf Aethylbenzol dargestellt hat. Da jedoch aus letzterem, bei Ersetzung des Chlors durch Carboxyl, Hydrozimmtsäure erhalten wird, muss das Chlor am Ende der Seitenkette eingetreten sein und die beiden Chlorverbindungen können nicht identisch sein.

Diphenyl-Dimethyl-Aethan $(C^6H^5)^2C^2H^2(CH^3)^2$. Wir haben diesen Kohlenwasserstoff sowohl durch Einwirkung von Natrium auf das oben beschriebene Chlorid des Acetophenon-Alkohols als auch auf das Berthelot'sche Bromäthylbenzol dargestellt. In beiden Fällen entsteht ein Gemisch flüssiger und fester Produkte, aus dem sich durch Filtriren und Umkrystallisiren des festen Theiles in Aether obiger Kohlenwasserstoff isoliren lässt. Radziszewsky, der die flüssigen Produkte der Einwirkung von Zinkstaub auf Bromäthylbenzol schon untersucht hat, erwähnt dabei einer festen, bei 124° schmelzenden Verbindung, die in um so grösserer Menge entstehen soll, je mehr Benzol als Lösungsmittel des Bromäthylbenzols bei der Einwirkung des Natriums verwandt wird. Wir erhalten den Kohlenwasserstoff,

wenn wir Natrium sowohl auf eine Benzollösung als auch auf eine ätherische Lösung des Brombenzols einwirken lassen; auch bei Einwirkung des Natriums auf Brombenzol ohne jedes Lösungsmittel wird dieselbe Verbindung erhalten.

Berthelot¹⁾, der ebenfalls schon die Einwirkung von Natrium auf Bromäthylbenzol studirte, beschreibt den erhaltenen Kohlenwasserstoff als ein dickes, über 300⁰ siedendes Oel, dass demnach jedenfalls noch ein Gemisch verschiedener Stoffe gewesen sein musste.

Das Diphenyl-Dimethyl-Aethan, welchem ohne Zweifel die Formel



zukommt, krystallisirt aus Aether in farblosen Nadeln, die den Schmelzpunkt 123½⁰ zeigen und unzersetzt sublimiren.

Monochlorbutylbenzol, $\text{C}^6 \text{H}^5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^3$, haben wir durch Einwirkung von Salzsäure auf den von E. Schmidt und E. Fieberg zuerst dargestellten Butylbenzolalkohol erhalten. Die Flüssigkeit raucht an der Luft und lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren.

Bei dieser Gelegenheit machen wir darauf aufmerksam, wie die Ketone einen sicheren Weg bieten, um mit den Haloïden in beliebige Stellen der Benzolseitenketten zu gelangen. Man hat zu diesem Zweck weiter nichts nöthig, als sich nach bekannten Methoden dasjenige Keton darzustellen, dessen Sauerstoff an dem Kohlenstoffatom sitzt, an welches nachher das Haloïd gebunden werden soll, dasselbe durch nascirenden Wasserstoff in den Alkohol, den Alkohol aber mittelst der betreffenden Haloïdsäure in das gewünschte Haloïdsubstitutionsprodukt umzusetzen. Umgekehrt kann man von jeder Chlor- oder Bromverbindung, in welcher das Haloïd in der Seitenkette steht, wie oben gezeigt wurde, zu dem Keton gelangen, dessen Sauerstoff mit demjenigen Kohlenstoffatom verbunden ist, mit welchem vorher das Haloïd verbunden war.

Diphenyl-Monochlor-Methan, $(\text{C}^6 \text{H}^5)^2 \cdot \text{CHCl}$, lässt sich leicht darstellen durch Einleiten von Salzsäure in das bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzene Linnemann'sche Benzhydrol:

$\text{C}^6 \text{H}^5 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{OH} \end{array} \cdot \text{C}^6 \text{H}^5$. Das Einwirkungsprodukt erstarrt beim Erkalten hier und da zu einer bei 14⁰ schmelzenden, strahlig krystallinischen Masse, hier und da bleibt es flüssig. Die Analysen ergaben zutreffende Resultate. Die Verbindung spaltet bei höherer Temperatur leicht Salzsäure ab und es entsteht dann das Behr'sche Tetraphenyläthylen, das bei dieser Gelegenheit in nicht unbeträchtlichen Mengen

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. N. F. IV, 588.

und in schönen Krystallen erhalten wurde. Hr. Goldmann ist im hiesigen Laboratorium mit Untersuchung der Derivate obiger Chlorverbindung, die einen sehr reactionsfähigen Körper darstellt, beschäftigt. Mittelest Cyankalium und Kalihydrat hofft er die Diphenylessigsäure, mittelst Natriums das Tetraphenyläthan zu erhalten. Es wurde bereits nachgewiesen, dass durch Einwirkung von Natrium hauptsächlich zwei Produkte entstehen: eine zwischen 254 und 255° siedende, farblose, ölige, stark riechende Flüssigkeit und ein in gut ausgebildeten Nadeln krystallisirender fester Körper. In einer weiteren Mittheilung soll darüber ausführlich berichtet werden.

Universitäts-Laboratorium Halle a./S.

327. Carl Schorlemmer: Uebel Methylhexylcarbinol.

(Eingegangen am 3. August.)

Vor mehreren Jahren habe ich gezeigt, dass der aus Ricinusöl erhaltene Caprylalkohol kein primärer Alkohol, sondern Methylhexylcarbinol ist. Später fand ich, dass das daraus dargestellte Octan genau dasselbe specifische Gewicht und denselben Siedepunkt hat, wie das aus dem primären Butyljodid gewonnene Dibutyl. Es ist daher äusserst wahrscheinlich, dass diese zwei Paraffine identisch sind. In diesem Falle aber muss der Alkohol bei der Oxydation normale Capronsäure liefern. Die Entscheidung dieser Fragen ist jetzt, Dank der schönen Untersuchungen von Lieben und Rossi, sehr einfach.

Den Caprylalkohol, welchen ich für meine Untersuchung benutzte, bezog ich aus der Fabrik von Trommsdorff in Erfurt. Derselbe war ein fast reines Produkt und enthielt nur, neben etwas Methylhexylketon, eine sehr geringe Menge hoch siedender Körper. Ich reinigte ihn daher zunächst durch fractionirte Destillation und erhielt so ein Produkt, welches unter einem Drucke von 734.2 M. M., und mit dem Thermometer ganz in Dampf, bei 170°—176° siedete. Da jedoch diese Hauptfraction, sowie die höher siedenden, mit einer Lösung von sauerem Natriumsulfit geschüttelt, an dasselbe Ketone abgaben und die Möglichkeit vorlag, dass ausser Methylhexylketon, noch andere Ketone vorhanden seien, deren Gegenwart eine Trübung der Resultate verursachen konnte, so habe ich den Alkohol durch wiederholte Behandlung mit sauerem Natriumsulfit weiter gereinigt.

Ich fand indessen, dass ausser Methylhexylketon kein anderes Keton, oder nur höchstens spurenweise vorhanden war. Denn, als ich die, aus der am höchsten siedenden Fraction abgeschiedenen Ketone destillirte, siedete es bei 173°—175°, während die reine Verbindung constant bei 173° siedet. Bei diesen und den anderen Bestimmungen