

## Untersuchungen über die synthetische Darstellung der aromatischen Verbindungen durch Wasserentziehung.

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

### IX.

#### 410. E. Hepp: Ueber die Verbindungen von Monochloraldehyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.

##### Monochloraldehyd und Benzol.

In einer früheren Mittheilung wurde bereits gezeigt<sup>1)</sup>, dass durch die trockene Destillation des Diphenylmonochloräthans



Stilben entsteht, indem Salzsäure sich abspaltet und die beiden früher an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Benzolreste sich in der Aethylengruppe symmetrisch vertheilen. Hat man das Diphenylmonochloräthan durch vorherige Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt, so ist die Ausbeute eine theoretische zu nennen; nimmt man zum Ausgangspunkt das rohe Diphenylmonochloräthan, so ist die Ausbeute dennoch keine schlechte und beträgt wenigstens 30 pCt. des angewandten Bichloräthans. Das so erhaltene Stilben ist sofort rein,

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	93.33	93.33
Wasserstoff	6.67	6.50

und erst am Ende der Destillation destilliren flüssige Zersetzungsprodukte von höher condensirten Kohlenwasserstoffen mit über und in der Retorte bleibt eine schwarze Kohle.

Es war nun anzunehmen, dass die moleculare Umlagerung nur der Wirkung der hohen Temperatur zuzuschreiben sei, und dass man durch weniger energische, Salzsäure entziehende Mittel zu einem isomeren Diphenyläthylen gelangen würde. In der That erhält man ein solches äusserst leicht durch Kochen von rohem Diphenylmonochloräthan mit alkoholischer Kalilauge.

##### Diphenyläthylen.

Das Diphenyläthylen ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von hohem specifischen Gewicht und angenehmen Geruch. In Wasser ist es unlöslich, mit Aether und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Auch in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrt der Kohlenwasserstoff nicht im mindesten und wird bloss etwas dickflüssig. Er siedet nach wiederholtem Rectificiren bei 277° und lässt sich unverändert und ohne Rückstand destilliren.

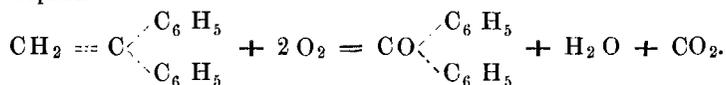
Die Analyse ergab:

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 1439.

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	93.33	93.77
Wasserstoff	6.67	6.53.

Der Kohlenwasserstoff hat also die empirische Formel  $C_{14}H_{12}$  und nach seiner Entstehung sowie nach seinen Eigenschaften ist er nichts anders, als das schon früher erwartete Diphenyläthylen  $CH_2 = C(C_6H_5)_2$ . Er ist also als Aethylen zu betrachten, in dem zwei an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatome durch zwei Benzolreste ersetzt sind.

Oxydirende Substanzen, wie z. B. das gewöhnliche Chromsäuregemisch verwandeln das Diphenyläthylen in Kohlensäure, Wasser und Benzophenon

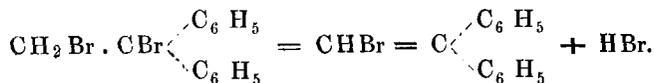


Beim anhaltenden Kochen mit stark verdünnter Salpetersäure konnte man ebenfalls das Entstehen von Benzophenon erwarten; indess wird der Kohlenwasserstoff sofort nitriert und man erhält ein Oel das nicht näher untersucht wurde. Dasselbe gilt für das Produkt der Einwirkung von rauchender Salpetersäure.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff beim Erhitzen auf unter Bildung einer Sulfosäure.

Diphenyläthan giebt bekanntlich beim Durchleiten durch glühende Röhren geringe Menge von Stilben; es war demnach interessant auch das Verhalten vom Diphenyläthylen in der Hinsicht zu studiren. Am Ende der Operation hatte sich nun die Röhre mit einer dicken Schicht von stark glänzender Kohle überzogen, und die Vorlage enthielt eine zugleich nach Benzol und nach Diphenyl riechende Flüssigkeit. Diese wurde aber nach dem Abdunsten des Benzols zur pechartigen Masse und es konnte darin keine Spur Stilben nachgewiesen werden. Destilliren durch glühende Röhren im Salzsäure-Strome gab keine besseren Resultate.

Höchst charakteristisch ist das Verhalten von Diphenyläthylen gegen Brom. Eine auch sehr verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird durch den Kohlenwasserstoff so lange entfärbt bis auf ein Molekül desselben genau ein Molekül Brom verbraucht ist. Nach kurzer Zeit beginnt dann eine lebhaft Bromwasserstoffsäure-Entwicklung und aus dem Bromadditionsprodukt  $CH_2Br \cdot CBr(C_6H_5)_2$  entsteht wenigstens theilweise ein durch Bromwasserstoffsäure-Abspaltung sich daraus ableitenden Aethylenkörper, das Diphenylmonobromäthylen



Genau dasselbe findet statt, wenn an Stelle des Schwefelkohlenstoffs Aether oder Chloroform angewendet wird und in keinem Falle wollte es gelingen, das reine Bromadditionsprodukt zu erhalten. Es wird so beim Verdunsten des Verdünnungsmittels ein farbloses Oel gewonnen, das noch beständig BrH abgibt und welches beim längeren Stehen an der Luft zu prachtvollen langen Nadeln des obigen Körpers erstarrt. Noch schneller geschieht die Umwandlung wenn man das Oel gelinde erhitzt oder sogar der trockenen Destillation unterwirft. Von Neuem entweicht dabei BrH und es entsteht wieder der reine Aethylenkörper. Ob dieses BrH aber noch mit dem Körper chemisch verbunden war oder ob es, was wahrscheinlicher ist, nur in dem Oel gelöst, das Krystallisiren desselben verhinderte, mag für den Augenblick dahingestellt bleiben.

Zur Analyse wurde das Diphenylmonobromäthylen aus Aetheralkohol umkrystallisirt und über  $H_2SO_4$  getrocknet.

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	64.86	64.90
Wasserstoff	4.25	4.66
Brom	30.89	30.37.

Das Diphenylmonobromäthylen  $CHBr = C(C_6H_5)_2$  bildet grosse bis zolllange, aber nicht messbare Prismen, die bei  $50^0$  schmelzen und über  $300^0$  destilliren. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether, Aceton und Schwefelkohlenstoff. Aus allen diesen Lösungsmitteln krystallisirt es aber ziemlich schwierig und zeigt nur zu gerne Ueberschmelzungserscheinungen. In chemischer Hinsicht ist es dem von Goldschmiedt<sup>1)</sup> beschriebenen Diphenyldibromäthylen vollkommen analog. So verbindet es sich nicht mit Brom, und wird von einer Chromsäuremischung nur äusserst schwierig angegriffen. Ueberhaupt ist seine Reactionsfähigkeit eine sehr geringe.

Jod wirkt auf das Diphenyläthylen nicht ein, zum Unterschiede vom Styrol, mit dem es sonst grosse Analogie zeigt.

Von Chlor wird es dagegen äusserst leicht angegriffen. In reines Diphenyläthylen wurde Chlorgas im langsamen Strome eingeleitet, während von Aussen für gute Abkühlung gesorgt war: Chlorwasserstoffsäure entwich dabei in Strömen, und von Neuem trat Entwicklung von Salzsäure ein, als man das gebildete Produkt der trocknen Destillation unterwarf. Zur Analyse wurde das leicht erstarrende Destillat aus Aetheralkohol umkrystallisirt und über  $H_2SO_4$  getrocknet.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}Cl_2$ .	Gefunden.
Chlor	28.51	28.16.

Es hat demnach der Körper genau dieselbe Zusammensetzung wie das von Baeyer durch Kochen von Diphenyltrichloräthan

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 985.

mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Diphenyldichloräthylen. In physikalischer und chemischer Hinsicht ist er aber von diesen nicht zu unterscheiden und nach einer gütigen Mittheilung von Hrn. Hintze stimmt auch die Krystallform genau überein, so dass an der Identität beider Verbindungen wohl nicht zu zweifeln ist.

Auch von Wasserstoff zuführenden Mitteln wird das Diphenyläthylen angegriffen. So wird durch Erhitzen desselben auf  $180^{\circ}$  mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.  $127^{\circ}$ ) und rothem Phosphor ein Oel erhalten, das nicht mehr das für Diphenyläthylen so charakteristische Verhalten gegen Brom zeigt. Höchst wahrscheinlich ist es Diphenyläthan  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} (\text{C}_6 \text{H}_5)_2$ ; indess war nicht mehr genug Material zur weiteren Untersuchung vorhanden.

Neben dem Diphenyläthylen entsteht als Nebenprodukt und in sehr geringer Menge ein fester hochsiedender Kohlenwasserstoff, der zur Analyse aus Aether umkrystallisirt wurde.

	Gefunden.	Berechnet für $\text{C}_{14} \text{H}_{12}$ .
Kohlenstoff	92.42	93.33
Wasserstoff	6.21	6.67.

Möglicherweise ist es ein einfaches Condensationsprodukt des Diphenyläthylens; aus der Analyse lässt sich aber kein sicherer Schluss ziehen.

Der Kohlenwasserstoff krystallisirt aus Aether in kleinen glänzenden Blättchen. Er schmilzt bei  $190^{\circ}$  und ist sehr schwer löslich in Alkohol und in Aether. In Lösung von Aether oder Schwefelkohlenstoff verbindet er sich nicht direct mit Brom.

Es war nun interessant die Synthese von Stilben und Isostilben auf andere Weise zu versuchen. So hätte man beide Kohlenwasserstoffe aus den beiden Chlorstyrolen  $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{CCl} = \text{CH}_2$  und  $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CHCl}$  erhalten können, indem man darin, sei es nach der Fittig'schen oder nach der Zinckes'schen Methode, ein Chloratom durch die Phenylgruppe ersetzte. Bis jetzt ist mir aber solch eine Synthese nicht gelungen.

In der chemischen Litteratur befindet sich schon eine Angabe über ein sogenanntes Isostilben. Im Laufe ihrer schönen Untersuchungen über das Benzoin erhielten nämlich Jena und Limpricht<sup>1)</sup> beim Destilliren von Benzoin über glühenden Zinkstaub unter anderen eine ölförmige Verbindung, die bei circa  $260^{\circ}$  siedete und auf welche das Brom in ätherischer Lösung scheinbar ohne Einwirkung blieb. Dessen ungeachtet glaubten letztgenannte Forscher einen mit Stilben isomeren oder polymeren Körper unter den Händen zu haben; das Verhalten ist aber eher dasjenige von Diphenyläthan als von Diphenyl-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 91.

äthylen, und auch eine Analyse von Jena und Limpricht ist keines Falles massgebend.

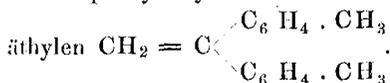
	Berechnet für $C_{14}H_{12}$ .	Berechnet für $C_{14}H_{14}$ .	Gefunden J. u. L.
Kohlenstoff	93.33	92.31	92.3
Wasserstoff	6.67	7.69	7.2.

Ich erhielt nun, genau nach den Angaben verfahren, ebenfalls ein farbloses, bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr erstarrendes Oel, und unterwarf es sofort der Oxydation mit dem gewöhnlichen Chromsäuregemisch. Nach eintägigem Kochen war indess in der Flüssigkeit nichts anders als eine geringe Menge Benzoësäure aufzufinden. Von Benzophenon auch keine Spur. Ich wiederholte das Experiment noch einmal, aber mit denselben Erfolg. Eine weitere Untersuchung des immer nur in sehr geringer Menge auftretenden Oels, lag ausserhalb der Grenzen meiner Arbeit, und nur so viel kann ich mit Sicherheit behaupten, dass das von mir untersuchte Oel weder Diphenyläthylen noch Diphenyläthan enthält. Somit wäre das Kochen von Diphenylmonochloräthan mit alkoholischer Kalilauge bis jetzt der einzige Weg um das Diphenyläthylen zu beschaffen.

#### Monochloraldehyd und Toluol.

Schon früher habe ich das Dimethylstilben in Gemeinschaft mit Hrn. Goldschmidt beschrieben <sup>1)</sup>.

Wie das Dimethylstilben dem Stilben entspricht, so entspricht dem Diphenyläthylen das auf dieselbe Weise zu gewinnende Ditolyläthylen



	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	92.31	92.19
Wasserstoff	7.69	7.87.

#### Ditolyläthylen.

Das Ditolyläthylen ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von hohem specifischen Gewicht und angenehmen Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 304—305°.

Eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird durch den Kohlenwasserstoff so lange entfärbt bis auf ein Molekül desselben ein Molekül Brom verbraucht ist, dann entweicht BrH in Strömen, und es bleibt ein farbloses Oel zurück: das Ditolylmonobromäthylen. Dieser Körper erstarrt aber ungleich schwieriger als die entsprechende Benzolverbindung.

Es schien noch interessant, das Verhalten des Ditolyläthylens

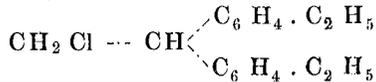
<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 1504.

gegen Oxydationsmittel zu studiren. In einem kleinen Kolben wurden 9 Theile conc. Schwefelsäure mit dem dreifachen Vol. Wasser verdünnt und damit 6 Theile Kaliumbichromat zusammengebracht. Als ich nun zu dem noch nicht vollständig erkaltetem Gemische etwa ein Gramm Kohlenwasserstoff hinzugab, fand sofort beträchtliche Erwärmung statt, das Oel wurde unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung lebhaft angegriffen und nach Verlauf von wenigen Minuten war die Reaction zu Ende. Man erhält so das von Fischer und Weiler<sup>1)</sup> vor Kurzem

beschriebene Ditolylylketon  $\text{CO} \begin{cases} \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{cases}$ . Es sind prachtvolle Prismen, deren Schmelzpunkt bei  $94^\circ$  beobachtet wurde.

#### Monochloraldehyd und Aethylbenzol.

Beim Aethylbenzol wurde nun das Produkt der trocknen Desilylation des rohen Diäthylphenylmonochloräthans



untersucht, weil es mir interessant schien ob die beim Benzol und Toluol stattfindende molekulare Umlagerung auch bei höheren Kohlenwasserstoffen vor sich geht. Die Reaction verläuft nun beim Aethylbenzol in derselben Weise wie beim Benzol oder Toluol, und das Diäthylstilben wurde genau auf die schon öfters besprochene Weise erhalten. Um einen Begriff über die Ausbeute zu geben, will ich erwähnen, dass ich aus 48 Gr. Bichloräther und 70 Gr. Aethylbenzol in einer Operation 12.5 Gr. Diäthylstilben gewann.

#### Diäthylstilben.

Nach dem Auspressen und einmaligen Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol wurde der Kohlenwasserstoff der Analyse unterworfen.

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	91.53	91.32
Wasserstoff	8.47	8.39.

Der Kohlenwasserstoff hat also die empirische Formel  $\text{C}_{18} \text{H}_{20}$  und nach seinen Eigenschaften ist er nichts anders als das Diäthyl-

stilben  $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{HC} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array}$ . Er ist also als Aethylen zu betrachten

in dem zwei nicht an denselben Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatome durch Aethylbenzole ersetzt sind.

Das Diäthylstilben bildet farblose, geruchlose, perlmutterglänzende Blättchen, die in kaltem Alkohol wenig, in kochendem Alkohol mehr,

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1183.

in Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind. Es ist im Allgemeinen vielleicht etwas leichter löslich als das Dimethylstilben. Der Schmelzpunkt liegt bei  $134^{\circ}.5$ ; es destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt.

Der Kohlenwasserstoff in Lösung von Aether oder Schwefelkohlenstoff verbindet sich direct mit Brom; dabei findet aber, selbst wenn man in ziemlich verdünnten Lösungen arbeitet, eine beträchtliche BrH-Entwicklung statt, und das Brom wirkt zugleich substituierend wahrscheinlich auf die im Diäthylstilben enthaltenen Aethylgruppen. Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, einen einheitlichen Körper zu gewinnen.

Am meisten Interesse beansprucht das Verhalten des Diäthylstilbens gegen Oxydationsmittel. 1 Vol. Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht wurde mit dem  $3\frac{1}{2}$ -fachen Vol. Wasser verdünnt und damit der Kohlenwasserstoff mit Rückflusskühler in gelindem Sieden gehalten. Dabei beginnt schon nach kurzer Zeit die Ausscheidung einer weissen nicht krystallinischen Säure, deren Menge langsam zunimmt. Nach zwei Tagen waren etwa  $\frac{2}{3}$  des Kohlenwasserstoffs oxydirt. Es wurde nun die gebildete Säure abgegossen, und der rückständige Kohlenwasserstoff mit frischer Salpetersäure in derselben Weise behandelt, bis auch diese Portion beinahe vollständig oxydirt war. Die so gewonnene Säure wurde in kohlensaurem Natron gelöst, mit Salzsäure gefällt und mit Wasserdämpfen destillirt. Mit Wasserdämpfen ging indess nichts über, und im Kolben blieb eine auch in kochendem Wasser unlösliche Säure. Diese ist nur durch anhaltendes Kochen mit Zinn- und Salzsäure von einer grossen Menge gleichzeitig gebildeter Nitrosäure zu befreien. Es geschieht sehr leicht, dass beim Versetzen mit kohlensaurem Natron die filtrirte Lösung noch einen Stich ins Gelbe zeigt, und in dem Falle bleibt nichts anderes übrig, als die mit Salzsäure gefällte Säure nochmals mit Zinn- und Salzsäure zu behandeln. Aus der farblosen Lösung scheidet nun Salzsäure reine Terephtalsäure aus.

Auch Aethylbenzoësäure giebt beim Oxydiren mit Salpetersäure Terephtalsäure; indess bemerkt Fittig <sup>1)</sup> ausdrücklich, dass sich keine Spur dieser letzteren bildet, wenn man Salpetersäure von 1.39 spec. Gewicht mit dem  $2\frac{1}{2}$ -fachen Vol. Wasser verdünnt. In meinem Falle musste um so mehr einmal gebildete Aethylbenzoësäure vollkommen unversehrt bleiben.

Bei der Oxydation von Diäthylstilben werden demnach zuerst die Aethylgruppen angegriffen; die gebildete Säure

$$\begin{array}{l} \text{HC} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \text{H} \\ \parallel \\ \text{HC} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \text{H} \end{array}$$

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 144, 294.

kann aber in verdünnter Salpetersäure nicht bestehen und spaltet sich durch Sauerstoffzufuhr in zwei Moleküle Terephtalsäure. Auch das Diäthylstilben gehört aber der Parareihe an.

### Monochloraldehyd und Xylol.

Ebenso wie bei der Verbindung des Monochloraldehyds mit Aethylbenzol wurde bei derjenigen mit Xylol nur das Produkt der trockenen Destillation untersucht. Die Darstellung geschah absolut in der beim Diphenylmonochloräthan beschriebenen Weise; indess zeigte das gewonnene Produkt keine grosse Lust zum Erstarren und wurde deshalb einer fractionirten Destillation unterworfen, wobei zwischen 325—340° ein beim längeren Stehen theilweise erstarrendes Oel übergeht.

Der so erhaltene feste Körper wurde zur Trennung vom noch flüssig gebliebenen Antheile mit der Bunsen'schen Pumpe abfiltrirt, zwischen Fliesspapier gut ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	91.53	91.00
Wasserstoff	8.47	8.70.

Darnach kommt dem Körper die Formel  $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{C}_6 \text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \\ \parallel \\ \text{HC} \cdot \text{C}_6 \text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2 \end{array}$  zu.

### Tetramethylstilben.

Das Tetramethylstilben bildet glänzende Krystalsplitter, die bei 105—106° schmelzen und unzersetzt destilliren. Das Verhalten gegen Lösungsmittel ist im Allgemeinen dasjenige des Diäthylstilbens. Es ist ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, etwas löslicher in Aether und Schwefelkohlenstoff.

In Lösung von Aether oder Schwefelkohlenstoff verbindet sich der Kohlenwasserstoff direct mit Brom, und es scheiden sich nach einiger Zeit kleine, glänzende Nadeln aus, die in Aether und Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich sind. Das Produkt konnte wegen der geringen Menge des vorhandenen Materials nicht näher untersucht werden.

Neben dem festen Tetramethylstilben entsteht nämlich eine ziemlich grosse Menge von einem flüssigen, bei etwa 335° siedenden Kohlenwasserstoff. Dieser konnte nicht frei von dem darin gelösten Stilben erhalten werden; es ist aber keinem Zweifel unterworfen, dass hier ein wirkliches Isomeres vom Tetramethylstilben vorliegt. Eine auch sehr verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird durch den Kohlenwasserstoff zuerst entfärbt, dann entweicht Br H in Strömen, und nach dem Abfiltriren von Spuren von Tetramethylstil-

benbromid bleibt ein farbloses Oel, das auch beim längeren Stehen an der Luft nicht erstarrt.

Um dieses eigenthümliche Verhalten zu erklären, sah ich mich veranlasst, aus festem Parabromtoluol synthetisches Paraxylo! darzustellen und das aus diesem erhaltene Tetramethyldiphenylmonochloräthan der trocknen Destillation zu unterwerfen. So wurden aus 29 Gr. Xylol und 19 Gr. Bichloräther etwa 2.5 Gr. einer öförmigen Verbindung und 0.3 Gr. von einem festen Kohlenwasserstoff erhalten.

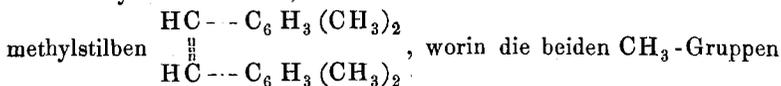
Das Oel zeigte das schon öfter beschriebene Verhalten gegen Brom und wurde sonst nicht näher untersucht. Es ist wohl ein Tetramethylisostilben, welches die beiden Methylgruppen in der Parastellung erhält.

Der feste Kohlenwasserstoff wurde ausgepresst und einmal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so glänzende Blättchen, die bei 157° schmelzen und bei hoher Temperatur unverändert destilliren. In allen Lösungsmitteln ist er noch weniger löslich als die schon beschriebenen Stilbene.

Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	91.53	91.51
Wasserstoff	8.47	8.56.

Der Körper ist also mit dem Diäthylstilben und dem vorigen Tetramethylstilben isomer, und seinem Aussehen nach ist er ein Tetramethylstilben



in der Parastellung enthalten sind. Nach den heutigen Anschauungen kann aber nur ein Substitutionsprodukt von bisubstituirten Benzolen in der Stellung 1.4 existiren, und demnach wäre die Constitution dieses Tetramethylstilbens vollständig festgestellt.

Im Steinkohlentheerxylo! kommt dagegen neben einer kleinen Menge Paraxylo! eine sehr viel grössere Quantität Metaxylo! (1.3) vor, und aus dem Metaxylo! könnten drei nur durch die Stellung der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome verschiedene Stilbene entstehen. Nach den beim Dimethylstilben gemachten Beobachtungen war es also interessant, die Oxydationsprodukte des gewöhnlichen Tetramethylstilbens zu untersuchen.

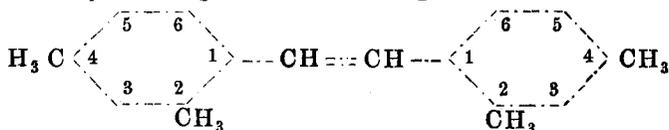
Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. wurde mit dem dreifachen Vol. Wasser verdünnt und damit eine verhältnissmässig geringe Menge Kohlenwasserstoff mit Rückflusskühler 24 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit war die Oxydation beendet, und es schied sich beim Erkalten eine ansehnliche Menge eines weissen, krystallinischen Niederschlags ab. Die Säure wurde nun mit Wasserdämpfen überdestillirt, abfiltrirt, abgepresst und zur Entfernung von Spuren von Nitrokörpern einige Zeit

mit Zinn- und concentrirter Salzsäure gekocht, dann in kohlenurem Natron aufgelöst und aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden. Man erhält so ziemlich reine Xylylsäure (1.2.4) vom Schmelzpunkt 122°. Denselben Schmelzpunkt fand Kekulé für seine aus gewöhnlichem Bromxylyl mit Natrium und Kohlensäure dargestellte Xylylsäure, während reine Xylylsäure nach Fittig bei 126° schmilzt.

Zur Analyse wurde die Säure nur einmal aus Alkohol umkrytallisirt.

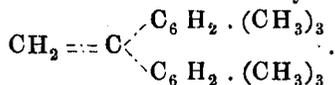
	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	72.00	71.69
Wasserstoff	6.67	6.84.

Beim Xylol geht also nie, beim Toluol das eine  $\text{CH}_3$  an die Parastellung, gegenüber den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen, und somit ist die Stellung der andern Methylgruppe durch die Stellung 1, 3 des Xylyls festgestellt. Es ist also das Tetramethylstilben aus Steinkohlentheerxylyl zum grössten Theil wenigstens



#### Monochloraldehyd und Mesitylen.

Beim Mesitylen wurde das eine Mal Bichloräther, das andere Mal nach Paterno dargestelltes Monochloracetal zum Ausgangspunkt genommen. In beiden Fällen war aber die Ausbeute am Produkt der trocknen Destillation so gering, dass eine nähere Untersuchung mit grossen Kosten verbunden gewesen wäre. Immerhin steht fest, dass der Hauptmenge nach ein ziemlich hoehsiedendes Oel entsteht, welches genau das Verhalten des Diphenyläthylens zeigt und höchst wahrscheinlich nichts anders ist als ein Hexamethylisostilben



Eine auch sehr verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird durch den Kohlenwasserstoff zuerst vollkommen entfärbt, dann entweicht  $\text{BrH}$  in Strömen, und es bleibt ein beim längeren Stehen an der Luft erstarrendes Oel. Man erhält so prachtvolle Prismen, die bei niedriger Temperatur schmelzen; aber selbst bei sehr langem Stehen erstarrte das Oel nie vollständig, und die Destillation schien es theilweise zu zerstören.

#### Monochloraldehyd und Chlorbenzol.

Während bei substituirtten Benzolen, welche Methyl an Stelle von Wasserstoff enthalten, man bis zum Mesitylen hinaufsteigen muss, um

das Molekül gewissermaassen so zu beschweren, dass die Umlagerung vollkommen unmöglich wird, genügt schon der Eintritt eines Chloratoms in das Benzol, um die Bildung von Stilbenen zu verhindern und der Reaction ihren regelmässigen Gang zurückzugeben. Das angewandte Chlorbenzol siedete constant bei 132°. Es verbindet sich weniger leicht mit Monochloraldehyd als das Benzol, und das Produkt der trocknen Destillation dieser Verbindung ist ein farbloses, bei etwa 280—285° siedendes Oel. Allem Anschein nach wird so nichts anders

ers erhalten als ein Dichlordiphenyläthylen  $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6 \text{H}_4 \text{Cl} \\ \diagdown \text{C}_6 \text{H}_4 \text{Cl} \end{array}$ .

Von Natrium wird der Kohlenwasserstoff äusserst leicht, wohl unter Bildung von diphenylartigen Körpern angegriffen. Mit Brom verbindet es sich weniger leicht als das Diphenyläthylen, und auch von der gewöhnlichen Chromsäuremischung wird er ziemlich schwer oxydirt. Charakteristisch ist, dass bei der Oxydation keine Spur einer aromatischen Säure entsteht, was in der Regel nur bei Isostilbenen geschieht.

#### Monochloraldehyd und Naphtalin.

Das Produkt der trocknen Destillation des Dinaphthylmonochloräthans ist ein über 360° siedendes Oel, welches auch beim längeren Stehen nicht erstarrt. In Lösung von Schwefelkohlenstoff verbindet es sich mit Brom unter Entweichen von Bromwasserstoffsäure. Dies Verhalten ist aber durchaus nicht charakteristisch für den Kohlenwasserstoff, da Naphtalin genau dieselbe Eigenschaft zeigt. Das so entstandene Bromid ist ein zähflüssiges Oel, das nicht näher untersucht wurde. Nur die Oxydation konnte die Natur des Körpers aufklären. War es ein dem Diphenyläthylen entsprechendes Dinaphthyläthylen, so musste Dinaphthylketon entstehen; entsprach es dem Stilben, so musste man aus einem Molekül Kohlenwasserstoff zwei Moleküle Naphtoësäure erhalten. Letzteres ist nun scheinbar der Fall. Indess wird bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure zugleich die Nitrogruppe in den Kohlenwasserstoff eingeführt, und genau wie Fittig bei der Oxydation von Methylnaphtalin erhält man auch hier eine Säure von sehr unliebsamen Eigenschaften, die nicht näher untersucht wurde. Ich glaube dennoch mit Sicherheit annehmen zu können, dass beim Erhitzen der Verbindung von Naphtalin mit Monochloraldehyd molekulare Umlagerung stattgefunden hat, und dass dem Kohlenwasserstoff also folgende Formel zukommt:

