

zwischen 282° und $282^{\circ}.5$ constant blieb. Die nach den obigen Daten berechnete Correctur beträgt 7.67° . Der corrigirte Siedepunkt beträgt darnach $289^{\circ}.67$ bis $290^{\circ}.17$. Das Glycerin war farblos und geruchlos geblieben; das Destillationsgefäß enthielt nur wenige Gramm eines zähen Syrups (nach Berthelot aus Polyglycerinen bestehend), der bei weiterem Erhitzen einen acroleinartigen Geruch entwickelte.

Das destillirte Glycerin wurde nun einer zweiten Bestimmung unterworfen. Das dafür dienende Thermometer, von Hrn. Dr. Geissler in Bonn mit Hülfe von Naphtalindampf verfertigt, hat eine Scala, die bei 85° beginnt. Es tauchte bis zum Scalentheil 220° in den Dampf ein; in der Mitte des herausragenden Theils betrug die Temperatur 60° . Das Glycerin ging fast vollständig und constant bei 288° über. Nur völlig gegen das Ende der Operation stieg die Temperatur auf $288^{\circ}.5$. Im Destillationsgefäß war wiederum eine geringfügige Menge von Syrup zurückgeblieben.

Die nach obigen Daten berechnete Correctur beträgt $2^{\circ}.4$, der corrigirte Siedepunkt demnach $290^{\circ}.4$.

Die beiden Bestimmungen stimmen also unter einander sowohl, wie mit der von Hrn. Mendelejeff veröffentlichten so genau überein, wie es bei hoch siedenden Substanzen nicht oft der Fall zu sein pflegt. Das Mittel aus den drei von uns angeführten Zahlen beträgt 290.08 .

Der Barometerstand betrug $756^{\text{mm}}.55$.

Hierbei war die Destillation nicht etwa rasch vor sich gegangen; sie hatte in jedem Falle etwa 15 Minuten in Anspruch genommen, ohne, wie gesagt, einen mehr als geringfügigen Rückstand von Polyglycerinen zu hinterlassen.

Das übergehende Glycerin liess sich trotz seiner Reinheit bei -12° bis -20° innerhalb einer halben Stunde nicht wieder in den festen Zustand zurückführen.

Der feste Siedepunkt des reinen Glycerins dürfte sich dazu eignen, Thermometer für hohe Temperaturen zu verfertigen, deren Scalen vom Siedepunkte des Naphtalins beginnend aufwärts gehen.

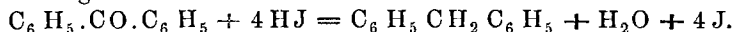
467. C. Graebe: Ueber die Reduction einiger aromatischer Ketone durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

(Eingegangen am 3. December.)

Im Anschluss an frühere Versuche über die Reducirbarkeit aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von amorphem Phosphor habe ich das Verhalten einiger Ketone gegen diese Reagentien untersucht. Ich habe speciell diese Klasse von

Verbindungen für ein eingehenderes Studium ausgewählt, da sich hoffen liess, auf diesem Wege neues Material zur Entscheidung der Frage nach der Constitution der Chinone und speciell des Anthrachinons zu sammeln. Letzteres wird, wie Liebermann und ich fanden, schon bei 150° durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Anthracen verwandelt.

Sehr leicht und glatt wird durch die genannten Substanzen Benzophenon reducirt. Die Reaction lässt sich schon bei 130 bis 140° ausführen, sie war nach 6 Stunden noch nicht ganz, aber zum grössten Theil vollendet. Bei Anwendung einer Temperatur von 150° war in derselben Zeit das Benzophenon vollständig in Diphenylmethan verwandelt. Es ist hierbei von keinem Einfluss auf das Ergebniss des Versuchs, wenn die Temperatur bis 200° steigt. Der Phosphor, von dem nur eine Kleinigkeit mehr genommen wurde, als nöthig ist, um die Ausscheidung des freien Jods zu verhindern, wenn man der Rechnung die Annahme zu Grunde legt, dass er in phosphorige Säure übergehe, war fast verschwunden; doch zeigten sich einige Krystalle von Jodphosphonium. Hatte man die Röhre vollständig erkalten lassen, so war der Kohlenwasserstoff in derselben erstarrt. Durch Waschen mit Wasser von der Jodwasserstoffsäure befreit und durch Lösen in Aether von dem überschüssigen Phosphor getrennt, erstarrte er sofort nach Verdampfen des Lösungsmittels wieder und destillirte bis auf einen sehr geringen Rückstand bei einer Temperatur von 260—265°. 10 Grm. Benzophenon, welche mit 2 bis 2.2 Grm. amorphem Phosphor und 10—13 Grm. Jodwasserstoffsäure (127° Siedep.) 6 Stunden auf 160—170° erhitzt waren, lieferten 8.5 Grm. Diphenylmethan, während theoretisch sich 9.2 Grm. bilden könnten. Der Vorgang entspricht also fast quantitativ folgender Gleichung:



Das Diphenylmethan stimmte in seinen Eigenschaften vollständig mit dem nach der Reaction von Zincke erhaltenen und sorgfältig gereinigten überein.

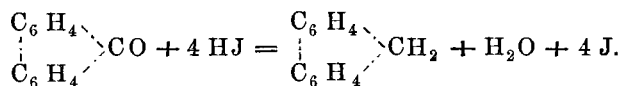
Es verhält sich demnach Benzophenon gegen Jodwasserstoffsäure und Phosphor genau, wie nach Staedel's Beobachtung gegen Zinkstaub.

Auch von dem so erhaltenen Diphenylmethan habe ich constatirt, dass es beim Durchleiten durch eine glühende Röhre Diphenylmethan liefert. Wie bei meinen früheren Versuchen wurde das durch Einwirkung der Hitze entstandene Produkt fractionirt. Es destillirte zuerst Benzol und Toluol, dann kam immer ziemlich viel unverändertes Diphenylmethan. Der von 290—310° übergegangene Antheil, welcher zum grösseren Theil erstarrte, lieferte durch Umkrystallisiren aus Alkohol sofort Diphenylmethan vom Schmelzpunkt 112 bis

113°. Bei dem mit Diphenylmethan aus Benzophenon angestellten Versuch, konnte ich aus den höher siedenden, schmierigen Produkten kein Anthracen isoliren, sodass dies die schon früher ausgesprochene Ansicht unterstützt, dass bei Anwendung von Diphenylmethan aus Benzylchlorid und Benzol das Anthracen hauptsächlich aus beigemengtem Benzyltoluol entstanden war. Bei Anwendung einer stark glühenden Röhre wird sich aber auch Anthracen aus dem Toluol bilden.

Zur Wiederholung meiner früheren Versuche sah ich mich durch die Angaben von Barbier veranlasst, dass Diphenylmethan beim Erhitzen zur Rothgluth nur Anthracen, geringe Mengen Phenanthren, Benzol und Toluol liefere, während der durch Reduction von Benzophenon mit Zinkstaub erhaltene Kohlenwasserstoff, der der Hauptmenge nach sicherlich aus Diphenylmethan bestand, geringe Mengen Toluol und einen schmierigen Kohlenwasserstoff bilde.

Genau wie Benzophenon verhält sich auch das Diphenylenketon von Fittig. Bei sechsständigem Erhitzen auf 130—140° war die Reduction zum grössten Theil erfolgt, sodass sich das so erhaltene Diphenylenmethan durch Destillation und einmalige Krystallisation sofort rein erhalten liess. Beim Erhitzen auf 150—160° war in derselben Zeit kein Keton mehr unverändert. In geringer Menge bildet sich bei dieser Reaction als Nebenprodukt ein in Aether und Alkohol unlöslicher Körper, der mit dem überschüssigen Phosphor zurückbleibt. Es lieferten jedoch 10 Grm. Diphenylenketon 7.5 Grm. Kohlenwasserstoff, der zum ganz überwiegenden Theil bei ungefähr 300° überging und fast den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Einmalige Krystallisation genügte, um ihn rein zu erhalten. Er unterschied sich in Nichts von dem nach Fittig durch Zinkstaub aus Diphenylenketon und von mir aus Diphenylmethan erhaltenen Kohlenwasserstoff. Folgende Gleichung entspricht obiger Reduction durch Jodwasserstoff:



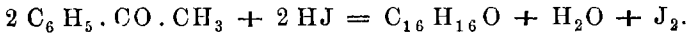
Wesentlich anders, wie bei den genannten Ketonen verlief die Reaction beim Acetophenon. Es zeigte sich hierbei, dass es für die Natur des erhaltenen Produkts von Einfluss ist, welche Temperatur man verwendet; aber selbst bei höherer Temperatur war von dem für die Bildung von Aethylbenzol berechneten Phosphor ein sehr grosser Theil unangegriffen geblieben. Bei einer Temperatur von 130—150° entsteht als Hauptprodukt ein sauerstoffhaltiger Körper. Nach 8- bis 10ständigem Erhitzen auf diese Temperatur war nach dem Erkalten an Stelle des flüssigen Acetophenons eine krystallinisch erstarrte Substanz getreten. Zuweilen trat das Erstarren des Produkts erst nach dem Oeffnen der Röhre ein. Zur Darstellung wurden auf

20 Grm. Acetophenon 1.8 Phosphor und 10 — 15 Grm. Jodwasserstoffsäure angewendet.

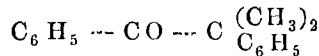
Das Reactionsprodukt wurde von Jodwasserstoffsäure und Phosphor getrennt und von unverändertem Acetophenon und sehr hochsiedenden Produkten, unter denen sich Triphenylbenzol befand, durch Destillation getrennt. Die von 300 — 340° übergehende Portion lieferte ihn nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol sofort rein.

Er krystallisirt in weissen Blättchen oder, bei langsamer Krystallisation, in farblosen, durchsichtigen Tafeln, schmilzt bei 70° und pestillirt bei 340—345° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). In Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und heissem Alkohol ist er sehr leicht löslich, etwas weniger in kaltem Alkohol und nicht in Wasser. Die Analyse führt zur Formel C₁₆ H₁₆ O.

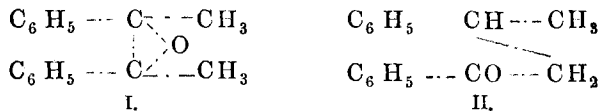
Das Acetophenon erleidet demnach unter dem Einfluss der Jodwasserstoffsäure gleichzeitig eine Condensation und Reduction.



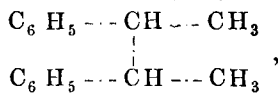
Der Zusammensetzung nach steht diese neue Verbindung zum Acetophenon in derselben Beziehung, wie das Pinakolin zum Aceton. Ob es auch in Bezug auf Consitution dem Pinakolin entspricht und demnach mit Berücksichtigung der neusten Untersuchung von Butlerow über diesen Körper in folgender Weise:



aufzufassen ist, werden die angefangenen Versuche wohl entscheiden lassen. Der Bildung aus Acetophenon würde jedoch eine von den folgenden beiden Formeln besser entsprechen.



Nach den bisherigen Versuchen scheint mir vorläufig von diesen beiden die letztere die wahrscheinlichere zu sein. Der oben beschriebene Körper geht bei weiterer Reduction durch Jodwasserstoff in einen Kohlenwasserstoff, C₁₆ H₁₈, über, welcher mit dem von Berthelot, Radziszewsky und Engler und Bethge untersuchten, aus Bromäthylbenzol entstehenden Diphenyldimethyläthan,



nicht identisch ist. Diese Thatsache lässt sich besser mit der zweiten Formel, als mit der ersten in Einklang bringen.

Wenn weitere Versuche die Richtigkeit dieser Formel bestätigen, so würde die Bildung des sauerstoffhaltigen Körpers sich in sehr ein-

studiren. In Bezug auf Reduction verhält sich das Dibenzylketon demnach wie das Benzophenon, und es unterstützt dies die oben in Betreff des Acetophenons geäusserte Anschauung, dass vermuthlich eine der Methylgruppen bei der Condensation mit in Betracht kommt.

Auffallend ist bei dem Dibenzylketon die reichliche Bildung einer phosphorhaltigen Säure.

Dieselbe ist in heissem Wasser ziemlich leicht, wenig in kaltem Wasser und leicht in Alkohol und Aether löslich. Sie krystallisirt in dicken und grossen Nadeln, schmilzt bei 142° . Ihre Analyse führt zur Formel $C_{15}H_{17}PO_3$. Sie könnte hiernach zum Dibenzylmethan in derselben Beziehung stehen, wie die Phenylphosphorsäure von Michaelis zum Benzol. Ich habe, um dies zu prüfen, dieselbe mit Natronkalk erhitzt. Es trat aber verhältnissmässig wenig eines bei 300° siedenden Kohlenwasserstoffes auf, zum grössten Theil war Toluol entstanden, dem vielleicht etwas Aethylbenzol beigemischt war. Es ist deshalb wohl wahrscheinlicher, dass das Phosphoratom direkt oder durch Sauerstoff mit demselben Kohlenstoffatom zusammenhängt, welches im Keton mit Sauerstoff verbunden ist.

Nach der Analyse des Bariumsalzes ist die Säure zweibasisch.

Da bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor mehr wie die Hälfte des Ketons in die phosphorhaltige Säure verwandelt wurde, so versuchte ich, dasselbe ohne Phosphor in Dibenzylmethan überzuführen. Nach 12—14 stündigem Erhitzen mit der 5—6 fachen Menge Jodwasserstoffsäure auf 180° war der Inhalt der Röhre zwar stark braun gefärbt, aber die Jodausscheidung in keiner Weise eine solche, wie sie bei einer Reduction in der erwarteten Weise hätte auftreten müssen. Es zeigte sich auch beim Fractioniren der von Jod und Jodwasserstoffsäure getrennten organischen Substanz, dass Dibenzylmethan keinesfalls in erheblicher Menge entstanden war; der grösste Theil des Dibenzylketons war in eine hochsiedende, schmierige Masse verwandelt.

Auch bei der Reduction durch Ueberleiten des Dibenzylketons über erhitzten Zinkstaub wurde kein Dibenzylmethan erhalten. Als Hauptprodukt trat Toluol und ausserdem in geringer Menge ein über 300° siedender fester Kohlenwasserstoff auf.