

das von mir im Jahre 1874 dargestellte schwerlösliche Barytsalz beziehe.

Es bleibt mir nur noch übrig, Hrn. Claus zu bitten, meine Arbeiten mit mehr Aufmerksamkeit zu lesen, da er sich dadurch leicht selbst überzeugen wird, dass das Recht gänzlich auf meiner Seite ist; ich betrachte hiermit für meinen Theil die Polemik als erledigt.

485. A. Basler: Ueber Condensationsprodukte des *p*-Nitrobenzylalkohols.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Zweck dieser Arbeit war einerseits das auf direktem Wege nicht fassbare *p*-Mononitrodiphenylmethan und seine Abkömmlinge zu erhalten, andererseits die Constitution des schon lange bekannten Benzylphenols aufzuklären, und ist die Untersuchung grösstentheils (S. 82) im Laboratorium des Hrn. Prof. Baeyer und auf dessen Veranlassung ausgeführt worden.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich die *p*-Nitrozimmtsäure und deren Aether, woraus durch Oxydation der Aldehyd und mit KOH der *p*-Nitrobenzylalkohol dargestellt wurde.

Da ich nach der einzigen damals bekannten (1882) ziemlich relativen Patentangabe in den Berichten XIV, 2317 und 2576 nur sehr geringe Ausbeute erhielt und ich den *p*-Nitrobenzaldehyd für wichtig genug halte, so erlaube ich mir als Resultat einer langen Reihe quantitativer Versuche die verbesserte Methode zur Darstellung zu geben:

Darstellung des *p*-Nitrobenzaldehyds.

Man löst die gut getrocknete reine (gefällte) *p*-Nitrozimmtsäure oder deren umkrystallisirte Aether in englischer Schwefelsäure (nähere Angaben siehe untenstehende Tabelle), trägt allmählich den feinpulverigen trockenen Salpeter ein und regulirt dabei die Temperatur wie angegeben. Nach Beendigung der Reaktion lässt man die dicklich gewordene Masse circa 6 Stunden stehen und giesst dann auf die 10fache Menge Schnee oder Eiswasser, colirt den krystallinischen weissgelblichen (nicht schleimigen) Niederschlag ab, dekantirt in 3 pCt. Soda-lösung circa 6 Stunden, colirt abermals, wäscht gut aus und treibt den Aldehyd mit Wasserdampf über (wobei man das Destillat stets wieder benutzt), oder krystallisirt direkt aus heissem Wasser um.

Hat man richtig operirt, so löst sich hierbei alles ohne einen schmierigen Rückstand (Friedländer's Dinitrokörper¹⁾).

Die unten angegebenen Mengen und namentlich Temperaturverhältnisse sind genau einzuhalten, da sich andernfalls die Ausbeute und Reinheit sehr verschlechtert.

p-Nitrobenzaldehyd.

1) aus der freien Säure	2) dem Aethyläther	3) dem Methyläther
96.5 g Säure in	110.5 Aether	103.5 Aether
1300.0 engl. Schwefelsäure	1500.0 Schwefelsäure	1400.0 Schwefelsäure
135.0 Salpeter	151.0 Salpeter	135.5 Salpeter
45—55° Temperatur	60—65° Temperatur	60—70° Temperatur
60—70 pCt. Ausbeute	65—75 pCt. Ausbeute	90—95 pCt. Ausbeute.

NB. Die Reinigung des Rohproduktes mit NaHSO_3 ist nach meinen Erfahrungen sehr unrationell, da beim Zersetzen der Doppelverbindung stets Verschmierung und Verlust eintritt.

Darstellung des *p*-Nitrobenzylalkohols.

1. Aus *p*-Nitrobenzaldehyd mit wässrigem KOH.

Als bestes Resultat (80—90 pCt.) habe ich folgendes gefunden: Man trägt 1 Theil ganz reinen feinst pulverisirten Aldehyd in 5—6 Theilen Natronlauge von 15 pCt. unter stetem Umrühren. Nach kurzer Zeit erwärmt sich das Gemisch unter Ausscheidung des Natronsalzes der *p*-Nitrobenzoesäure (in Blättchen); ist die Masse durch weitere Ausscheidung des Alkohols fast fest geworden, so lässt man noch circa 12 Stunden stehen. Hierauf löst man in wenig Wasser und extrahirt mit Aether, verdunstet diesen und krystallisirt aus heissem Wasser um, woraus sich der Alkohol in breiten langen gelblichen Spiessen vom Schmelzpunkt 92° abscheidet. Diese färben sich am Lichte bald gelblich grün.

2. Aus *p*-Nitrobenzylacetat.

Nach der bekannten Methode habe ich aus *p*-Benzylchlorid das Acetat dargestellt, dieses nitriert und daraus auf folgende Weise den Alkohol erhalten:

In 40 Theilen Sprit löst man in Siedehitze

20 Theile *p*-Nitrobenzylacetat und giebt nun unter gutem Umschütteln

35 Theile einer 15 procentigen Natronlauge (wässrige Lösung) zu.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2577.

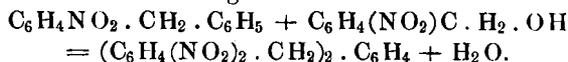
Nach 5 Minuten kühlt man rasch ab und giesst den bräunlichen Brei in circa 200 Theile Eiswasser und colirt den Niederschlag ab. Die Ausbeute ist eine gute, circa 75 pCt.

Condensation von *p*-Nitrobenzylalkohol und Benzol
mittelst concentrirter Schwefelsäure.

Zunächst ist zu beachten, dass der Alkohol ganz rein, namentlich frei von Aldehyd (und den aus etwa vorhanden gewesenen Dinitroverbindungen Friedländers s. o. entstandenen Produkten!) sein muss, da sonst starke Verschmierung eintritt unter Bildung blauer oder rother Farbstoffe. Da ich diesen letzteren Umstand anfangs der zu grossen Concentration der H_2SO_4 (1.84) zuschrieb, so verdünnte ich dieselbe mit Eisessig, erhielt aber statt des gesuchten Mononitrodiphenylmethans nur *p*-Nitrobenzylacetat, wie solches die Analyse, der Schmelzpunkt und das sonstige Verhalten der Körper bewies.

Ein andrer unangenehmer Umstand bei der Condensation ist der, dass sich der Alkohol in Benzol (K) nicht löst. Ich versuchte daher den Alkohol in der Schwefelsäure zu lösen. Er löste sich allerdings, aber wahrscheinlich unter Bildung von Aether, so dass ich nur sehr geringe Ausbeute erhielt. Ich ging daher folgendermaassen zu Werke: 1 Theil des feinst pulverisirten Alkohols wurde in 20 Theilen Benzol (reinstem krystallisirten und fraktionirten) suspendirt und dazu unter Umschütteln 10 Theile englische (reine) Schwefelsäure zugegeben, 5—10 Minuten im Scheidetrichter geschüttelt, wobei sich der Alkohol löste und die ganze Schwefelsäurelösung dunkler (bräunlich, nicht blau!) wurde. Hierauf wurde die Schwefelsäurelösung von der klaren Benzollösung abgelassen in Wasser (4fache); dieses wiederholt mit Benzol ausgeschüttelt und das Benzol abdestillirt; ebenso das der ersten Benzollösung. Der Rückstand der Benzollösung war ein schwach bräunlich gefärbtes Oel, welches 2 Körper enthielt, die sich dadurch trennen lassen, dass man nach vollständiger Verjagung des Benzols den öligen Rückstand mit Aether (wenig) und Alkohol versetzt und 12—24 Stunden stehen lässt; dadurch scheidet sich der in dem Oele gelöst gewesene Körper als fein krystallinische Masse (meist röthlich gefärbt) ab: Derselbe wurde aus viel heissem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt, wobei er sich in weissen, kleinen concentrisch gruppirten Nadelchen ausschied, die bei 146° schmelzen, aber schon bei 140° erweisen. Der Körper ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer, in Eisessig (heiss) leichter, in Benzol ziemlich leicht löslich und ist ein

Dinitrodibenzylbenzol, $(C_6H_4(NO_2)CH_2)_2C_6H_4$,
entstanden nach der Gleichung:



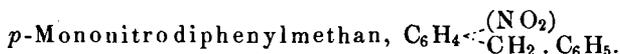
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.	
C	68.85	68.83	68.96	} C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₄
H	4.74	4.90	4.59	
N	—	—	—	

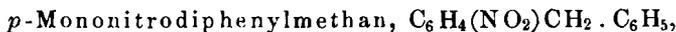
Ich versuchte auch die Oxydation und Reduktion dieses Körpers, allein ich hatte zu wenig Material um dieselben analysiren zu können:

Es sind Körper, die ebenfalls in allem sehr schwer löslich sind; etwas in heissem Eisessig und Benzol. Das Oxydationsprodukt krystallisirt in sehr kleinen weissen Nadelchen, die sich sehr rasch ziegelgelb färben.

Das Reduktionsprodukt löst sich nur in heissem Eisessig und Benzol und sein salzsaures Salz krystallisirt in farblosen kleinen Nadelchen, die in Wasser fast unlöslich sind.



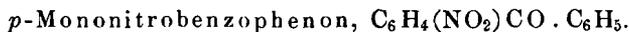
Das bei der Condensation (nach Trennung von obigem Dinitro-dibenzylbenzol) in der Aetherlösung befindliche Oel wurde von Aether befreit und erstarrte in der Kälte nach einiger Zeit zu einer strahligen bräunlichen Masse. Diese Krystalle sind in Wasser (heissem) kaum löslich, leicht löslich in Benzol, Aether, Alkohol u. s. w., schwer löslich in kaltem Ligroin. (Mit Wasserdampf kaum flüchtig.) Aus letzterem Lösungsmittel wurden die Krystalle zur Reinigung umkrystallisirt (kalt) durch freiwillige Verdunstung, wobei sich der Körper in zolllangen farblosen Spiessen abschied, die bei 31° schmelzen. Aus Alkohol (ziemlich viel) erhält man ihn beim freiwilligen Verdunsten in prächtigen messbaren Prismen. Er erwies sich als



entstanden nach der Gleichung:



Bei der Oxydation dieses Körpers erhält man das



Man verfährt dabei am besten so, dass man den Kohlenwasserstoff in Eisessig löst und dazu die berechnete Menge Chromsäure zugeibt und am Rückflusskühler mehrere Stunden erhitzt, bis sich beim Erkalten der neue Körper nicht mehr schmierig ölig, sondern in weissen, festen Blättchen ausscheidet. Mit verdünnter H₂SO₄ und K₂Cr₂O₇ geht die Oxydation in Folge des niederen Schmelzpunkts des Kohlenwasserstoffs sehr langsam unter höchst unangenehmem Stossen vor sich; auch muss man die Schwefelsäure ziemlich concentrirt (1 : 1) nehmen.

Die auf die obige Weise abgetrennten Krystalle krystallisirt man aus Alkohol (absolut) um, wobei sie sich in kleinen weissen Blättchen abscheiden, wie aus der sauren Lösung. Dagegen krystallisirt das Keton aus verdünntem Sprit in kleinen weissen Nadelchen, die bei 138° schmelzen. Das Keton ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer, ebenso in kaltem Wasser, heissem Alkohol leicht löslich, in heissem Wasser leichter, Ligroin wenig löslich, ebenso in Schwefelkohlenstoff, in Benzol ziemlich leicht löslich.

Die Analyse ergab die Zahlen:

	I.	II.	Berechnet
C	68.70	68.53	68.72 pCt.
H	4.07	4.01	3.96 »

Monoamidodiphenylmethan, $C_6H_4(NH_2)CH_2C_6H_5$.

Wenn man das Mononitrodiphenylmethan am Rückflusskühler längere Zeit mit Zinn und Salzsäure erhitzt, bis das auf der Flüssigkeit schwimmende Oel des Kohlenwasserstoffes in Lösung gegangen (was ziemlich lange dauert, 8—10 Stunden), so scheidet sich beim Erkalten das Zinndoppelsalz der Monoamidoverbindung in weissen Blättchen aus. Man filtrirt diese durch Glaswolle ab und versetzt dann mit überschüssiger Natronlauge (von 1:3) und extrahirt mit Aether, oder treibt mit Wasserdampf über (schwer) und krystallisirt aus wenig kaltem Ligroin um, woraus sich die freie Amidoverbindung bei freiwilligem Verdunsten in weissen, blumenkohllartigen Krystallen abscheidet, die sich an der Luft sehr leicht gelb färben und verändern. Diese Krystalle schmelzen bei $34-35^{\circ}$. In Aetherlösung färben sich die Krystalle sehr leicht gelb und krystallisiren immer ölig. Man muss daher diesen Abdampf wiederholt mit wenig kaltem Ligroin ausziehen.

Salze der Amidoverbindung:

Das Zinndoppelsalz krystallisirt aus stark saurer Lösung in kleinen, weissen Blättchen;

aus heissem Wasser unter theilweiser Zersetzung (Trübung) in spiessigen Blättchen.

Durch concentrirte Salzsäure wird dasselbe in feinen, farblosen Nadeln aus wässriger Lösung gefällt.

Das salzsaure Salz, in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt ebenfalls unter Zersetzung (Trübung) in langen, haarfeinen, farblosen Nadeln.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in kurzen, concentrisch gruppirten Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem ziemlich schwer löslich sind.

p-Monooxydiphenylmethan (Benzylphenol),
 $C_6H_4OH \cdot CH_2C_6H_5$.

Diazotirt man die Amidoverbindung (das schwefelsaure Salz), indem man das Schwefelsäuresalz bildet und dazu (ohne Rücksicht auf dessen Schwerlöslichkeit) etwas Schwefelsäure (verdünnt) im Ueberschuss und allmählich die berechnete Menge KNO_2 giebt (in einer Kältemischung), so löst sich nach und nach fast vollständig das Sulfat und dann ist die Diazotirung beendet. Man lässt kurze Zeit stehen, erwärmt darauf ganz allmählich bis höchstens 60° , bis kein Stickstoff mehr entweicht, und lässt rasch erkalten, wobei sich die gebildete braun gefärbte und etwas harzige Oxyverbindung abscheidet. Man schüttelt die saure Lösung mit Aether aus, verdampft diesen und erhitzt nun die etwas schmierige Masse längere Zeit mit Zinn und Salzsäure, um die etwa unangegriffene Amidoverbindung in das Zinnsalz zu verwandeln.

Man kann dann schliesslich direkt aus dieser sauren Lösung die Oxyverbindung wiederholt mit kaltem Ligoïn ausziehen oder mit Wasserdampf übertreiben, was allerdings schwer geht und wobei immer Spuren der (durch die Wasserdämpfe zersetzten Salze) Amidoverbindung mit übergehen, daher man das Uebergegangene nicht mit Aether — in dem beide Körper leicht löslich sind — sondern mit Ligoïn ausschüttelt.

Durch freiwillige Verdunstung erhält man dann das Benzylphenol in prachtvollen, zolllangen, farblosen, schmalen Nadeln, die bei 81.5° schmelzen (gegenüber anderen Angaben bei 80° und $84-85^\circ$).

Die Analyse ergab die Zahlen:

	I.	Berechnet
C	84.39	84.78 pCt.
H	6.72	6.52 »

Der Körper ist offenbar identisch mit dem von Paternò (diese Berichte V, 288 und 435) aus Benzylchlorid und Phenol mit Zinkstaub dargestellten, und wäre somit die Parastellung auch für dieses nachgewiesen (diese Berichte XV, 153).

Ein Dinitrodiphenylmethan.

Trägt man das *p*-Mononitrodiphenylmethan in rauchende Salpetersäure ein, so entsteht ein bei 175° schmelzender, in Alkohol ziemlich leicht löslicher Körper, der aus diesem Lösungsmittel in prachtvollen, langen, feinen, farblosen, stark lichtbrechenden Nadeln krystallisiert, die ganz auffallend nach Moschus riechen und vielleicht identisch sind mit Doer's (diese Berichte V, 795) Isodinitrodiphenylmethan.

Näheres über diesen Körper sowie über die Amidverbindung u. s. w. hoffe ich später mittheilen zu können.

Zum Schlusse möchte ich, um einer Collision auf meinem jetzigen Arbeitsgebiete vorzubeugen, die vorläufige Mittheilung machen, dass ich demnächst eine Arbeit über ein β -Lacton der Paranitrophenylmilchsäure, sowie über Bromwasserstoffadditionsprodukte der *p*-Nitrozimmsäure und deren Derivate folgen lassen werde.

486. J. Lewkowitsch: Optisch aktive Glycerinsäure und optisch aktive Milchsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Am Schlusse der schon mehrfach erwähnten Mittheilung hatte ich anknüpfend an die bei der Spaltung der Paramandelsäure angewendeten Methoden eine Reihe von Vermuthungen ausgesprochen, deren Prüfung durch das Experiment mir oblag. Ich hatte zunächst gemeint, dass mit Hülfe der Pilzmethode, wenn ich mich so ausdrücken darf, sich vielleicht der van't Hoff'sche Satz: »Alle optisch aktiven Substanzen enthalten stets ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome« werde sich auf seine Umkehrbarkeit prüfen lassen; weiter war ich dann durch eine Reihe von Analogieschlüssen zu der Behauptung geführt worden, dass sich sicherlich alle jenen künstlich dargestellten Kohlenstoffverbindungen, deren eines optisch aktive Isomere bekannt ist, in zwei aktive Substanzen würden spalten lassen. Zur Prüfung dieser Sätze sollten Glycerinsäure und Aethylidenmilchsäure dienen. Beide Körper sind leicht zu beschaffen und gewährten den Vortheil, als Säuren auch einer Spaltung durch Cinchonin zugänglich sein zu können.

Glycerinsaures und milchsaures Ammon wurden ebenso, wie ich es bei der Paramandelsäure beschrieben habe, in einer Nährlösung mit *Penicillium glaucum* versetzt und während einiger Wochen einer gleichmässigen Temperatur überlassen. In beiden Fällen resultirte eine optisch aktive Lösung; diejenige, welche die Glycerinsäure enthielt, war links drehend, die Milchsäure enthaltende rechts drehend. Die viermalige Wiederholung derselben Versuche ergab ausnahmslos dasselbe Resultat, so dass über die Thatsache selbst kein Zweifel obwaltet. Vorläufig bin ich nicht in der Lage, viel mehr angeben zu können, ich habe aber bereits die Versuche in grösserem Maassstabe in Angriff genommen und will die aktiven Säuren isoliren und wömmöglich das specifische Drehungsvermögen derselben bestimmen. — Gleichzeitig habe ich auch die Spaltung der beiden Säuren mittelst