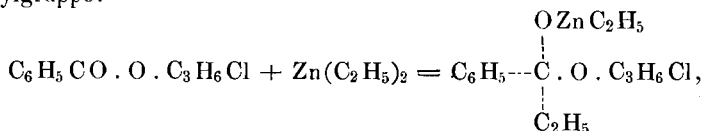


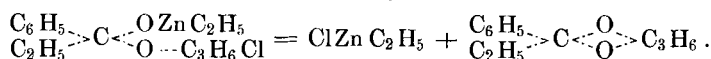
642. H. Forster Morley und Arthur G. Green: Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf benzoësaures Propylenchlorhydrin.

(Eingegangen am 29. December).

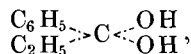
Um einen weiteren Beweis für die Constitution des Propylenchlorhydrins zu bekommen, machten wir den Versuch, durch Einwirkung des Zinkäthyls eine Amylverbindung daraus darzustellen. Nun gelang es Butlerow (Ann. Chem. Pharm. 144, 43) nicht, vermittelst des Zinkäthyls, das Aethylenchlorhydrin in Butylalkohol umzuwandeln, während beim Darstellen dieses Alkohols aus Aethylenjodhydrin isomerische Molekularumwandlungen stattfanden; wir wählten daher für den Versuch das benzoësaure Chlorhydrin. Anstatt das Chlor anzugreifen, verbindet sich jedoch das Zinkäthyl mit der Carbonylgruppe:



und später scheidet sich Zinkchloräthyl aus:



Man sieht, dass diese Erfahrungen mit den Versuchen von Wagner und Saytzeff (Ann. Chem. Pharm. 175, 361) über die Synthese des tertiären Butylalkohols aus Acetylchlorid in Einklang stehen. Wir betrachten unsere Verbindung als den Propylenäther eines Aethylphenylorthoketons:



indem man sie aus Aethylphenylketon, etwa wie Acetal aus Aldehyd abgeleitet denken kann.

Der Körper könnte Propylenäther des Aethylphenylorthoketons heissen, da es aber vielleicht nicht anzurathen ist, die Bezeichnung »ortho« in mehr als einem Sinne bei aromatischen Verbindungen zu brauchen, so schlagen wir den Namen Propylenäthylphenylketat vor, indem ein Ketat in derselben Beziehung zu einem Ketone steht, wie ein Alkoholat zu einem Alkohol.

Benzoësaures Chlorpropyl: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}$.

Man erwärmt 118 g Benzoylchlorid 6 Stunden im Wasserbade mit 80 g Propylenchlorhydrin, sodann erhitzt man das Gemisch im Oelbade auf 170°, bis keine Salzsäure mehr entwickelt wird. Das Produkt

wird mit Wasser geschüttelt, durch Chlorcalcium entwässert und destillirt. Die Ausbeute ist quantitativ.

Benzoësaures Chlorpropyl ist in Wasser unlöslich, hat sehr wenig Geruch und wird durch Alkalien mit grösster Leichtigkeit verseift, indem Propylenoxyd sich bildet. Sein specifisches Gewicht ist 1.172 bei 19° und 1.149 bei 45°.

A ethylphenylketat des Propylens.

Man löst 60 g Zinkäthyl in 100 g Toluol, erhitzt zum Sieden und lässt nun 80 g benzoësaures Chlorpropyl langsam zutropfen. Die Reaktion verläuft ruhig und ist nach etwa 2 Stunden beendet. Beim Erkalten scheidet sich in der Regel Zinkchloroäthyl aus. Der ganze Inhalt des Kolbens wird mit Wasser behandelt, indem das ausgeschiedene Zinkhydrat durch Zusatz von etwas Schwefelsäure in Lösung gebracht wird. Die Toluolschicht wird mit Kalilauge erwärmt, über festem Kali getrocknet und fraktionirt.

Das Produkt siedet bei 210—230° beim atmosphärischen Drucke und bei 110—120° in vacuo (etwa 10 mm B. P.). Die Ausbeute ist günstig. Die Analysen verschiedener Portionen ergaben die folgenden Resultate:

	Gefunden			Ber. für $C_{12}H_{16}O_2$
C	77.0	75.84	76.56	75.0 pCt.
H	8.73	8.52	8.57	8.33 »

Die Zahlen sind zu hoch, dies rührt von einer Verunreinigung (Kohlenwasserstoff?) her, die ungelöst bleibt, wenn man das Oel mit concentrirter Schwefelsäure behandelt; leider wollte es uns bis jetzt nicht gelingen, diese Verunreinigung wegzuschaffen. Das Ketat ist eine farblose Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, und siedet bei circa 235° (corr.); sein specifisches Gewicht bei 22° ist (circa) 0.988.

Das Ketat riecht angenehm und ist sehr beständig. Es lässt sich nicht verseifen, selbst nicht mit alkoholischem Kali bei 170°; folglich enthält es die Benzylgruppe nicht mehr.

Weder Acetylchlorid noch metallisches Natrium wirken darauf ein. Daher enthält es kein Hydroxyl. Es verbindet sich nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin. Es ist also kein Keton. Durch Erhitzen mit gewöhnlicher Salzsäure auf 115° wird es nicht verändert. Dagegen reagirt es leicht mit Brom, indem ein stechendes bei etwa 230° unter theilweiser Zersetzung siedendes Monobromderivat entsteht. Sowohl das Ketat, als auch sein Bromderivat verflüchtigen sich mit Wasserdämpfen.

Oxydation des Ketats.

10 g des Ketats wurden mit 60 g gewöhnlicher Salpetersäure und 20 ccm Wasser so lange gekocht, bis das Oel vollständig aufgelöst war. Beim Erkalten schied sich eine Krystallmasse aus, welche 6 g betrug. Diese Krystalle wurden mit Wasserdampf destillirt, aber aus den verschiedenen Fraktionen des Destillats konnten wir keine andere Säure als Benzoësäure (Schmelzpunkt 122°) erhalten.

Die Mutterlange wurde neutralisirt und, nach Zusatz von Eisenchlorid, destillirt; dem Destillate wurde Natron zugesetzt, und, nach Verdampfen und Destillation mit Schwefelsäure, Eisessig daraus erhalten. Das essigsäure Silber wurde analysirt.

	Beobachtet	Berechnet
Ag	64.26	64.67 pCt.

Beim Oxydiren des Ketats erhielten wir daher Benzoësäure und Essigsäure. Ameisensäure bemerkten wir auch.

Einwirkung der Jodwasserstoffsäure.

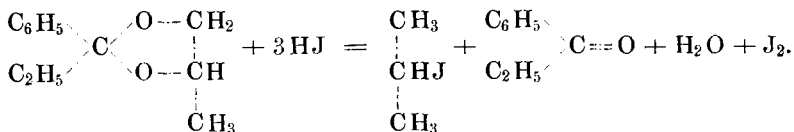
Unter 150° wirkt die Jodwasserstoffsäure auf das Ketat wenig ein. 15 g des Ketats wurden mit 60 g Jodwasserstoff (50 pCt.) und etwa 1 g rothem Phosphor 6 Stunden lang bei 200° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich kein Gas, dagegen hatte sich eine Menge Jod ausgeschieden. Wir schüttelten das Oel mit Kalilauge, destillirten mit Wasserdampf, entwässerten mit Chlorcalcium und fraktionirten. Dadurch bekamen wir zwei Flüssigkeiten, die eine siedete bei 90° , die andere bei 220° . Die bei 90° siedende Flüssigkeit war zweifelsohne Isopropyljodid, obwohl eine Jodbestimmung, nach der Plimpton'schen Methode ausgeführt, etwas hoch ausfiel.

	Gefunden	Berechnet für	
		C_2H_5J	C_3H_7J
J	76.2	81.4	74.7 pCt.

Aus dem zwischen 200 — 220° siedenden Theile des Destillates lässt sich Phenyläthylketon isoliren, entweder durch starke Abkühlung oder nach der folgenden Methode:

$2\frac{1}{2}$ g des Oeles werden mit 20 ccm der Fischer'schen 10procentigen Phenylhydrazinhydrochloridlösung geschüttelt und das entstandene ölige Produkt von flüchtigen Beimengungen durch Destilliren mit Wasserdämpfen befreit. Die zurückbleibende Verbindung des Ketons mit Phenylhydrazin wird durch Schwefelsäure zersetzt und das Keton mit Wasserdampf abdestillirt. Nachdem es durch Chlorcalcium getrocknet und rektificirt ist, erstarrt das Keton beim Abkühlen bis auf 0° zu einer Krystallmasse, die, zwischen Filtrirpapier gepresst,

bei 21° schmilzt. Das Phenyläthylketon bildet sich nach folgender Gleichung:



Einwirkung von Schwefelsäure auf das Ketal.

Ein Gemisch gleicher Mengen des Ketals und Schwefelsäure erwärmt sich beim Schütteln, indem das Ketal sich vollständig auflöst, während die erwähnte Verunreinigung als ein dickes Oel obenaufschwimmt.

Wenn die Schwefelsäure in Wasser gegossen wird, so scheidet sich Phenyläthylketon als leichte Oelschicht aus; diese Schicht wird mit Wasserdampf destillirt, getrocknet und fraktionirt. Der bei 210—215° (uncorr.) siedende Theil erstarrt beim Erkalten zu einer Masse sehr schöner, dünner Blättchen, die nach dem Pressen zwischen Fliesspapier bei 21° schmelzen und bei 218° (corr.) constant sieden. Beim Analysiren erhielten wir folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₅ · CO · C ₂ H ₅
C	80.05	80.60 pCt.
H	7.45	7.46 »

Die nach der Victor Meyer'schen Methode im Dampfe des β-Naphtols bestimmte Dampfdichte ist:

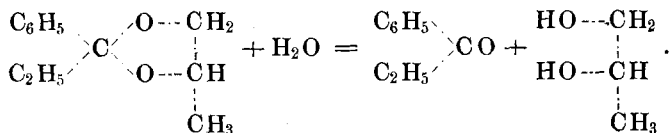
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
	4.52	4.75	4.64.

Aus dem Mittelwerthe dieser Bestimmungen lässt sich das Molekulargewicht 134 berechnen, was genau das theoretische ist. Auch bereiteten wir die Nitroverbindung, indem wir nach den Angaben von Barry (diese Berichte VI, 1007) arbeiteten, und fanden, dass diese Verbindung bei der richtigen Temperatur (100°) schmolz.¹⁾ Um das andere Produkt der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Ketal zu isoliren, wird die verdünnte Schwefelsäurelösung nach der Trennung des Ketons mit Kalk neutralisirt und filtrirt. Wir destillirten das

¹⁾ Es ist sehr merkwürdig, dass alle früheren Beobachter das Phenyläthylketon als flüssig beschrieben haben. Wir haben daher das Keton durch Destilliren eines Gemisches von benzoësaurem und propionsaurem Kalk dargestellt und finden in Uebereinstimmung mit den oben erwähnten Resultaten, dass es ein fester Körper ist, der in grossen, dünnen Tafeln krystallisirt, bei 21° schmilzt und bei 218° (corr.) siedet. Der Siedepunkt scheint uns gewöhnlich einige Grade zu niedrig angegeben zu werden.

Wasser aus einem langhalsigen (Perkin'schen) Kolben ab. Es blieb eine süsse, in Wasser lösliche Flüssigkeit zurück. Diese Flüssigkeit siedet bei 185⁰ und ist Propylenglycol. Durch successive Behandlung mit Chlorschwefel und Kalilauge wurde sie in Propylenoxyd verwandelt.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Ketal lässt sich daher in folgender Art ausdrücken:



Das Monobromketal scheint eine ähnliche Verseifung durch Schwefelsäure zu erleiden, indem ein äusserst stechend riechendes Oel gebildet wird. Wahrscheinlich besitzt dieses Oel die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CO} \cdots \text{CHBr} \cdots \text{CH}_3$.

Wir beabsichtigen dieses und ähnliche Ketate etwas weiter zu erforschen, sowie die Einwirkung des Zinkäthyls auf verschiedene chlorirte Verbindungen, die die Carbonylgruppe enthalten, zu untersuchen.

University College London, im December 1884.

643. Otto Korn: Ueber das Dinaphtyldichinon.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 8. December von Hrn. Liebermann.)

Lässt man verdünnte Schwefelsäure auf β -Naphtochinon wirken, so geht es, wie Stenhouse und Groves¹⁾ gefunden haben, alsbald in das isomere Dinaphtyldichinhydrone über. Diese Verbindung ist dann von Stenhouse und Groves in das Dinaphtyldihydrochinon und in das Dinaphtyldichinon übergeführt worden.

Die Ansicht über die Constitution dieser Verbindungen als Dinaphtylderivate stützt sich bisher lediglich auf die durch die Elementaranalyse ermittelte Zusammensetzung. Eine etwas genauere Begründung und Untersuchung dieser Constitution erscheint deshalb angezeigt, weil hier ein Fall einer bei so niedriger Temperatur und so glatt verlaufenden Dinaphtylbildung vorliegt, dass sie geradezu mit der Leichtigkeit der Diphenylbildung beim Uebergang der Hydrazoverbindungen in die Benzidine oder bei der Bildung des Coerulignons und der Cedrirete wetteifert.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 262.