

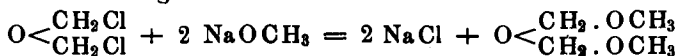
Organische Chemie.

Untersuchungen über die Verbindungen mit einem Atom Kohlenstoff, von L. Henry (*Bull. Acad. Roy. de Belgique* [3] 26, 615—628; vergl. *diese Berichte*, 26, Ref. 933). Methanal $\text{H}_2\text{C}:\text{O}$ und sein Hydrat $\text{H}_2\text{C} \cdot (\text{OH})_2$ stellen eine schwache Basis dar, welche wie die basischen Metalloxyde mit Halogenwasserstoffsäuren in Verbindung tritt. Untersucht wurde nur das Verhalten der polymeren Verbindung, des Oxymethylens $(\text{H}_2\text{C}:\text{O})_n$, und deren wässriger Lösung. Das Oxymethylen absorbiert trockenes Bromwasserstoffgas mit beträchtlicher Wärmeentwicklung. Es bildet sich eine schwere röthliche Flüssigkeit, auf welcher eine concentrirte wässrige Lösung von Bromwasserstoff schwimmt. Das Reactionsproduct stellt das Oxyd des symmetrischen Bibrommethyls $\text{BrH}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ dar. Dasselbe bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 2.2013 bei 20° und dem Sdp. $154\text{—}155^\circ$; bei $35\text{—}40^\circ$ erstarrt es zu einer krystallischen, blättrigen, harten Masse. Es reagirt heftig mit Alkoholen und mit Phenol. Von conc. Schwefelsäure wird es nicht gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur auch nicht angegriffen. — Wird eine in einer Kältemischung gekühlte, wässrige (40 pCt.) Lösung von Methanal mit Bromwasserstoffgas gesättigt, so bildet sich eine schwere röthliche Flüssigkeitsschicht von Hydroxymethylenbromid $\text{H}_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$. Dieses ist in reinem Zustande farblos, wird aber an der Luft rasch gelb und verbreitet Dämpfe von Bromwasserstoff. Spec. Gew. bei $12.5^\circ = 1.9214$. Bei -72° erstarrt es. Im Exsiccator über Aetzkalk verschwindet die Flüssigkeit und hinterlässt einen festen Rückstand von polymerisirtem Methanal. In der Wärmezersetzt es sich rasch; bei 20° beginnt reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff, bei $140\text{—}155^\circ$ geht Methylenoxybromid $(\text{H}_2\text{C})_2\text{OBr}_2$ über. Mit Wasser setzt sich Hydroxymethylenbromid um zu Bromwasserstoff und Methanal, mit Alkoholen zu Wasser, dem Bromid des Alkoholradicales und dem entsprechenden Methylal. Der Vorgang vollzieht sich auf zwei Stufen. Auf der ersten entsteht ein gemischter Aether: $\text{H}_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} + \text{HO C}_n\text{H}_{2n+1} = \text{H}_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{O C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O}$. Der Nachweis desselben gelingt, wenn man gleiche Moleküle beider Substanzen aufeinander wirken lässt; dann findet man dem Methylal noch Antheile des gemischten Aethers beigemischt. Auf der zweiten Stufe setzt sich der gemischte Aether mit weiteren Antheilen des Alkohols um: $\text{H}_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{O C}_n\text{H}_{2n+1} \end{smallmatrix} + 2 (\text{HO C}_n\text{H}_{2n+1}) = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br} + \text{H}_2\text{C} : (\text{O C}_n\text{H}_{2n+1})_2$. Im Methylenhy-

droxybromid (Monobrommethylalkohol) empfängt das Hydroxyl durch die Nähe des Broms stark saure Eigenschaften und vermag deshalb Alkohole zu ätherificiren. Die Existenz dieser Verbindung beweist, dass an einem Kohlenstoffatome sehr wohl ein Hydroxyl und ein Halogen nebeneinander bestehen können.

Schertel.

Ueber die Substitution des Wasserstoffes durch Chlor im Methoxyde und Methylal, von A. de Sonay (*Bull. Acad. Roy. de Belgique* [3] 26, 629—654). Leitet man in Monochlormethyläther (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 933) einen langsamen Chlorstrom, so wird derselbe unter Wärmeentbindung absorbirt, während Chlorwasserstoff und Chlormethyl entweichen. Geschieht die Einwirkung im directen Sonnenlichte, so erfolgt bald Explosion. Als Reactionsproduct erhält man den von Regnault zuerst dargestellten Bichlormethyläther. Derselbe liefert mit Wasser erhitzt Formaldehyd, sodass ihm die Formel $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ zugeschrieben werden muss. Er ist eine wenig bewegliche, farblose Flüssigkeit von stechendem, zu Thränen reizendem Geruche. Spec. Gew. 1.315 bei 20° , Sdp. 103° . Von Wasserdampf wird er zersetzt. Erhitzt man Bichlormethyläther (1 Mol.) mit Methylalkohol (3 Mol.) in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben auf dem Wasserbade, so trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Die untere besteht aus unverändertem Alkohol und Bichlormethyläther, die obere ist eine wässrige Lösung von Chlorwasserstoff und Methylal. Die Ausbeute an diesem ist gering, weil es durch den Chlorwasserstoff in Chlormethyl und Formaldehyd verwandelt wird. Natriummethylat wirkt auf Bichlormethyläther unter Bildung von Methylal. Die Reaction verläuft vermuthlich so, dass zu Anfang ein Molekül des Aethers mit 2 Atomen Natriummethylat sich umsetzt nach der Gleichung:



und dass diese Verbindung mit Methylalkohol Wasser und Methylal liefert $\text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3 \end{array} + 2 \text{CH}_3 \cdot \text{HO} = \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{array}$.

Trichlormethyläther. Leitet man trockenes Chlor in Bichlormethyläther, so findet eine von schwacher Erwärmung begleitete Absorption statt. Man unterstützt den Vorgang, indem man die Sonnenstrahlen direct zutreten lässt. Der dreifach gechlorte Aether bildet eine farblose zähe Flüssigkeit von stechendem, zu Thränen reizendem Geruche und brennendem Geschmacke; er ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Sein spec. Gew. beträgt bei 10° 1.5066, sein Sdp. liegt bei 130 bis 132° . Tetrachlormethyläther wird erhalten, wenn man den dreifach gechlorten Aether mit Chlor behandelt und die Einwirkung durch Wärmezufuhr und directes Sonnenlicht unterstützt. Der Aether

erscheint als farblose zähe Flüssigkeit, welche an der Luft nur wenig raucht, aber einen noch stechenderen Geruch besitzt als die oben beschriebenen. Er ist unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff; bei 18° hat er das spec. Gew. 1.6537 und siedet bei 145°. Erhitzt man die Verbindung längere Zeit mit Wasser, so scheiden sich einige wenige Krystalle von Anderthalbchlorkohlenstoff C_2Cl_6 aus; in der Lösung befindet sich Ameisensäure. Das Tetrachlorderivat besteht sonach aus etwas $CCl_3 \cdot O \cdot CH_2Cl$ und hauptsächlich aus $CHCl_2 \cdot O \cdot CHCl_2$. — Durch fortgesetztes Durchleiten von Chlor wird der Tetrachlormethyläther in den Hexachlormethyläther verwandelt. Derselbe ist eine Flüssigkeit von erstickendem Geruche. Spec. Gew. bei 18° 1.538. Er siedet bei 98° und erfährt dabei theilweise Zersetzung zu Chlorkohlenoxyd und Tetrachlorkohlenstoff. Chlorivate des Methylals. Die Chlorirung des Methylals geht unter den gleichen Erscheinungen vor sich wie diejenige des Monochlormethyläthers. Das Monochlorderivat ist farblos, raucht an der Luft und siedet bei 95°; sein spec. Gew. ist 1.3053 bei 12.8°. In Wasser löst es sich nicht. Beim Erhitzen mit Wasser liefert es Formaldehyd. Es muss ihm deshalb die Formel $CH_2Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot OCH_3$ zugeschrieben werden. Käme dem Derivate die Formel $CHCl < \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{smallmatrix}$ zu, so würde Ameisensäure entstehen. — Bichlormethylal entsteht beim Einleiten von Chlor in Monochlormethylal, welches erwärmt wird oder im directen Sonnenlichte steht. Durch Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre liefert diese Verbindung nur Formaldehyd, sodass sie als $CH_2 < \begin{smallmatrix} OCH_2Cl \\ OCH_2Cl \end{smallmatrix}$ angesehen werden muss. Sie bildet eine farblose, bei 127° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.4803 bei 15.9°.

Schertel.

Einwirkung der Wärme auf das Dypnon, von Maurice De-lacrc (Bull. Acad. Roy. de Belgique [3] 26, 534—543). Bei der trockenen Destillation von Dypnon wird derselbe, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende, bei 103.5° schmelzende Körper erhalten, welchen C. Engler und L. Dengler neben Dypnon aus Acetophenon gewonnen haben (*diese Berichte*, 26, 1445). Die Zusammensetzung derselben wurde in Uebereinstimmung mit den beiden deutschen Chemikern der Formel $C_{16}H_{12}O$ entsprechend gefunden. Je nachdem die Destillation rascher oder langsamer zu Ende gebracht wird, erhält man mehr von flüssigen (aus Kohlenwasserstoffen bestehenden) oder mehr von festen Reactionsproducten. Fractionirt man das Destillat, so gehen bis 200° die flüssigen Producte über, dann folgt Benzoësäure, zwischen 200° und 250° erhält man den Haupttheil des erwähnten Körpers, zwischen 290° und 340° Triphenylbenzol. Die alkoholische Lösung des Körpers $C_{16}H_{12}O$ scheidet allmählich weisse

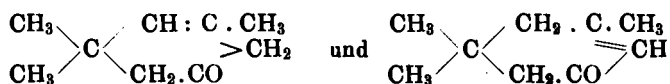
kleine Nadeln aus, die bei 250° schmelzen und dem Acetylchlorid und Benzoylchlorid eine prachtvolle smaragdgrüne Färbung ertheilen. Durch Destillation von α -Isodynpinacolin erhält man ebenfalls einen Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O$, der bei 162—163° schmilzt. Eine davon verschiedene, aber bei gleicher Temperatur schmelzende Substanz entsteht als secundäres Product bei der Darstellung des Dypnon mittels Zinkäthyl. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Schertel.

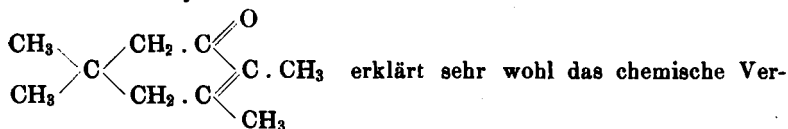
Eine neue stufenweise Synthese des Benzols, von Maurice Delacre (*Bull. Acad. Roy. de Belgique* [3] 27, 36—48) In früheren Arbeiten (*Bull. Acad. Roy. de Belgique* [3] 20, 466, ferner *diese Berichte*, 25, Ref. 423) zeigte Verf., dass man ausgehend von Acetophenon über α -Dypnopinacolin und α -Dypnopinacolen als Zwischenglieder zum Triphenylbenzol (1, 3, 5) gelange. Er vollzieht nun dieselbe Synthese, indem er γ -Dypnopinacolin und γ -Dypnopinacolen als Zwischenstufen nimmt. — γ -Dypnopinacolin. Man schmilzt Dypnopinacolin unter Vermeidung einer Ueberhitzung und lässt die schwefelgelbe Masse langsam aus Essigsäure krystallisiren. Zuerst scheidet sich α -Dypnopinacolin, dann die γ -Modification aus. Man lässt das Gemenge beider nochmals aus Eisessig krystallisiren und trennt die feinen weissen Nadeln des γ -Dypnopinacolins durch Schlämmen von den schweren tiefgelben Krystallen des α -Dypnopinacolins. Auch bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Dypnon oder Dypnopinacolin werden kleine Mengen von γ -Dypnopinacolin erhalten. Es bildet weisse oder gelbliche seideglänzende Krystalle, welche bei 178° schmelzen, in der Kälte in Alkohol, Aether, Essigsäure nur wenig, in der Wärme aber reichlich löslich sind. Analyse und Gefrierpunktsbestimmung zeigen, dass sie die gleiche Zusammensetzung und Moleculargrösse besitzen, wie die α -Modification. Durch Erhitzen mit Wasser auf 200°, durch verdünnte alkoholische Kalilauge oder durch Phosphortrichlorid wird γ -Dypnopinacolin in die β -Modification verwandelt. Erhitzt man es mit Zinkäthyl drei Tage lang auf 110°, so geht es in γ -Dypnopinacolinalkohol über. Derselbe krystallisirt in kleinen gut ausgebildeten Krystallen des triklinischen Systemes, welche bei 128—129° schmelzen. Die α -Modification krystallisirt rhombisch. — γ -Dypnopinacolen. Der γ -Alkohol löst sich in Chloracetyl mit tiefrother Farbe, welche nach einiger Zeit in Orange gelb umschlägt. Man fällt nun mit Wasser, löst den Niederschlag in der geringsten Menge Essigsäure und versetzt diese Lösung mit Alkohol. Nach einigen Tagen erhält man kleine weisse Nadeln von γ -Dypnopinacolen, $C_{32}H_{26}$, welche bei 81—82° schmelzen. Wird dieses Dypnopinacolen mit Chloracetyl behandelt, so geht es in Triphenylbenzol (1, 3, 5) über. Dasselbe Triphenylbenzol entsteht neben Acetophenon durch Destillation des γ -Dypnopinacolin, sowie

durch Einwirkung eines Ueberschusses von Zinkäthyl auf γ -Dyppinacolin. Schertel.

Constitution des Camphers und seiner Abkömmlinge. Vorläufige Mittheilung von C. Gillet (*Bull. Acad. Roy. de Belgique* [3] 27, 113 -- 139). Durch Condensation des Acetons in saurer und alkalischer Lösung erhielt Verf. zwei Phorone, welchen er die Constitution



zuschreibt. Dieselben bieten bei eingehendem Studium soviele Analogieen mit dem Campher, dass dieser als ein Phoron zu betrachten ist, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Methyl ersetzt wird. Bei der Condensation von 2 Mol. Aceton mit 1 Mol. Methylaceton wurde in der That eine Substanz erhalten, welche wie Campher krystallisirt und riecht, aber noch nicht in Mengen dargestellt werden konnte, welche zur Analyse hinreichend sind. Die Constitution nach der Formel



halten des Camphers. Zu Gunsten dieser Formel wird namentlich hervorgehoben, dass sich aus ihr die Bildung von Dimethylbenzol und Tetramethylbenzol natürlicher ergebe, als aus den Formeln, welche Propyl oder Aethyl enthalten. Denn nach den bisher bekannten Untersuchungen, besonders von Jacobsen, *diese Berichte*, 18, 343, vermögen zwar die Alkylgruppen um den Benzolkern herum zu wandern und zu mehreren sich zu vereinigen, um Seitenketten mit mehreren Atomen Kohlenstoff zu bilden, aber es ist kein Beispiel bekannt, dass eine Aethyl- oder Propylgruppe mehrere Methylgruppen gebe. — Aus der gegebenen Formel wird auch die Constitution der Camphorsäure (als einer einbasischen Alkoholsäure), der Camphonsäure, Campholsäure und des Camphorons abgeleitet. Die experimentellen Belege werden in ausführlicher Abhandlung vorgelegt werden. Schertel.