

## 168. A. Klages und Paul Allendorff:

## Ueber die Reduction aromatischer Ketone durch Natrium und Alkohol.

(Eingegangen am 19. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hru. O. Piloty.)

Eine Anzahl von Verbindungen der aromatischen Reihe lässt bei energischer Reduction eine Hydrirung des Benzolkerns zu. Zu den derart entstehenden Verbindungen gehören das Tetrahydronaphtylamin, das Tetrahydronaphtol, das Dihydroresorcin und die hydrirten Oxybenzoësäuren.

Alle diese Verbindungen entstehen durch directe Reduction aus den entsprechenden Derivaten der aromatischen Reihe beim Behandeln mit Natrium und Amylalkohol.

Wir haben nun die Frage experimentell geprüft, ob aromatische Ketone eine Hydrirung des Benzolkerns gestatten und zu diesem Zwecke einmal die Ketone vom Typus des Benzophenons und andererseits fettaromatische Ketone, also Homologe des Acetophenons, einer energischen Reduction unterworfen.

Bei der Behandlung des Benzophenons mit Natrium und Amylalkohol erhielten wir als Hauptproduct eine Substanz, die ca. 50° niedriger siedete, als das Ausgangsmaterial, und die sich als Diphenylmethan erwies. Es war somit keine Hydrirung des Benzolkerns, wohl aber eine vollkommene Reduction der Benzoylgruppe  $\text{CO.C}_6\text{H}_5$  zur Benzylgruppe  $\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$  eingetreten, eine Reaction, die man sonst bei Ketonen nur durch Erhitzen mit Jodwasserstoff im Rohre auf höhere Temperatur durchführen kann.

Im Allgemeinen liefern Ketone bei der Reduction unter gewöhnlichem Druck entweder Pinakone oder secundäre Alkohole. Nur in ganz vereinzelt Fällen wurde, neben diesen hydroxyhaltigen Verbindungen, das Auftreten von Kohlenwasserstoffen beobachtet. So ist beispielsweise bekannt, dass bei der Reduction von Benzophenon<sup>1)</sup> mit Zink und Schwefelsäure in geringer Menge auch Diphenylmethan gebildet wird.

Die Ausbeute an Diphenylmethan betrug bei der Verwendung von Amylalkohol ca. 60 pCt. des Benzophenons, gestaltete sich jedoch bei der Verwendung von Aethylalkohol zu einer nahezu theoretischen.

Dies bestimmte uns, die Reaction zur Darstellung einer Anzahl substituierter Diphenylmethane zu verwenden, da ja die entsprechenden Ketone mittels der Friedel-Crafts'schen Reaction leicht gewonnen werden können.

Bei allen Friedel-Crafts'schen Reactionen wurde an Stelle von Schwefelkohlenstoff das weniger feuergefährliche Ligroin benutzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1473; Ann. d. Chem. 194, 307.

Wir können dies Verdünnungsmittel angelegentlichst empfehlen. Die Ketone wurden im Vacuum destillirt und auf diese Weise ohne Mühe rein erhalten.

#### Ausführung der Reduction.

Die Reductionen wurden in der Weise ausgeführt, dass auf 1 Theil des Ketons die gleiche Menge Natrium verwandt wurde. Das Keton wurde in der 10-fachen Menge Alkohol gelöst, die Lösung unter Rückfluss auf dem Wasserbade erwärmt und das Natrium möglichst schnell eingetragen. Nach Beendigung der Reaction wurde in die warme alkoholische Lösung Kohlensäure eingeleitet und allmählich mit Wasser versetzt. Der Alkohol wurde alsdann unter Anwendung eines Aufsatzes abdestillirt. Das rückständige Oel wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und weiter verarbeitet.

#### Diphenylmethan.

100 g Benzophenon wurden in 1 L absolutem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und 100 g Natrium, in Stücke zerschnitten, durch das Kühlrohr eingetragen. Nachdem das Natrium sich gelöst hatte, wurde Kohlensäure eingeleitet und der Alkohol unter Benutzung eines Glasperlenaufsatzes abdestillirt. Das rückständige Oel wurde nach dem Erkalten ausgeäthert, mit Glaubersalz getrocknet und im Vacuum destillirt.

Das Oel siedet im Vacuum bei 35 mm bei 158°, unter 27 mm bei 141°, unter gewöhnlichem Druck von 260—261°. Es erstarrt leicht zu festen Krystallen. Die Ausbeute betrug 85 g. Es erwies sich als reines Diphenylmethan, dessen Eigenschaften und Geruch es zeigte.

Analyse: Ber. Proc C 92.86, H 7.14.

Gef. > > 92.65, > 7.40.

Spec. Gew. = 0.944 bei 16°.

$[\eta]_{16}^{160} = 1.56957,$

M = 55.42 gefunden,

M = 55.37 berechnet nach den Couradi'schen Zahlen.

Diese genauen Bestimmungen wurden ausgeführt, um zu entscheiden, ob nicht doch in geringer Menge wasserstoffreichere Producte gebildet waren. Wie die obigen Daten zeigen, ist dies nicht der Fall; es tritt als einziges Product Diphenylmethan auf. Auch als zur Reduction die 10-fache Menge Natrium verwandt wurde, konnte eine Hydrirung des Benzolkernes nicht beobachtet werden.

Die Reduction mit siedendem Amylalkohol und Natrium führt ebenfalls nur bis zur Bildung von Diphenylmethan, bietet aber gegenüber der Verwendung von Aethylalkohol keine Vortheile.

*p*-Benzyltoluol,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ .

*p*-Phenyltolylketon liefert bei der Reduction mit Natrium und Alkohol den zugehörigen Kohlenwasserstoff.

Das Benzyltoluol, das durch Destillation über Natrium gereinigt wurde, siedet bei 179—280°. Spec. Gewicht = 0.994 bei 18°.

$C_{14}H_{14}$ . Ber. C 92.3, H 7.7.  
Gef. » 92.5, » 7.8.

Es ist mit dem in der Literatur beschriebenen Kohlenwasserstoff<sup>1)</sup> identisch.

4-Methoäthophenylmethanphenyl,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$ ,  
(Isopropyldiphenylmethan).

Wir haben das für unsere Versuche nothwendige Keton, das *p*-Benzoylcumol nach der Methode von Friedel-Crafts aus reinem Cumol und Benzoylchlorid dargestellt.

#### *p*-Benzoylcumol.

30 g Cumol und 35 g Benzoylchlorid wurden in der 5-fachen Menge (ca. 300 g) Lignoïn gelöst und allmählich 40 g frisch bereitetes Aluminiumchlorid eingetragen. Die alsbald eintretende stürmische Reaction wird auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung zu Ende geführt. Das Lignoïn wird abdestillirt, der Rückstand mit Eis zersetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure wiederholt gewaschen. Diese letztere Operation ist von grosser Wichtigkeit, da dem Keton leicht Aluminiumverbindungen anhaften, die bei der nachfolgenden Destillation störend wirken.

Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung wird der Rückstand im Vacuum destillirt.

Das Keton siedet unter 20 mm von 203—204°, unter gewöhnlichem Druck von 334—336° (wobei es sich stets etwas gelblich färbt). Es ist ein farbloses Oel von schwachem Geruch. Spec. Gewicht = 1.0364  $\frac{18^\circ}{4^\circ}$ .

$C_{16}H_{16}O$ . Ber. C 85.7, H 7.4.  
Gef. » 85.6, » 7.1.

Das Keton entsteht in guter Ausbeute. In der üblichen Weise reducirt liefert es das entsprechende Diphenylmethan.

Das *p*-Isopropyldiphenylmethan siedet im Vacuum unter 13 mm bei 176°, unter gewöhnlichem Druck bei 310°. Spec. Gewicht = 1.007  $\frac{18^\circ}{4^\circ}$ .

$C_{16}H_{18}$ . Ber. C 91.4, H 8.6.  
Gef. » 91.6, » 8.7.

Es ist ein farbloses Oel von schwachem Geruch.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18; Ann. d. Chem. 163, 193.

1,2,4-Trimethoxyphenylmethanphenyl  
(Benzylpseudocumol).

Dieser Kohlenwasserstoff wurde aus dem entsprechenden Keton, dem Benzylpseudocumol, durch Reduction mit Natrium und Alkohol erhalten.

Das Benzylpseudocumol ist von Claus<sup>1)</sup> beschrieben worden.

Wir haben das Keton nach der beim Benzylcumol beschriebenen Methode leicht erhalten können. Dasselbe siedet im Vacuum unter 23 mm bei 211°, unter gewöhnlichem Druck bei 328°. Spec. Gewicht = 1.0332  $\frac{18^{\circ}}{4^{\circ}}$ .

Es besitzt nach den Untersuchungen von Claus die Constitution eines 1,2,4-Trimethyl-5-benzoyl-benzols.

Bei der Reduction liefert es das entsprechende Diphenylmethan.

Das Benzylpseudocumol ist ein farbloses, ziemlich dünnflüssiges Oel. Es siedet unter 20 mm bei 190—191°, unter gewöhnlichem Druck bei 308—312°. Spec. Gewicht = 1.0151  $\frac{18^{\circ}}{16^{\circ}}$ .

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 91.4, H 8.6.

Gef. » 91.6, » 8.5.

Das 1,3,5-Trimethoxyphenylmethanphenyl  
(Benzylmesitylen)

konnte durch Reduction des Benzylmesitylens mit Natrium und Alkohol erhalten werden. Das Keton siedet unter 17 mm Druck bei 189°. Die Ausbeute an Benzylmesitylen ist nicht besonders gut. Als Nebenproduct wurde Mesitylen erhalten, das ohne Zweifel durch Spaltung des Benzylmesitylens entstanden war. Das Benzylmesitylen wurde durch Destillation über Natrium gereinigt. Der Siedepunkt liegt unter 11 mm bei 183°; unter gewöhnlichem Druck siedet es von 300—303°. Nach einigen Tagen war es zu einer festen Krystallmasse erstarrt, die den Schmp. 36° zeigte. — Benzylmesitylen ist auf anderem Wege von Louise<sup>2)</sup> synthetisch erhalten worden und mit obigem Kohlenwasserstoff identisch. Durch Reduction von Benzylmesitylen mittels Jodwasserstoffsäure hat es Elbs<sup>3)</sup> hergestellt.

*p*-Aethoxydiphenylmethan.

Der Kohlenwasserstoff, der als Aethyläther des *p*-Benzylphenols zu betrachten ist, wurde aus dem entsprechenden Keton, dem *p*-Aethoxybenzophenon, dargestellt. Das Keton wurde nach der Vorschrift von Gattermann aus Phenetol bereitet und durch Destillation im Vacuum gereinigt. Sdp. 242° unter 40 mm. Es erstarrte beim Er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1881; Journ. für prakt. Chem. 35, 491.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. (6) 6, 177.    <sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (3) 35, 486.

kalten vollständig. Bei der Reduction desselben mit Natrium und Alkohol entsteht der Kohlenwasserstoff in einer Ausbeute von ca. 70 pCt. der Theorie. Er siedet im Vacuum unter einem Druck von 12 mm bei 203°, unter 37 mm 217°, unter gewöhnlichem Druck bei 317°.

Spec. Gewicht 1.038 bei 24°.

$C_{15}H_{16}O$ . Ber. C 84.9, H 7.55.

Gef. » 84.7, » 8.00.

Der Kohlenwasserstoff ist ein farbloses, dünnflüssiges, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel.

Trotz vielfacher Versuche gelang es nicht, diesen Phenoläther zu verseifen. Jodwasserstoffsäure wirkte bei niedriger Temperatur gar nicht ein, bei höherer Temperatur entstanden harzartige Schmierer. Auch die Verseifung durch Aluminiumchlorid nach Gattermann, die in vielen Fällen gute Dienste leistet, versagte vollkommen. — Nach seiner Analyse und Synthese ist die erhaltene Verbindung aber zweifellos als Aethyläther des *p*-Benzylphenols zu betrachten.

Auch eine Ausnahme haben wir in dieser Versuchsreihe aufgefunden.

Das Tetramethyldiaminobenzophenon (Michler's Ketou) liefert bei der Reduction mit Natrium und Alkohol nicht das entsprechende Diphenylmethan, sondern die Reduction bleibt bei der Bildung des Carbinols stehen.

Das Tetramethyldiaminobenzhydrol<sup>1)</sup> wurde durch seinen Schmp. 97° und durch die Bildung eines sogen. Oxims<sup>2)</sup>, Schmp. 154°, erkannt. Es besitzt den Charakter einer Farbstoffbase.

Analog verhält sich das

Tetraäthyldiaminobenzophenon<sup>3)</sup>.

Es liefert das zugehörige Carbinol, das durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser sich als ein bald erstarrendes Oel abscheidet. Dieser Alkohol zeigt einen Schmp. von 78° und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Aethylalkohol unter Zusatz von etwas Ammoniak leicht in farblosen Krystallen erhalten.

$C_{21}H_{30}N_2O$ . Ber. N 8.5. Gef. N 8.8.

Mit Hydroxylamin und Natriumbicarbonat in alkoholischer Lösung entsteht ein stickstoffhaltiger Körper vom Schmp. 128—129°, welcher bei der Analyse 11.6 pCt. N lieferte.

Die Verbindung kann aus einer Mischung von Alkohol und Li-groin leicht umkrystallisirt werden. Sie bildet farblose Krystalle.

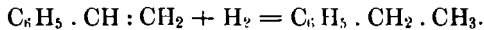
<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1879.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1404.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 9, 1914.

Anders als die Benzophenongruppe verhält sich die Gruppe des Acetophenons bei der Reduction mit Natrium und Alkohol.

Die Ketone dieser Gruppe lassen sich nicht bis zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduciren. Sie liefern in normaler Weise Carbinole. In geringer Menge konnte jedoch bei der Reduction des Acetophenons Aethylbenzol nachgewiesen werden; doch scheint sich dieses wohl hauptsächlich durch Wasserstoffanlagerung an das gleichzeitig auftretende, durch Spaltung des Carbinols entstehende Styrol zu bilden:



Ueber eine derartige Anlagerung von Wasserstoff an Aethylenbindungen soll noch später die Rede sein.

#### Methylphenylcarbinol.

20 g Acetophenon wurden in der oben angegebenen Weise mit 20 g Natrium reducirt. Das Reductionsproduct wurde mit Kohlensäure neutralisirt, mit Wasser versetzt und der Alkohol mittels Glasperlenaufsatzes abdestillirt. Das auf der erkalteten wässrigen Flüssigkeit schwimmende Oel wurde ausgeäthert und destillirt. Es bestand aus 2 Fractionen: einer Hauptfraction vom Sdp. 118° bei 40 mm und einer höher siedenden Fraction, die ein sehr dickes Oel darstellte und nicht untersucht wurde.

Die erste Fraction erwies sich als reines Methylphenylcarbinol. Die Ausbeute betrug 8 g.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ . Ber. C 78.6, H 8.18.

Gef. » 78.5, » 8.33.

Spec. Gewicht = 1.007 bei 21°.

Das Carbinol siedet unter gewöhnlichem Druck bei 198°; Nitrobenzol unter denselben Bedingungen bei 199°. Corr. Sdp. 203.6° unter 745.4 mm.

Der

#### Benzoësäureester des Carbinols

liess sich nach der Schotten-Baumann'schen Methode leicht erhalten. Der Ester ist ein farbloses Oel, das bei 21 mm einen Siedepunkt von 189° zeigte. Steigt bei der Destillation der Druck bis auf 25 mm, so tritt bereits Spaltung in Benzoësäure und Styrol auf. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ist diese Spaltung vollkommen. Das Verhalten erinnert an dasjenige des Benzoësäureesters des Isopropylalkohols<sup>1)</sup>, der beim Sieden in ähnlicher Weise zerfällt.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Ber. C 79.6, H 6.19.

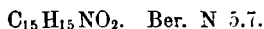
Gef. » 79.6, » 6.48.

Spec. Gewicht = 1.1108 bei 18°.

<sup>1)</sup> Beilstein Bd. I, S. 230.

## Das Phenylurethan des Alkohols

lässt sich durch gelindes Erwärmen molekularer Mengen des Carbinols mit reinem Phenylisocyanat erhalten. Nach 24 Stunden war das Reactionsproduct zu einem festen Krystallbrei erstarrt, der abgeseigt und mit Ligroïn ausgewaschen wurde. Das Urethan liess sich aus einem Gemisch von Alkohol und Ligroïn umkrystallisiren und in Form kleiner, glänzender Nadeln vom Schmp.  $94^{\circ}$  erhalten.



Gef.  $\approx 6.0.$

Wie bereits erwähnt, entstehen als Nebenproducte bei der Reduction des Acetophenons: Styrol und Aethylbenzol.

Beide Substanzen gehen mit den Alkoholdämpfen leicht über und befinden sich in dem abdestillirten Alkohol, der sich auf Zusatz von Wasser trübt.

Das Styrol ist ohne weiteres an seinem charakterischem Geruche zu erkennen, dagegen war der Nachweis des Aethylbenzols mit Schwierigkeiten verknüpft.

Schliesslich gelang es dennoch, dasselbe zu isoliren. Durch vorsichtiges Aussalzen der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung mit Pottasche liess sich eine Oelschicht abscheiden, die abgehoben werden konnte. Sie bestand aus Alkohol, Styrol, dessen Geruch nicht zu verkennen war, und Aethylbenzol.

Der Aethylalkohol wurde durch Behandeln mit etwas warmer Chromsäurelösung entfernt und das auf der Flüssigkeit schwimmende Oel vorsichtig abgehoben und destillirt. Es sott bei  $136\text{--}140^{\circ}$ , Aethylbenzol siedet bei  $135^{\circ}$ . Es zeigte den Geruch des Aethylbenzols.

Um es als solches zu charakterisiren, wurde es in der Kälte (Eiskühlung) mit Bromaluminium und Brom behandelt, wodurch ein Product vom Schmp.  $138\text{--}139^{\circ}$  erhalten wurde, das sich ohne Schwierigkeit auch aus reinem Aethylbenzol erhalten liess.

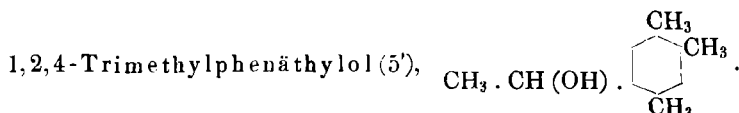
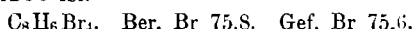
Styrol liefert unter denselben Bedingungen kein krystallisirtes Product, sondern nur harzartige Schmierien.

## Ausführung der Bromirung.

Die Reaction wurde in der Weise ausgeführt, dass einige Körnchen metallisches Aluminium in einem passenden Kolben mit etwas trockenem Brom zusammengebracht werden. Es tritt dann bisweilen von selbst, sicher aber beim gelinden Erwärmen die Bildung von Bromaluminium unter Feuererscheinung auf. Alsdann fügt man eine weitere Menge trocknen Broms hinzu, kühlt gut mit Eis und setzt den betreffenden Kohlenwasserstoff in kleinen Portionen hinzu. Es tritt sofort lebhaft Bromwasserstoffabspaltung ein. Nach einigen Stunden wird das überschüssige Brom durch einen Luftstrom verjagt und der Rückstand mit Eiswasser zersetzt.

Auf diese Weise lassen sich fast sämtliche Wasserstoffatome des Benzolkernes durch Brom substituiren. Es ist diese Methode eine Modification der von Gustavson<sup>1)</sup> gegebenen Bromirung.

Aethylbenzol liefert bei dieser Behandlung, neben höher bromirten, in Alkohol schwer löslichen Producten, eine Verbindung, die aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, bei 138—139° schmilzt und ein Tetra-bromäthylbenzol ist.



Der Alkohol wurde in guter Ausbeute aus dem Acetopseudocumol erhalten.

Dieses Keton wurde von Claus<sup>1)</sup> dargestellt. Wir haben dasselbe analog der beim Benzoylcumol angegebenen Methode aus Pseudocumol und Acetylchlorid in Ligroinlösung erhalten. Das Rohproduct wurde nach sorgfältiger Reinigung im Vacuum destillirt. Das Keton siedet unter 20 mm von 137—138°, unter gewöhnlichem Druck von 247—248°. Spec. Gewicht =  $1.001 \frac{18^{\circ}}{4^{\circ}}$ .

#### Oxim des Acetopseudocumols.

2 g des Ketons wurden mit einer Lösung von 2 g salzsaurem Hydroxylamin in 20 g Alkohol unter Zusatz von 3 g Bicarbonat unter Rückfluss gekocht. Alsdann wurde der Alkohol verdampft und das Reactionsproduct in verdünntem Alkali aufgenommen und aus der klaren alkalischen Lösung das Oxim durch Kohlensäure gefällt. Das Rohoxim schmolz bei 68—80°, zeigte jedoch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Ligroin einen Schmelzpunkt von 85—86°. Es bildet kleine glänzende Krystalle.



Die Reduction des Acetopseudocumols wurde in derselben Weise, wie beim Acetophenon, ausgeführt. Die Ausbeute betrug aus 100 g des Ketons 60 g reines Carbinol, das sofort erstarrte.

Als Nebenproduct tritt bei der Reduction wahrscheinlich das entsprechende Styrol auf, da der von der Reductionsflüssigkeit abdestillirte Alkohol sich auf Zusatz von Wasser trübt und den eigenartigen Geruch des Styrols zeigt.

Das Carbinol siedet im Vacuum unter 18 mm von 140—141°, unter 15 mm bei 138°, unter gewöhnlichem Druck mit geringer Zersetzung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2567.



von 252–253°, also einige Grade höher als das Keton. (Sdp. 247–248°.) Das spec. Gew. beträgt  $0.9920 \frac{18^{\circ}}{4^{\circ}}$  in überschmolzenem Zustande. Der Alkohol schmilzt bei 41°, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, geruchlos und in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

$C_{11}H_{16}O$ . Ber. C 80.4, H 9.7.  
Gef. » 80.3, » 9.8

Der Nachweis der Hydroxylgruppe konnte leicht durch Darstellung des Acetates, Phenylisocyanates und des Chlorides erbracht werden.

Essigester des Carbinols,  $C_6H_2(CH_3)_3.CH.(O.CO.CH_3).CH_3$ .

10 g Alkohol wurden mit 50 g Essigsäureanhydrid 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen, durchgeschüttelt und ansgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser, dann mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und im Vacuum destillirt. Der Ester siedet im Vacuum unter 13 mm bei 130°, unter gewöhnlichem Druck bei 254–257° unter geringer Zersetzung.

$C_{13}H_{18}O_2$ . Ber. C 75.7, H 8.7.  
Gef. » 75.0, » 8.9.

#### Phenylurethan des Carbinols.

Entsteht beim gelinden Erwärmen molekularer Mengen Phenylisocyanat und Carbinol in der 5-fachen Menge Ligroïn auf dem Wasserbade. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Das Urethan wird aus Ligroïn umkrystallisirt und schmilzt bei 108°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Ligroïn.

$C_{13}H_{21}NO_2$ . Ber. N 4.94. Gef. N 5.08.

Das

Chlorid des Carbinols,  $C_6H_2(CH_3)_3.CHCl.CH_3$ ,

ist ein sehr unbeständiger Körper, der beim Destilliren äusserst leicht Salzsäure abspaltet. Auch bei der Destillation unter sehr niedrigem Druck (13 mm) tritt geringe Zersetzung ein. Es war daher trotz wiederholter Versuche nicht möglich, ein Chlorid zu erhalten, dessen Chlorgehalt genau der obigen Formel entspricht, vielmehr differirten die Werthe je nach der Art der Darstellung um 3–5 pCt. Bemerkenswerth ist, dass das Carbinol schon in Eiskälte mit Salzsäuregas unter Bildung des Chlorides reagirt.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Alkohol verläuft schon bei Zimmertemperatur. 5 g des Alkohols wurden in der doppelten Menge Chloroform gelöst und diese Lösung allmählich auf 6 g (1 Mol.) Phosphorpentachlorid, das mit Chloroform überschichtet war, getropft. Nach Beendigung der Reaction wurde in Eiswasser gegossen, das Chlorid ansgeäthert, wiederholt mit Wasser gewaschen, gut getrocknet und im Vacuum destillirt.

Das Chlorid destillirte unter 13 mm von 125—129°, bei gewöhnlichem Druck unter Salzsäure-Abspaltung.

$C_{11}H_{15}Cl$ . Ber. Cl 19.2. Gef. Cl 14.9.

In der Hoffnung, ein reineres Chlorid zu erhalten, wurde der Alkohol mit in Eis gesättigter wässriger Salzsäure auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde in der üblichen Weise verarbeitet; es lieferte ein Chlorid vom Sdp. 129° unter 18 mm. Die Analyse ergab einen Chlorgehalt von 15.4 pCt.

Wie oben schon erwähnt, bildet sich das Chlorid leicht beim Einleiten von Salzsäure in den Alkohol bei 0°. Es tritt alsbald Wasserabscheidung unter Bildung eines dünnflüssigen Oeles ein. Die Lösung blieb nach dem Sättigen mit Salzsäure über Nacht stehen. Das sorgfältig gereinigte Chlorid siedete im Vacuum bei 16 mm Druck von 127—128°; es zeigte ebenfalls einen zu niedrigen Chlorgehalt: 16.01 pCt. statt 19.2 pCt. der berechneten Menge.



Dieser zur Styrolreihe  $C_nH_{2n-8}$  gehörige Kohlenwasserstoff entsteht aus dem Chlorid des Alkohols durch Salzsäureabspaltung, oder aus dem Acetat desselben durch Abspaltung von Essigsäure. Am besten geht man vom Acetat aus.

8 g des Acetates wurden mit einer Lösung von 2 g Aetzkali in 8 g Methylalkohol auf dem Wasserbade 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Das auf Zusatz von Wasser sich abscheidende Oel wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und verdampft. Der Rückstand wurde im Vacuum destillirt. Er siedet unter 22 mm Druck bei 97°.

Im Kolben blieb ein dickflüssiges Oel zurück, das erstarrte und auf Zusatz von Alkohol und Lignoïn eine gut krystallisirte Verbindung lieferte, die nach ihrer Zusammensetzung als ein polymeres Styrol,  $(C_{11}H_{14})_x$ , anzusprechen ist.

$C_{11}H_{14}$ . Ber. C 90.04, H 9.96  
Gef. „ 90.1, „ 10.1.

Der Körper schmilzt, aus einem Gemisch von Alkohol und Lignoïn umkrystallisirt, bei 118°. Er sei als  $\alpha$ -Verbindung bezeichnet

Das bei 97° im Vacuum überdestillirte Oel siedet bei gewöhnlichem Druck von 212—214°. Es ist sehr dünnflüssig und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Destillirt man es wiederholt bei gewöhnlichem Druck, so wird es zähflüssig und der Siedepunkt steigt allmählich, so nach zweimaliger Destillation auf 219—220°. Es tritt

also, wie dieses schon von Perkin<sup>1)</sup> in einem ähnlichen Falle beobachtet wurde, Polymerisation beim Erhitzen auf den Siedepunkt ein.

$C_{11}H_{14}$ . Ber. C 90.04, H 9.96.

Gef. » 90.2, » 10.02.

Versucht man aus dem Chlorid mittels Anilin Salzsäure herauszunehmen, so tritt eine solche Reaction bei gelindem Erwärmen leicht ein. Man erhält jedoch nicht monomolekulares Styrol, sondern ein polymeres Product vom Schmp.  $163^{\circ}$ , das als  $\beta$ -Verbindung bezeichnet werden möge. Die gleiche Verbindung entsteht auch beim Erwärmen des Alkohols mit syrupöser Phosphorsäure.

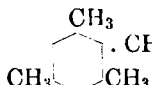
Charakteristisch für das Styrol ist die Bildung des

Dibromides,  $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot Br$ .

Es entsteht leicht beim Vermischen molekularer Mengen von Brom in Chloroformlösung mit dem Kohlenwasserstoff. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt ein Oel zurück, das über Nacht zu farblosen Nadeln erstarrt. Das Dibromid krystallisirt aus Eisessig in glänzenden Nadeln vom Schmp.  $65-66^{\circ}$ .

$C_{11}H_{14}Br_2$ . Ber. Br 51.8. Gef. Br 52.0.

Der Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Eisessig schwerer löslich.

1, 3, 5-Trimethylphenäthylol (2'),   $CH(OH) \cdot CH_3$ .

Das Carbinol konnte leicht durch Reduction des Acetomesitylens gewonnen werden. Es entsteht in guter Ausbeute.

Das Acetomesitylen wurde nach der von Victor Meyer angegebenen Methode dargestellt. Wir haben jedoch auch in diesem Falle als Verdünnungsmittel Ligroin benutzt. Das Rohproduct wurde nicht mit Wasserdampf überdestillirt, sondern direct durch Destillation im Vacuum gereinigt.

Das spec. Gewicht betrug  $0.9859 \frac{18^{\circ}}{4^{\circ}}$ .

Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol entsteht das Carbinol. Es siedet unter 24 mm Druck bei  $141^{\circ}$ , unter gewöhnlichem Druck bei  $248^{\circ}$ . Es erstarrt sehr leicht und schmilzt dann bei  $71^{\circ}$ .

$C_{11}H_{16}O$ . Ber. C 80.4, H 9.75.

Gef. » 80.3, » 9.9.

Der Essigester des Carbinols bildet sich leicht beim Kochen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid. Er siedet unter 15 mm Druck bei  $134-135^{\circ}$ , unter gewöhnlichem Druck bei  $252^{\circ}$ .

$C_{13}H_{18}O_2$ . Ber. C 75.7, H 8.7.

Gef. » 75.9, » 8.9.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1877, 397, 791.

Das Phenylurethan des Carbinols entsteht beim Erwärmen molekularer Mengen von Phenylisocyanat und Carbinol auf dem Wasserbade. Es schmilzt, aus Ligroin umkrystallisirt, bei 124°.

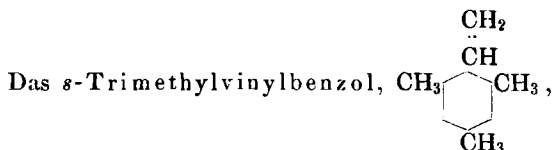
$C_{18}H_{21}NO_2$ . Ber. N 4.94. Gef. N 5.1.

Das Chlorid des Carbinols,  $C_6H_2(CH_3)_3.CHCl.CH_3$ , liess sich in reinem Zustande nicht darstellen, denn es gelang trotz vielfacher Versuche nicht, ein Chlorid zu erhalten, das den theoretisch verlangten Chlorgehalt zeigte. Durch Einleiten von Salzsäure in den mit Eis gekühlten Alkohol konnte jedoch ein annähernd reines Chlorid erhalten werden, das bei 16 mm von 126–127° siedete und bei der Analyse folgenden Werth ergab:

$C_{11}H_{15}Cl$ . Ber. Cl 19.2, Gef. Cl 16.2.

Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel.

Als das Carbinol mit in Eis gesättigter wässriger Salzsäure auf 120° erhitzt wurde, entstand kein Chlorid, sondern *s*-Trimethylvinylbenzol und Mesitylen. Das letztere wurde durch seinen Siedepunkt und durch Darstellung seiner Trinitroverbindung charakterisirt.



liess sich nicht durch Abspaltung von Essigsäure aus dem Acetate des zugehörigen Alkohols erhalten. Als das Acetat in der beim Pseudocumolderivat angegebenen Weise mit methylalkoholischem Kali behandelt wurde, zeigte es sich, dass aus demselben nicht ein ungesättigter Kohlenwasserstoff entstanden, sondern das Acetat in normaler Weise verseift worden war.

Dagegen liess sich das Chlorid des Carbinols durch Behandeln mit Anilin in einen Kohlenwasserstoff überführen, der zwar der obigen Formel entspricht, aber als ein Polymeres desselben zu betrachten ist.

Erwärmt man gleiche Mengen des rohen Chlorides und Anilin, so tritt alsbald die Abscheidung von salzsaurem Anilin ein. Das Reactionsproduct wurde in angesäuertes Wasser eingetragen und mit Wasserdampf destillirt. Es ging in geringer Menge ein dünnflüssiges Oel über, das bei 208–209° sott und sich als Trimethylvinylbenzol erwies. Dieses folgt aus seinem Siedepunkte und weiterhin daraus, dass es beim Behandeln mit ca. 80-procentiger Schwefelsäure in ein festes Polymeres vom Schmp. 62° übergeht.

Das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Oel erstarrte beim Erkalten zu einer festen Masse, die aus Alkohol träge krystallisirte

und Krystalle vom Schmp. 62—64° lieferte. Es siedet unter geringer Zersetzung im Vacuum bei 18 mm von 178—180°.

$C_{11}H_{14}$ . Ber. C 90.04, H 9.96.  
Gef. » 89.50, » 10.20.

Dieselbe Verbindung liess sich, wie schon erwähnt, erhalten durch Behandeln von reinem Styrol mit 80-proc. Schwefelsäure. Sie wurde aus einem Gemisch von Alkohol und Ligroin in farblosen Krystallen erhalten (Schmp. 62°).

Ber. C 90.04, H 9.96.  
Gef. » 90.20, » 10.01.

Monomolekulares Trimethylvinylbenzol erhielten wir durch directe Wasserabspaltung aus dem Carbinol mittels Phosphorsäureanhydrid. Dasselbe reagirt sehr energisch auf den Alkohol. Das Carbinol wurde mit Phosphorpentoxyd in einem Fractionirkölbchen gemischt und das sich bildende Oel direct abdestillirt. Auf diese Weise kann man kleine Mengen des Styrols erhalten. Dasselbe siedet von 208—210°, ohne sich dabei zu polymerisiren.

$C_{11}H_{14}$ . Ber. C 90.04, H 9.96.  
Gef. » 89.80, » 10.01.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

### 169. L. Claisen:

#### Ueber Acetalbildung bei Aldehyden und bei Ketonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingeg. am 18. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor Kurzem theilten E. Fischer und G. Giebe<sup>1)</sup> mit, dass die bekannte Bildung der Acetale aus Aldehyden und Alkoholen mit besonderer Leichtigkeit dann erfolgt, wenn man die betreffenden Aldehyde mit sehr verdünnter alkoholischer Salzsäure stehen lässt oder erwärmt. Dieses Verfahren gab gute Resultate auch bei den aromatischen Aldehyden, »deren Acetale bisher nur auf dem Umwege über die Dichlorverbindungen mit Hilfe von Natriumalkoholat gewonnen werden konnten«.

Nach dem angeführten Passus scheint es, dass die genannten Forscher zwei, allerdings kurze Mittheilungen<sup>2)</sup> übersehen haben, welche ich vor einiger Zeit über die Acetalbildung bei Aldehyden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 3053 und 31, 545.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1005 und 2931.