

Aus dem Acetat der Ammoniumbase hat sich also einfach Methylacetat abgespalten.

Wird Codein in derselben Weise wie Methymorphimethin mit Natrium behandelt, so tritt keine Reduction des Codeins ein. Die ganze Menge der Base wurde unverändert zurückgewonnen.

Weitere Reduktionsversuche mit Methymorphimethin sind im Gange.

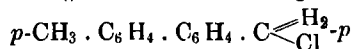
157. M. Weiler: Einiges über die Etard'sche Reaction.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

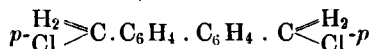
(Eingegangen am 9. März.)

Anlässlich der nachstehenden Untersuchung über den Verlauf der Fittig'schen Synthese erwies es sich als wünschenswerth, die Einwirkung von 2 Molekülen Chromylchlorid auf 1 Molekül der Kohlenwasserstoffe der Diphenyl-, Diphenylmethan- und Dibenzyl-Reihe, worüber noch keine Angaben vorliegen, kennen zu lernen. Nach dieser Richtung hin wurden untersucht: *pp*-Ditolyl, Diphenylmethan, *p*-Tolylphenylmethan, und Dibenzyl. Es lassen sich in jedem Fall leicht zwei Hauptreactionsproducte trennen, die einerseits in der Schwefelkohlenstofflösung, in welcher die Umsetzung vorgenommen wurde, enthalten sind, andererseits sich durch Zersetzung, des Chromatniederschlages mit Wasser bilden. Die ersteren bestehen meistens aus in der Seitenkette chlorirtem Kohlenwasserstoff, die letzteren aus Aldehyden resp. Ketonen. Dass jene nach Ansicht Etards¹⁾ dem als Verunreinigung im Chromylchlorid gelösten molekularen Chlor allein ihre Entstehung verdanken, scheint mir deshalb nicht zutreffend zu sein, weil auch bei Verwendung von frisch über Quecksilber destillirtem Chromylchlorid sich die chlorirten Kohlenwasserstoffe bilden. Das Chromylchlorid besitzt also ausser der oxydirenden zugleich chlorirende Wirkung, die häufig sogar in den Vordergrund tritt²⁾.

p-p-Ditolyl reagirt sehr energisch mit Chromylchlorid. Die Schwefelkohlenstofflösung enthält ein Gemenge von viel



neben wenig eines Dichlorides, wahrscheinlich



(aus 11.5 g Kohlenwasserstoff 3.6 g der Chloride).

¹⁾ Ann. de phys. et de chimie [5] 22, 218.

²⁾ Vgl. E. Bamberger und M. Weiler, Journ. f. pract. Chem. 58 (1898), 379.

Der in diesem Falle schwarze Chromatniederschlag ergab nur 0.7 g *p*-Tolyl-*p*-Benzaldehyd (entsprechend 5.6 pCt. der Theorie) neben grossen Mengen eines braunen Harzes, aus dem kein einheitlicher Körper isolirt werden konnte. Diese bedeutende Verharzung trat auch bei starker Verdünnung und Kühlung der Reagentien ein.

Ganz anders verhalten sich Diphenylmethan und *p*-Tolylphenylmethan gegen Chromylchlorid. Das erstere liefert in fast quantitativer Ausbeute Benzophenon, während andere Producte nicht aufgefunden wurden. Das letztere giebt neben geringen Mengen eines öligen Aldehydes, vermuthlich des *p*-Benzylbenzaldehydes, sowie in der Seitenkette chlorirter Producte und etwas Harz, 62 pCt. der Theorie *p*-Tolylphenylketon. In dieser Reihe verläuft die Reaction also im Wesentlichen regelmässig.

Ganz unerwartet dagegen war das Ergebniss beim Dibenzyl. Bei Anwendung von 24.3 g desselben wurden aus der Schwefelkohlenstofflösung 0.65 g α -Stilbendichlorid und 7 g nicht ganz reines Stilbenhydrochlorid erhalten.

Der Chromatniederschlag lieferte 3.4 g Benzaldehyd und 13.4 g Ketone, aus denen, abgesehen von etwa 1 g Harz, zum Theil, als solche zum Theil als Phenylhydrazone isolirt wurden: 0.55 g Desoxybenzoïn, 1.7 g Benzoïn, 2.1 g Benzil und 0.5 g Benzophenon. Die isolirten Ketone machen also nur etwas mehr als $\frac{1}{3}$ der gesammten Ketonmenge aus. Der Restbetrag dürfte, sofern nicht noch etwa andere Ketone vorhanden waren, hauptsächlich aus dem leichtlöslichen Desoxybenzoïn und Benzophenon bestanden haben. Ebenso wie beim *p*-*p*-Ditolyl treten also auch hier wieder beträchtliche Mengen des in einer oder beiden Seitenketten chlorirten Kohlenwasserstoffes auf. Ausser dem nach Etard's Angaben (loc. cit.) — dass nämlich Chromylchlorid nur immer eine Carbonylgruppe erzeuge — allein zu erwartenden Desoxybenzoïn werden sonderbarer Weise noch vier weitere Carbonylverbindungen gebildet. Wenn mit dieser Regel auch nicht übereinstimmend, so befremdet das Vorhandensein des Benzils doch nicht. Auffallend ist dagegen die hier wohl zum ersten Mal constatirte Oxydation einer Methylengruppe zur Hydrolgruppe mittels CrO_2Cl_2 bei der Bildung des Benzoïns. Die Entstehung des Benzaldehydes muss ebenfalls der Wirkung des Chromylchlorides zugeschrieben werden. Die Annahme, dass die beim Eintragen des Chromatniederschlages in Wasser erzeugte Chromsäure das leicht oxydable Benzoïn zu Benzaldehyd und Benzoëssäure oxydirt habe, ist deshalb hinfällig, weil das zur Zersetzung bestimmte Wasser immer einen Ueberschuss von Schwefligsäure enthielt, welche die gebildete Chromsäure sofort unschädlich machte. Ausserdem konnten aus den Reactionsproducten mit Natronlauge auch nur sehr geringe Mengen einer schmierigen Substanz ausgezogen werden, die jedenfalls nicht die entsprechende

Menge Benzoëssäure enthielt. Uebrigens wurde auch bei zwei Versuchen ungefähr dieselbe Menge Benzaldehyd erhalten, sodass derselbe als reguläres Reactionsproduct angesehen werden muss. Eine ähnliche oxydative Spaltung wurde auch schon von Miller und Rohde¹⁾ beobachtet. Bezüglich der Bildung des Benzophenons kann man vielleicht annehmen, dass analog den verschiedenen Umlagerungen von Derivaten der Dibenzylreihe in solche der *as* Diphenyläthanreihe auch das Chromylchlorid gewirkt hat. Durch darauf folgende Abspaltung des endständigen Kohlenstoff-Atoms konnte sich dann Benzophenon gebildet haben.

Experimentelles.

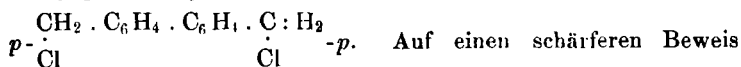
1. *p-p*-Ditolyl und Chromylchlorid.

11.5 g *p-p*-Ditolyl in 150 ccm reinem Schwefelkohlenstoff wurden innerhalb einer Stunde portionenweise mit 21 g Chromylchlorid in 200 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt.

A) Die am andern Morgen abgesaugte Schwefelkohlenstoff-Lösung hinterliess 3.6 g einer gelblichen Krystallmasse, welche durch wiederholtes Auskochen mit wenig Petroläther und Krystallisation des nicht Gelösten aus hochsiedendem Ligroin und aus absolutem Alkohol grosse schmale Blättchen vom Schmelzpunkt 136—138° ergab.

$C_{14}H_{12}Cl_2$. Ber. Cl 28.23.
Gef. (nach Carius) » 26.62.

Der Mindergehalt von 1.6 pCt. Cl rührt wohl von einer nicht zu entfernenden geringen Beimengung des einfach chlorirten Ditolyls her. Der Körper reizt die Augen nur wenig. Da durch 40-stündiges Erhitzen mit Barytwasser auf 180° nur ein chlorfreies, mit Bisulfit nicht reagirendes Product erhalten wurde, so ist das Dichlorid wahrscheinlich das *p-p*-Dibenzylchlorid



Auf einen schärferen Beweis musste wegen Materialmangels verzichtet werden.

Die Petrolätherauszüge des ursprünglichen Chloridgemisches ergaben einen bei 98—111° schmelzenden, durch Krystallisation nicht zu reinigenden Rückstand. Durch längere Dampfdestillation gingen weisse Krystalle über, welche aus Alkohol und aus Petroläther, worin sie sich leicht lösten, krystallisirt, weisse Blättchen lieferten, die bei 105° zu sintern begannen und bei 109° völlig geschmolzen waren.

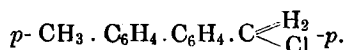
$C_{14}H_{13}Cl$. Ber. Cl 16.36. Gef. (nach Carius) Cl 15.74.

Der Mindergehalt an Chlor ist wohl auf eine geringe, nicht trennbare Beimengung des Verseifungsproductes zurückzuführen, zumal der

¹⁾ Diese Berichte 23, 1070; 24, 1356.

Schmelzpunkt nicht ganz scharf war und bei der Dampfdestillation die Abspaltung von Salzsäure nachgewiesen wurde.

Da das Chlorid schon durch heisses alkoholisches Silbernitrat viel Chlorsilber und mit alkalischem Permanganat *p-p*-Diphenyldicarbonsäure bildete, so ist dasselbe *p*-Tolyl-*p*-Benzylchlorid



B) Der in diesem Falle schwarze, erst nach vollständiger Entfernung des Schwefelkohlenstoffes braune Chromatniederschlag lieferte nach entsprechender Behandlung neben 9 g braunem Harz 0.7 g durch die Bisulfitverbindung isolirten *p*-Tolyl-*p*-Benzaldehyd, der, mit Dampf destillirt und aus absolutem Petroläther krystallisirt, grosse, weisse, constant bei 105 — 106° schmelzende Blätter bildete. (Wegen der beim Erhitzen an der Luft eintretenden Oxydation wurden die Schmelzröhrchen mit Kohlensäure gefüllt und zugeschmolzen).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 85.71, H 6.12.

Gef. » 85.58, » 6.69.

Der *p*-Tolyl-*p*-Benzaldehyd ist in Benzol, Aether, warmen Alkohol ziemlich leicht, in Petroläther und kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, in Wasser fast unlöslich. Er reagirt leicht mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Erst durch längeres Schütteln der ätherischen Lösung mit Bisulfit scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, welcher schon durch Kochen mit Wasser wieder den Aldehyd abspaltet. Dieser liefert nach bekannter Vorschrift einen grünen Malachitgrünfarbstoff.

2. Diphenylmethan und Chromylchlorid.

Zu einer Lösung von 2 g Diphenylmethan in 15 ccm Schwefelkohlenstoff wurden portionenweise 3.7 g Chromylchlorid in 20 ccm Schwefelkohlenstoff innerhalb einer halben Stunde zugesetzt.

Die Schwefelkohlenstoff-Lösung hinterliess 0.3 g Benzophenon; der Chromatniederschlag ergab 1.6 g desselben Productes.

3. *p*-Tolylphenylmethan und Chromylchlorid.

13.5 g reines *p*-Tolylphenylmethan (in fast quantitativer Ausbeute aus dem Keton durch 7-stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoff (Sdp. 125 — 127°) und rothem Phosphor auf 180° erhalten). in 150 ccm Schwefelkohlenstoff wurden mit 25 g Chromylchlorid in 150 ccm Schwefelkohlenstoff innerhalb 3 Stunden versetzt.

a) Die Schwefelkohlenstoff-Lösung hinterliess 2.5 g Oel, welches beim Abkühlen 1 g *p*-Tolylphenylketon auskrystallisiren liess.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 85.71, H 6.12.

Gef. » 85.79, » 6.82.

Der ölige Rest, welcher bei 18 mm fast vollkommen von 180 — 195° (corr.) übergang, lieferte beim Erwärmen mit Silberacetat

in Eisessig 0.17 g Chlorsilber, welche 0.25 g eines aliphatischen Monochlortolylphenylmethans entsprechen würden. Aus dem Eisessig-Filtrat konnten nach dem Verseifen des vermuthlich aus dem Chlorid gebildeten Essigesters noch 0.4 g *p*-Tolylphenylketon erhalten werden.

b) Dem mit Wasser zersetzten Chromatniederschlag wurden mit Bisulfit 0.15 g eines mit Dampf als schwach gelbliches Oel übergehenden Aldehydes entzogen, welcher auch in Eis-Kochsalz nicht erstarrte. Derselbe besitzt schwachen Aldehydgeruch, der jedoch von dem des Benzaldehyds verschieden ist. In heissem Wasser ist er schwer löslich. Die schwer lösliche Bisulfitverbindung sowie die schöne Malachitgrünreaction (mit Dimethylanilin) charakterisiren den Körper als aromatischen Aldehyd. Vermuthlich lag der *p*-Benzylbenzaldehyd vor.

Die vom Aldehyd befreiten Producte lieferten durch Krystallisation und Dampfdestillation der Mutterlaugenproducte ausser 1 g braunem, nicht flüchtigem Pech 7.6 g reines *p*-Tolylphenylketon.

4. Dibenzyl und Chromylchlorid.

In eine Lösung von 24.3 g Dibenzyl in 175 ccm Schwefelkohlenstoff wurden etwas mehr, als die theoretische Menge Chromylchlorid in 225 ccm Schwefelkohlenstoff unter mässiger Kühlung innerhalb 4 Stunden eingetragen. Die Reaction verlief nicht so energisch wie in den andern Fällen.

a) Die am andern Morgen abgesaugte Schwefelkohlenstoff-Lösung hinterliess ein Oel, aus dem sich nach Zusatz von Petroläther beim Abkühlen 0.65 g α -Stilbendichlorid (Schmp. 192—193°) abschied.

Die Mutterlaugen hinterliessen 8.3 g nicht erstarrendes, gelbliches Oel, welches bei 13 mm Druck folgende Fractionen ergab:

80—178° (corr.) = 2 g; 178—187° (corr.) = 3.3 g;

187—198° (corr.) = 2 g; Rückstand 1 g.

Die zweite Fraction, welche nach Carius 16.03 pCt. Chlor statt der für $C_{14}H_{13}Cl$ berechneten 16.40 pCt. Chlor ergab, entwickelte beim Erhitzen unter Atmosphärendruck schon von 190° ab Ströme von Salzsäure. Von 310—315° (corr.) ging unter fortwährender Salzsäureentwicklung fast die gesammte Menge über, die in der Vorlage vollkommen zu Krystallen erstarrte. Diese gaben 1.6 g reines Stilben, identificirt durch das α -Dibromid und α -Dichlorid.

$C_{14}H_{12}$. Ber. C 93.33, H 6.67.

Gef. » 93.15, » 6.81.

Die zweite Vacuumfraction bestand also zur Hauptsache aus dem Stilbenhydrochlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Es waren indessen schon geringe Mengen Stilben beigemengt, von dem sich nach mehrwöchent-

lichem Stehen des Oeles einige Kryställchen ausgeschieden hatten. Hiermit im Einklang steht die auch bei der Destillation im Vacuum nachgewiesene Abspaltung geringer Mengen Salzsäure.

Da auch die andern Fractionen noch beträchtliche Mengen desselben Chlorides enthielten, so bestand wohl das Rohöl (8.3 g) hauptsächlich aus Stilbenhydrochlorid.

b) Der mit Eis zersetzte braune Chromatniederschlag gab an Bisulfit 3.4 g Benzaldehyd ab, gewogen und identificirt als Phenylhydrazon.

$C_{13}H_{12}N_2$. Ber. N 14.3. Gef. N 14.2.

Das vom Benzaldehyd befreite, an Natronlauge nur etwas Harz abgebende Oel (13.4 g) lieferte nach Zusatz von etwas Aether durch Abkühlen etc. 0.9 g reines Benzoin, welches Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirt; es ergab:

$C_{14}H_{12}O_2$. Ber. C 79.24, H 5.66.
Gef. » 79.44, » 6.14.

Das Filtrat vom Benzoin wurde einer erschöpfenden Dampfdestillation unterworfen, wodurch etwas mit Dampf nicht flüchtiges Harz abgeschieden werden konnte. Das etwa 30 L betragende Dampfdestillat wurde in zwei gleich grossen Fractionen aufgefangen.

α) die erste Dampffraction enthielt gelbliche Oeltropfen, die von der wässrigen Flüssigkeit abfiltrirt wurden. Diese ergab durch Ausäthern neben wenig andern Producten hauptsächlich Benzoin. Jene schieden beim Versetzen mit etwas Aether durch Abkühlen Krystalle ab, welche, aus Alkohol krystallisirt, zunächst etwas Benzil und dann Desoxybenzoin, charakterisirt durch Ueberführung in Desaurin, ergaben.

β) Auch aus der zweiten Dampffraction konnte etwas gelbliches Oel abfiltrirt werden, welches neben wenig öligen Producten nur Benzil lieferte. Aus dem wässrigen Filtrat konnte auch hier wieder etwas Benzoin gewonnen werden.

Die vereinigten öligen Mutterlaugenproducte (8 g) wurden mit 8 g Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung $2\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wodurch sich beträchtliche Mengen eines mit derben Krystallen vermengten Oeles abschieden. Jene erwiesen sich als reines Benzildiphenylosazon, von welchem auch aus dem Oele nach Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins noch etwas erhalten wurde (im Ganzen 2.7 g entsprechend 1.5 g Benzil). Da aus dem öligen Rest nur eine Spur eines braunen Oeles mit Dampf übergetrieben werden konnte, so ist bewiesen, dass die Dampfdestillate α und β nur Ketone enthielten, welche in mit Dampf nicht flüchtige Hydrazone umgewandelt waren. Zur Ueberführung des voraussichtlich noch vorhandenen Benzoinphenylhydrazons in das leicht abscheidbare

Benzildiphenylosazon wurde das Oel noch einmal mit 4 g Phenylhydrazin in Eisessiglösung 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wodurch 0.8 g des Osazons (entsprechend 0.5 g Benzoïn) abgeschieden werden konnten. Die flüssigen Hydrazone wurden nun nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (1:5) mit Dampf behandelt. Der harzige Dampfrückstand wurde verworfen; das aus dem Dampfdestillat abfiltrirte Oel (1.5 g) schied nach längerem Abkühlen 0.25 g Desoxybenzoïn, charakterisirt durch Ueberführung in Desaurin, ab.

Die öligen Mutterlaugen lieferten nach Behandlung mit Phenylhydrazin in Eisessig 0.75 g Benzophenonphenylhydrazon, welches durch Identificirung mit einem Vergleichspräparat und durch Ueberführung in Benzophenon — Kochen mit 75-proc. Schwefelsäure unter Einleiten von Dampf — charakterisirt wurde.

158. M. Weiler: Zur Aufklärung der Fittig'schen Synthese.

3. Mittheilung. *p*-Bromtoluol und Natrium.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 9. März.)

Vor einiger Zeit¹⁾ machte ich wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Natrium auf *p*-Bromtoluol ausser dem *p-p*-Ditolyl auch das isomere *p*-Tolylphenylmethan entstehe. Die seiner Zeit nur vorläufig gegebene Mittheilung konnte wegen äusserer Umstände erst jetzt weiter ausgeführt werden.

Die Synthese verläuft in Aether oder Petroläther bei mässiger Ausbeute trotz starker Kühlung ziemlich stürmisch. Der grösste Theil des Bromides wurde deshalb in Toluollösung mit Natrium behandelt, wobei die Reaction weniger heftig und die Ausbeute besser war (bis zu 23.9 pCt. der Theorie an rohem Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 270—310°). Das früher benutzte Benzol, bei dem ähnliche Verhältnisse vorlagen, wurde vermieden, weil es möglicherweise an der Reaction theilnehmen konnte.

1621 g reines *p*-Bromtoluol lieferten 146.5 g rohen Kohlenwasserstoff (Siedepunkt 270—310° uncorr.), welcher durch Absaugen in der Kälte, öfteres Fractioniren des flüssigen Antheils und wiederholtes Absaugen in der Kälte in 49 g festes *p-p*-Ditolyl und 70 g öliges Product vom Siedepunkt 283—288° (corr.) zerlegt wurde. Ausserdem hatten sich grössere Mengen von Toluol und Kohlenwasserstoffen mit mehr als 2 Tolylresten gebildet.

Das ölige Gemisch, aus dem einen reinen Kohlenwasserstoff abzuscheiden vergeblich versucht wurde, konnte durch Behandlung mit

¹⁾ Diese Berichte 29, 111.