

Bezugnehmend auf eine weitere im 8. Hefte 1903 dieser Berichte, S. 1666, enthaltene Arbeit von K. Löw: »Ueber die Condensation von Chinaldin und Lepidin mit Aldehyden«, theile ich noch mit, dass ich vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. M. Amann durch Condensation von Lepidin und anderen γ -Alkylchinolinen mit Phtalsäureanhydrid Unterschiede in den betr. Reactionen von α - und γ -Methyl nachgewiesen habe. Die genannten Versuche hoffe ich in kurzer Zeit mittheilen zu können.

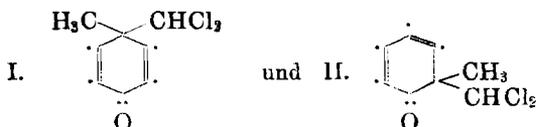
Zum Schlusse glaube ich die Bitte um einstweilige Ueberlassung des Gebietes der Constitutionsaufklärung der Chinophtalone an mich stellen zu dürfen.

334. K. Auwers und G. Keil: Ueber cyclische Ketone aus Chloroform und Phenolen.

[3. Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. Juni 1903.)

Nachdem durch die früheren Untersuchungen¹⁾ festgestellt worden war, in welchen Fällen bei Anwendung der Reimer'schen Reaction aus Phenolen chlorhaltige Ketone von den allgemeinen Formeln



entstehen, und zugleich die Ketonnatur dieser Verbindungen mit Sicherheit erwiesen war, galt es, einerseits das chemische Verhalten dieser Ketone näher zu studiren, andererseits, wenn möglich, die entsprechenden chlorfreien Substanzen und schliesslich die all' diesen Körpern zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe darzustellen.

Die zu diesem Zweck bisher angestellten Reductionsversuche sind jedoch in anderer Weise verlaufen.

Schon früher²⁾ wurde mitgetheilt, dass jene Ketone bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig in die Phenole, aus denen sie entstanden sind, zurückverwandelt werden. Erneute Versuche, die mit je 8 g der aus *o*- und *p*-Kresol erhaltenen Ketone angestellt wurden, bestätigten dies, denn es konnten in beiden Fällen 1.5—2 g der beiden Kresole in reinem Zustande isolirt werden; überdies wurden sie durch

¹⁾ Diese Berichte 35, 465, 4207 [1902].

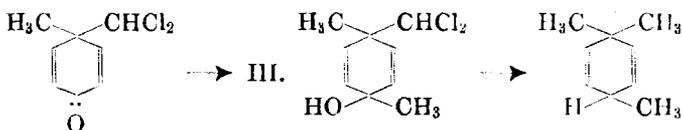
²⁾ A. a. O., 466.

Ueberführung in ihre Dibromderivate vom Schmp. 48° und $56-57^{\circ}$ identificirt.

Wie schon die angegebenen Ausbeuten beweisen, verläuft jedoch die Reaction nicht glatt; es entstehen vielmehr daneben Substanzen, deren hohe Schmelzpunkte darauf hindeuten, dass sie wahrscheinlich aus mehreren Molekülen der Ketone entstanden, also vielleicht pina-konartige Verbindungen sind. Da diese Producte sich schwer reinigen liessen, und die Erforschung ihrer Constitution zur Zeit wenig Interesse bot, ist von ihrer näheren Untersuchung abgesehen worden.

Aus der Zahl der sonstigen Reductionsversuche sei nur erwähnt, dass kochender Alkohol und metallisches Natrium jene Ketone in Substanzen verwandeln, die den Charakter ungesättigter Säuren besitzen. Diese interessante Reaction soll demnächst eingehend studirt werden.

Vorläufig haben wir versucht, die Reduction der chlorhaltigen Ketone auf einem Umwege durchzuführen. Um den störenden Einfluss der Carbonylgruppe auszuschalten, wollten wir die Ketone zunächst mit Hilfe der ausgezeichneten, jetzt allgemein angewandten Grignard'schen Methode in die homologen Carbinole verwandeln und diese dann zu den Kohlenwasserstoffen reduciren, also z. B.:



Derartige Versuche sind zunächst in der Reihe des *p*-Kresols in Angriff genommen worden.

Die Darstellung des Alkohols von der Formel III gelang nach Ueberwindung einiger Schwierigkeiten in befriedigender Weise, doch erwies sich dieser Körper als eine sehr unbeständige Verbindung. Schon nach einem Tage ist der Schmelzpunkt der weissen Krystalle, der unmittelbar nach der Darstellung bei 96° liegt, um etwa 10° gesunken und sinkt immer weiter, bis nach wenigen Tagen die Krystalle zu einem zähen, bräunlichen Oele zerflossen sind. Es macht dabei keinen Unterschied, ob man das Präparat an der freien Luft oder im Exsiccator aufbewahrt. Gleichzeitig mit dieser Veränderung tritt ein Geruch nach Orangenblüthen auf, während der unzersetzte Alkohol geruchlos ist. In gleicher Weise verändert sich der Körper allmählich, wenn man ihn unter gelegentlichem Umschütteln mit verdünnter Schwefelsäure stehen lässt; kocht man ihn damit, so vollzieht sich die Zersetzung erheblich rascher. Auch wenn man den Alkohol nochmals nach der Grignard'schen Methode mit Jodmethyl und Magnesium behandelt, wird er in das ölige Product umgewandelt.

Diesem Oele kommt, sobald die Zersetzung des Alkohols vollständig ist, die Formel $C_9H_{10}Cl_2$ zu, es ist also aus dem Alkohol durch Austritt von einem Molekül Wasser entstanden. Ob daneben mitunter auch eine Abspaltung von Chlorwasserstoff stattfindet, bleibt noch zu untersuchen.

Wegen dieser grossen Neigung zur Wasserabspaltung lassen sich keine Ester des Alkohols darstellen, obwohl dies nach den verschiedensten Methoden versucht wurde. Selbst wenn man den Alkohol und Phenylcyanat in absolut trockner benzolischer Lösung auf einander einwirken lässt, werden lediglich das oben erwähnte Chlorid und Diphenylharnstoff gebildet.

Die Alkoholnatur des Körpers vom Schmp. 96° konnte daher, abgesehen von den Werthen der Analysen und der Fähigkeit, Wasser abzuspalten, nur indirect aus dem kryoskopischen Verhalten der Verbindung gefolgert werden, das in benzolischer Lösung durchaus dem der Alkohole entspricht.

Dass bei der Grignard'schen Methode, namentlich unter bestimmten Bedingungen, an Stelle der zu erwartenden Carbinole die um ein Molekül Wasser ärmeren, ungesättigten Verbindungen entstehen können, ist von Grignard ¹⁾ selbst, und später von A. Klages ²⁾ beobachtet worden. Ebenso giebt Grignard ³⁾ für eine Reihe der von ihm untersuchten Alkohole an, dass sie bei dem Versuch, sie zu esterificiren, Wasser abspalten. Doch scheint bei der hier in Rede stehenden Verbindung diese Neigung noch stärker ausgeprägt zu sein, da sie sich auch bei der Einwirkung von Phenylcyanat geltend macht, während es ohne Schwierigkeit gelingt, z. B. das Dimethylphenylcarbinol das sich nach Grignard ³⁾ weder acetyliren, noch benzoyliren lässt, in das entsprechende Phenylurethan umzuwandeln ⁴⁾.

Der Umstand, dass sich in unserem Alkohol Methyl und Hydroxyl an einem Kohlenstoffatom des Ringsystems befinden, kann allein nicht der Grund für seine geringe Beständigkeit sein, denn beispielsweise liefern das Isoborneol und das $\Delta^{8,9}$ -Terpen-1-ol ⁵⁾, in denen dieselbe Atomgruppierung angenommen wird, ohne Schwierigkeit ein Phenylurethan; von Ersterem sind auch Säureester bekannt.

¹⁾ Ann. de l'Univers. de Lyon, Nouv. Sér. Fasc. 6, 75 ff. [1901]; Chem. Centralblatt 1901, II, 625.

²⁾ Diese Berichte 35, 2633 [1902]. ³⁾ A. a. O., 58.

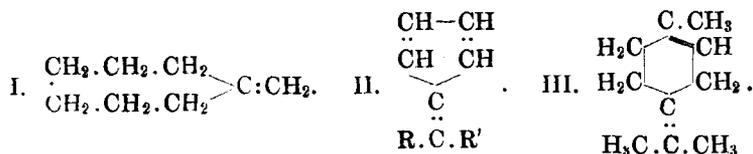
⁴⁾ Der Körper wurde von Hrn. O. Schröter durch 5-stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen Dimethylphenylcarbinol und Phenylcyanat auf 100° erhalten. Farblose Krystalle aus Alkohol. Schmp. 113° .

0.2521 g Sbst.: 12.4 ccm N (22° , 762 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N$. Ber. N 5.49. Gef. N 5.59.

⁵⁾ Stephan und Helle, diese Berichte 35, 2149 [1902].

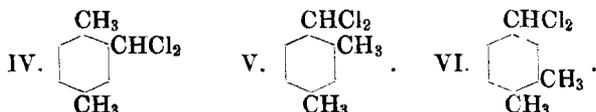
In allen diesen Körpern, soweit sie beständig sind, haftet aber entweder eine Methylengruppe an einem gesättigten Ringsystem, wie z. B. in der letztgenannten Verbindung (I) und den meisten Pseudoterpenen, oder es sind, falls der Ring eine Doppelbindung enthält, beide Wasserstoffatome des Methylens durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt. Dies gilt für die erwähnten Fulvene (II), das Terpinolen (III) und andere Substanzen:



Ist dagegen das Ringsystem ungesättigt und gleichzeitig das semicyclisch gebundene Kohlenstoffatom noch mit Wasserstoff beladen, so tritt entweder sofort eine Verschiebung der Bindungen ein, bei der die semicyclische Doppelbindung in den Kern wandert, oder die fraglichen Verbindungen werden, wenn diese Art der Umlagerung nicht möglich ist, rasch anderweitig verändert. Ein gutes Beispiel für den ersten Fall liefern die oben erwähnten Condensationsproducte aus ungesättigten cyclischen Ketonen mit Bromfettsäureestern und Zink¹⁾. Der zweite Fall wird durch das Verhalten des einfachsten Fulvens und seines Monophenylderivates beleuchtet, von denen wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit noch nicht für die analytische Untersuchung hinreichende Mengen in reinem Zustande dargestellt werden konnten.

Da das aus unserem Alkohol entstehende Chlorid eine grosse Beständigkeit besitzt, ist demnach zu vermuthen, dass es aus der ursprünglichen semicyclischen Methylenverbindung durch eine molekulare Umlagerung entstanden ist und ein echtes Benzolderivat darstellt.

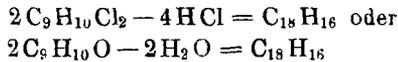
Vollzieht sich dieser Uebergang nach dem Vorbilde der Chinole, die mit den chlorirten Ketonen enigermassen verwandt sind und sich mit besonderer Leichtigkeit in Benzolderivate umwandeln, so ist die Bildung einer der Substanzen IV—VI aus dem ursprünglichen Chlorid zu erwarten, je nachdem das Methyl oder die chlorirte Methylgruppe wandert:



¹⁾ Vergl. auch Semmler's (diese Berichte 36, 1034 [1903]) Erklärung für die Reducirbarkeit aromatischer Propenylverbindungen zu Propylderivaten mit Hilfe von Natrium und Alkohol.

Aus den physikalischen Eigenschaften des Chlorids lässt sich kein bestimmter Schluss auf seine Constitution ziehen. Es stellt ein farbloses Oel dar, siedet unter gewöhnlichem Druck bei 236—238° ohne Zersetzung und besitzt eine Molekularrefraction, aus der sich das Vorhandensein von drei doppelten Bindungen ergibt.

Um Aufschluss über seine Constitution zu gewinnen, wollten wir das Chlorid in den entsprechenden Aldehyd verwandeln. Hierbei erwies sich die Verbindung als auffallend widerstandsfähig. Von kochendem Barytwasser wurde sie nur sehr langsam angegriffen; noch weniger wirkte Silberacetat in heisser, essigsaurer Lösung ein. Erst durch wiederholtes Erhitzen mit viel Wasser im Rohr auf 170—180° gelang es, das Chlor herauszunehmen; das Einwirkungsproduct war jedoch nicht, wie erwartet, ein Aldehyd von der Formel $C_9H_{10}O$, sondern ein gut krystallisirender, bei 140—141° schmelzender Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$, der sich nach der Gleichung:



entweder direct aus dem Chlorid, oder aus der intermediär entstandenen sauerstoffhaltigen Verbindung gebildet hatte.

Da die Entstehung dieses Kohlenwasserstoffes ohne weitere Untersuchung keinen sicheren Rückschluss auf die Constitution des Chlorids gestattete, haben wir das Chlorid mit Natrium in siedender, alkoholischer Lösung behandelt, um zu seinem Stammkohlenwasserstoff zu gelangen. Die Umwandlung verlief sehr glatt, und wir erhielten in guter Ausbeute einen Kohlenwasserstoff C_9H_{12} , der in völlig reinem Zustand unter 760 mm Druck constant bei 161.6—162.5° siedete und einen angenehm ätherischen, an Fenchel und Anis erinnernden Geruch besass. Der Siedepunkt des Körpers und seine sonstigen Eigenschaften schlossen das Vorliegen des erwarteten Pseudocumols aus; war die Verbindung mit einem der bekannten Kohlenwasserstoffe von der Formel C_9H_{12} identisch, so konnten auf Grund der physikalischen Constanten nur Mesitylen oder *p*-Methyläthylbenzol in Frage kommen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

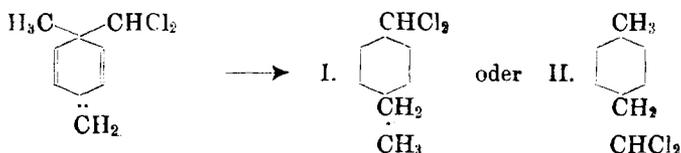
	Siedepunkt	Spec. Gewicht
Pseudocumol	169.8°, 168.2°	$d_{15}^{15} : 0.8810$
Mesitylen	163°, 164°, 164.5°	$d_{15}^{15} : 0.8685$
<i>p</i> Methyläthylbenzol	161.9—162.1°	$d_{11.3}^4 : 0.8694$
unser Kohlenwasserstoff	161.6—162.5°	$d_{18.5}^{18.5} : 0.8620$

Das für Mesitylen so charakteristische Trinitroderivat vom Schmp. 230—232° liess sich aus unserem Körper nicht gewinnen; dagegen

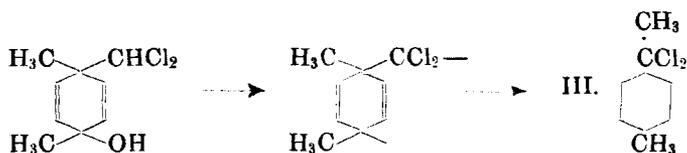
lieferte er, nach der Vorschrift von Jannasch und Dieckmann¹⁾ nitriert, wie das *p*-Methyläthylbenzol ein Dinitroproduct vom Schmp. 51–52° und ein bei 94° schmelzendes Trinitroderivat, deren Identität überdies durch directen Vergleich mit Präparaten, die aus synthetischem *p*-Methyläthylbenzol dargestellt worden waren, festgestellt wurde.

Da, wie oben angegeben, die physikalischen Eigenschaften des fraglichen Kohlenwasserstoffs mit denen des *p*-Methyläthylbenzols übereinstimmen, so ist nicht anzunehmen, dass etwa erst bei der Nitrierung eine Atomverschiebung stattgefunden hat, man darf vielmehr die Identität beider Kohlenwasserstoffe als bewiesen ansehen.

Aus dem Auftreten von *p*-Methyläthylbenzol folgt, dass bei der die Bildung des Chlorids vermuthlich begleitenden Umlagerung die wandernde Gruppe nicht, wie oben in Hinblick auf das Verhalten der Chinole angenommen wurde, in den Kern eintritt, sondern sich an die Methylengruppe anlagert:



Es ist jedoch noch eine weitere, wenn auch etwas ferner liegende, Möglichkeit denkbar. Nimmt man an, dass sich an der Wasserabspaltung aus dem Alkohol das Wasserstoffatom der Gruppe $\cdot\text{CHCl}_2$ betheiltigt, so könnte sich die Bildung des Chlorids in folgender Weise abspielen:



Die drei nunmehr für das Chlorid in Betracht kommenden Formeln²⁾ auf ihre Richtigkeit durch Umwandlung des Chlorids in einen der zugehörigen Aldehyde oder in das entsprechende Keton zu prüfen, ist, wie oben bemerkt, anscheinend nicht in einfacher Weise möglich. Es war daher der umgekehrte Weg einzuschlagen, d. h. man musste aus den betreffenden sauerstoffhaltigen Körpern die Chloride darstellen und diese mit dem fraglichen Chlorid vergleichen. Mit der

¹⁾ Diese Berichte 7, 1513 [1874].

²⁾ Von der Möglichkeit, dass bei der Umlagerung Chlor in den Kern eingetreten ist, oder dass die Atomverschiebung erst bei der Reduction des Chlorids stattgefunden hat, soll vorläufig abgesehen werden.

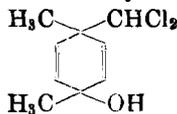
Durchführung der hierzu nöthigen Versuche haben wir begonnen und vorläufig festgestellt, dass jedenfalls Formel III unserem Chlorid sicher nicht zukommt. Die diesem Schema entsprechende Verbindung, die man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *p*-Tolylmethylketon gewinnt, ist nämlich sehr wenig beständig und verwandelt sich bereits bei einmaliger Destillation im Vacuum fast vollständig in *p*-Methyl- α -chlorstyrol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CCl} : \text{CH}_2$, während unser Chlorid unter gewöhnlichem Druck unzersetzt siedet. Auch liefert das Styrolderivat mit Wasser bei hoher Temperatur das Keton zurück, nicht aber einen Kohlenwasserstoff, wie die fragliche Substanz.

Ob unsere Verbindung mit einem der beiden anderen Chloride identisch ist, lässt sich zur Zeit noch nicht sagen, da wir die Vergleichspräparate noch nicht herstellen konnten, und Versuche mit nahe verwandten Körpern bis jetzt keine unzweideutigen Resultate gegeben haben.

Die genaue Feststellung des Reactionsverlaufes bei der Umwandlung des hydroaromatischen Alkohols in das Chlorid und weiter in das *p* Methyläthylbenzol dürfte in Hinblick auf die Chemie der Terpene nicht ohne Interesse sein. Es handelt sich hier um eine Atomverschiebung, wie man sie ähnlich bei der Umwandlung gewisser Terpen-derivate angenommen hat¹⁾, ohne jedoch immer im Stande zu sein, den Beweis dafür mit der wünschenswerthen Sicherheit zu führen. Bei den hier behandelten, wesentlich einfacheren, hydroaromatischen Substanzen wird sich der Reactionsverlauf in der Regel leichter überblicken lassen, und man wird die hier gewonnene Erkenntniss in manchen Fällen auf dem Gebiete der Terpenchemie verwerthen können. Namentlich die Frage, ob bei Anwendung alkalischer Oxydations- oder Reductions-Mittel tiefgreifende Umlagerungen ausgeschlossen sind, soll an unseren cyclischen Ketonen und deren Abkömmlingen nach verschiedenen Richtungen hin geprüft werden, da bekanntlich eine grosse Zahl von Constitutionsbeweisen für Terpen-derivate auf der ausdrücklichen oder stillschweigenden Anerkennung dieses Grundsatzes beruht.

Experimenteller Theil.

1.4-Dimethyl-4-dichlormethyl-1-oxydihydrobenzol,



Zu 2.4 g Magnesiumdrehspähnen in einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben werden allmählich 14.2 g Jod-

¹⁾ Vergl. z. B. den Uebergang des Euterpens in Dimethyläthylbenzol nach A. v. Baeyer (diese Berichte 31, 2077 [1898]).

methyl, die mit ungefähr dem gleichen Volumen über Natrium getrockneten Aethers verdünnt sind, hinzugefügt. Sobald das Metall fast vollständig verschwunden ist, setzt man noch 150 ccm trocknen Aether hinzu, erwärmt einige Zeit, kühlt darauf die fast klare Lösung ab und lässt nunmehr eine gleichfalls sorgfältig getrocknete Lösung von 19.1 g Dichlorketon aus *p*-Kresol und Chloroform in 200 ccm Aether unter beständigem Umschütteln langsam eintropfen. Jeder Tropfen ruft die Ausscheidung einer festen, gelben Masse hervor, die sich anfangs rasch, nachher langsamer wieder auflöst. In einem späteren Stadium der Reaction scheiden sich kleine, weisse Krystalle an den Wandungen ab, die leicht etwas von dem ersten, gelben Reactionsproduct einschliessen; man verdünnt daher zweckmässig von Zeit zu Zeit mit Aether. Ist alles Keton zugegeben, so lässt man das Reaktionsgemisch noch 12 Stunden, gut vor Feuchtigkeit geschützt, stehen, schüttelt alsdann mit 200 ccm Wasser durch, fügt 5 ccm Essigsäure hinzu und giesst die abgehobene, klare, ätherische Lösung durch ein trocknes Filter. Nach dem Abdestilliren des Aethers, wobei man gegen Schluss zu starke Erhitzung vermeiden muss, hinterbleibt ein Oel, aus dem sich beim Verreiben mit Petroläther unter gleichzeitiger starker Kühlung der rohe Alkohol als eine sehr voluminöse, krystallinische, weisse Masse abscheidet. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Petroläther schmilzt der Alkohol constant und scharf bei 96°.

Die Ausbeuten waren sehr wechselnd; im günstigsten Fall wurden 8 g Alkohol aus 19.1 g Keton erhalten. Wesentlich für das Gelingen des Versuches ist in erster Linie möglichste Trockenheit aller Materialien und Gefässe und Ausschluss von Feuchtigkeit während der Darstellung.

Die Verbindung krystallisirt in feinen, spitzen, concentrisch angeordneten Nadelchen. In Alkohol, Aether und Chloroform ist sie leicht löslich, mässig in Benzol, schwer in Ligroin und Petroläther.

0.1114 g Sbst.: 0.2120 g CO₂, 0.0583 g H₂O. — 0.1032 g Sbst.: 0.1434 g AgCl. — 0.1176 g Sbst.: 0.1618 μ AgCl.

C₉H₁₂OCl₂. Ber. C 52.17, H 5.80, Cl 34.30.
Gef. » 51.92, » 5.82, » 34.38, 34.02.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol. Theor. Mol.-Gew.: 207.

g Lösungsm.	g Sbst.	Beobachtete Erniedrig.	Mol.	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theor. Mol.-Gew. in Procenten
			100 Sbst. auf 1 Gramm- Mol. Lösm.		
10.0	0.0933	0.217	0.35	211	+ 1.7
—	0.2919	0.615	1.10	233	+ 12.3
—	0.5878	1.078	2.22	267	+ 29.0.

Ueber das Verhalten des Alkohols beim Aufbewahren oder bei der Behandlung mit kalter oder heisser verdünnter Schwefelsäure ist bereits in der Einleitung das Wesentliche gesagt worden; ausführlichere Angaben finden sich in der Dissertation des Einen von uns¹⁾.

Von den Versuchen, Ester der Verbindung darzustellen, mögen folgende Erwähnung finden:

1.03 g frisch dargestellter Alkohol und 0.6 g Phenylcyanat blieben in einem sorgfältig getrockneten, mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Probirrohr 24 Stdn. stehen. Nach dieser Zeit war der ganze Inhalt zu einer schwach gelblichen Krystallmasse erstarrt, die beim Verreiben mit Petroläther weisse, chlorfreie Nadeln hinterliess. Nach einmaligem Umkrystallisiren schmolz die Substanz scharf bei 235° und erwies sich als reiner Diphenylharnstoff. Weitere Mengen wurden aus der Mutterlauge gewonnen; im Ganzen betrug die Ausbeute fast 0.6 g, d. h. das Phenylcyanat war annähernd quantitativ in den Harnstoff umgewandelt worden. Nach dem Verdunsten der letzten Mutterlauge hinterblieb ein gelbliches Oel, das den starken Geruch und die sonstigen Eigenschaften des unten beschriebenen Chlorids, $C_9H_{10}Cl_2$, besass.

Eine Wiederholung des Versuchs führte zu dem gleichen Ergebniss.

Auch als äquimolekulare Mengen Alkohol und Phenylcyanat in absolut trocken, benzolischer Lösung einige Stunden im Rohr auf 100° erhitzt wurden, entstanden lediglich Diphenylharnstoff und das Chlorid.

Ähnlich verliefen Acylierungsversuche. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine Lösung des Alkohols in Pyridin konnten beispielsweise nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nur Benzoesäure und das Chlorid $C_9H_{10}Cl_2$ isolirt werden.

Entsprechend verwandelte Salzsäure den Alkohol nicht in das zugehörige Chlorid, sondern wirkte gleichfalls wasserabspaltend. Bei einem Versuche wurde z. B. in die trockne, ätherische Lösung von 2 g Alkohol Chlorwasserstoff eingeleitet, der Aether dann durch geblühte Pottasche von Feuchtigkeit und überschüssigem Chlorwasserstoff befreit und schliesslich im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur abgesaugt. Der Chlorgehalt des hinterbleibenden Oeles — gef. 36.02 pCt. Cl, statt ber. für $C_9H_{10}Cl_2$ 37.57 pCt. — zeigte an, dass die Wasserabspaltung noch nicht vollständig war, jedenfalls aber kein Austausch des Hydroxyls gegen Chlor stattgefunden hatte.

Ehe die grosse Empfindlichkeit des Alkohols gegen Säuren erkannt worden war, hatte man versucht, ihn durch starke Jodwasserstoffsäure zu reduciren. Schon bei gelindem Erwärmen auf dem Wasser-

¹⁾ G. Keil, Inaug.-Dissert., Greifswald 1903.

bade trat jedoch plötzlich eine explosionsartige Reaction ein, bei der die ganze Masse verharzte. Mit Wasserdampf liess sich eine bittermandelähnlich riechende Substanz abtreiben, die mit Hydrazinsulfat ein gelbes, ziemlich scharf bei 110—111° schmelzendes Condensationsproduct lieferte, doch war die Menge so gering, dass vorläufig auf eine weitere Untersuchung verzichtet werden musste.

Chlorid, $C_9H_{10}Cl_2$.

Diese Verbindung wurde zuerst als Nebenproduct bei der Darstellung des Alkohols erhalten, indem die petrolätherische Mutterlauge, aus der nach Möglichkeit durch wiederholte Krystallisation der Alkohol herausgeschafft worden war, eingedampft und der ölige Rückstand im Vacuum destillirt wurde. 25—26 g Oel lieferten unter einem Druck von 11 mm folgende Fractionen: I. 15 g vom Siedep. 118—123°; II. 3 g vom Siedep. 123—130°; III. 3 g vom Siedep. 130—140°; IV. 5 g vom Siedep. 140—143°.

Fraction I gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1110 g Sbst.: 0.2285 g CO_2 , 0.0488 g H_2O . — 0.1060 g Sbst.: 0.1578 g AgCl.

$C_9H_{10}Cl_2$. Ber. C 57.14, H 5.29, Cl 37.57.

Gef. » 56.14, » 4.89, » 36.83.

Die Analyse deutete darauf hin, dass in dieser Fraction im Wesentlichen eine Substanz vorlag, die aus dem Alkohol durch Abspaltung von einem Molekül Wasser entstanden, jedoch noch durch sauerstoffhaltige Beimengungen verunreinigt war. Im Einklang damit stand die Thatsache, dass Fraction III fast gänzlich, Fraction IV völlig zu einem festen Körper erstarrte, der sich als unverändertes Dichlorketon, $C_9H_{10}OCl_2$, erwies.

Da durch fractionirte Destillation eine genügende Trennung der verschiedenen Stoffe nicht zu erzielen war, wurde das Gemisch erneut mit Magnesium und Jodmethyl behandelt. Bei späteren Versuchen verfuhr man so, dass die ätherische Lösung, in der die Producte der ersten Einwirkung von Magnesium und Jodmethyl auf das ursprüngliche Keton enthalten waren, nach sorgfältiger Trocknung über geblühter Pottasche sofort noch einmal mit den gleichen Mengen beider Agentien behandelt wurde. Bei der Aufarbeitung erhielt man alsdann ein Rohproduct, das bereits fast einheitlich war, denn unter einem Druck von 12.5 mm ging beinahe die ganze Menge constant zwischen 115.8° und 116.8° über; Vor- und Nach-Lauf waren sehr gering.

Ein anderes Präparat siedete bei 120.2—122.7° unter 18 mm Druck. Unter gewöhnlichem Druck lag der Siedepunkt der reinen Substanz bei 236—238°.

Die Analysen erwiesen, dass dieses Product sauerstofffrei war.

0.1233 g Sbst.: 0.2585 g CO₂, 0.0604 g H₂O. — 0.1557 g Sbst.: 0.3255 g CO₂, 0.0710 g H₂O. — 0.1154 g Sbst.: 0.1739 g AgCl. — 0.2419 g Sbst.: 0.3654 g AgCl.

C₉H₁₀Cl₂. Ber. C 57.14, H 5.29, Cl 37.57.

Gef. » 57.19, 57.01, » 5.44, 5.07, » 37.27, 37.38.

Aus der Molekularefraction ergab sich, dass in dem Körper drei Doppelbindungen enthalten sind¹⁾.

Spec. Gew. bei 17°: $d_{17}^{17} = 1.1709$. Brechungsindex bei 17°: $n_D = 1.53804$.

Mol.-Refract. C₉H₁₀Cl₂ $\bar{3}$. Ber. 50.14. Gef. 50.46.

Das Chlorid verhält sich wie ein Benzolderivat, denn weder in ätherischer, noch in absolut alkoholischer, noch in eisessigsaurer Lösung vermag es Chlor- oder Brom-Wasserstoff anzulagern. Brom in trockenem Schwefelkohlenstoff wirkt auf die Substanz ein, jedoch unter deutlicher Entwicklung von Bromwasserstoff; das entstandene Product, das in langen Nadeln vom Schmp. 63—64° krystallisirt, enthält, der Analyse zufolge, nur ein Atom Brom. Es hat also offenbar Substitution, nicht Addition stattgefunden. Näher untersucht wurde die Verbindung einstweilen nicht.

Von Kaliumpermanganat wird das Chlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder nur sehr langsam angegriffen. 4 g Chlorid wurden in 30 g Aceton gelöst, allmählich mit 9 g fein gepulvertem Permanganat versetzt und mehrere Tage geschüttelt. Die Flüssigkeit war noch intensiv roth gefärbt, und mit Wasserdampf ging neben Aceton ein Oel über, das bei 237—240° destillirte und nichts anderes als unverändertes Chlorid war.

Von den vergeblichen Versuchen, das Chlorid in einen Aldehyd, oder ein Keton, oder ein Derivat dieser Substanzen umzuwandeln, seien folgende erwähnt:

Bei andauerndem, tagelangem Kochen mit Barytwasser verliert der Körper allmählich Chlor, doch konnte aus dem harzigen Reactionproduct nur unveränderte Substanz, keine flüchtige, sauerstoffhaltige Verbindung, abgeblasen werden. Aehnlich verlief der Versuch, als das Chlorid mit Wasser und Bleihydroxyd im Rohr auf 160—170° erhitzt

¹⁾ Zum Vergleich sollte die Molekularefraction eines der chlorhaltigen, cyclischen Ketone bestimmt werden. Am geeignetsten war die aus *o*-Kresol entstehende Verbindung, da sie in unterkühltem Zustande bei Zimmertemperatur genügend lange flüssig bleibt. Mol.-Refract. C₈H₈OCl₂. Ber. 46.21. Gef. 46.82.

Der erhaltene Werth beweist das Vorhandensein zweier doppelter Kohlenstoff- und einer doppelten Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung, wenn auch, vielleicht in Folge langer Aufbewahrung des Präparates, die Abweichung des gefundenen vom theoretischen Werthe etwas grösser als gewöhnlich ist.

wurde. Doch liessen sich in beiden Versuchen geringe Mengen des unten beschriebenen Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{16}$ isoliren.

Mit überschüssigem Silberacetat kann das Chlorid in eisessigsaurer Lösung einen Tag lang gekocht werden, ohne wesentlich angegriffen zu werden. Erhitzt man das Gemisch — 1 Mol.-Gew. Chlorid und 2 Mol.-Gew. Silberacetat — mit Eisessig im Rohr auf $130-140^{\circ}$, so wird allerdings Chlorsilber gebildet; nach fünfständigem Erhitzen wurde jedoch noch immer ein grosser Theil des Chlorids unverändert zurückgewonnen, und in den harzigen Nebenproducten liess sich keine Substanz von Aldehyd- oder Keton-Charakter auffinden.

Ebenso scheiterte der Versuch, aus dem Chlorid direct ein Phenylhydrazon zu gewinnen, denn reines Phenylhydrazin in absolut-ätherischer Lösung wirkte auch bei mehrtägigem Stehen nicht ein.

Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$.

Dieser Körper wurde in guter Ausbeute gewonnen, als 4 g Chlorid zweimal mit je 25 ccm Wasser je einen Tag lang im Rohr auf $170-180^{\circ}$ erhitzt worden waren. Das Reactionsproduct stellte eine braune, krystallinische Masse dar, aus der durch zweimaliges Umkrystallisiren aus viel Petroläther der reine, farblose Kohlenwasserstoff erhalten wurde.

Die Verbindung krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei $140-141^{\circ}$. In Petroläther und Methylalkohol ist sie auch in der Hitze schwer löslich, mässig in heissem Alkohol, Aether und Aceton, leicht in heissem Ligroin, Eisessig und Benzol. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Eisessig oder Aceton.

0.1617 g Sbst.: 0.5514 g CO_2 , 0.0996 g H_2O . — 0.1088 g Sbst.: 0.3711 g CO_2 , 0.0667 g H_2O .

$C_{18}H_{16}$. Ber. C 93.09, H 6.90.
Gef. » 93.01, 92.98, » 6.85, 6.81.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol:

0.0971 g Sbst. in 10 g Benzol: 0.215⁰ Depression. — 0.2994 g Sbst. in 10 g Benzol: 0.666⁰ Depression.

$C_{18}H_{16}$. Ber. Mol.-Gew. 232. Gef. Mol.-Gew. 221, 220.

Reduction des Chlorids $C_9H_{10}Cl_2$.

Zu einer kochenden Lösung von 8 g Chlorid in 160 g absolutem Alkohol wurden rasch 15 g Natrium, das in dünne Streifen geschnitten war, hinzugegeben. Nach etwa 10 Minuten war die Reaction unter Abscheidung von grossen Mengen Kochsalz vollendet. Das schwach gelblich gefärbte Reactionsgemisch wurde darauf vorsichtig mit Wasser versetzt, um etwa unangegriffenes Natrium zu zerstören, und dann mit

Wasserdampf behandelt. Das übergegangene, farblose Oel wurde in Aether aufgenommen, die Lösung zur Entfernung des Alkohols mehrfach mit Wasser durchgeschüttelt, dann über Chlorcalcium getrocknet und schliesslich eingedunstet. Es hinterblieben 4 g eines schwach gelblich gefärbten Oeles. Um die letzten Spuren chlorhaltiger Substanz zu zerstören, liess man das Oel 10 Minuten über metallischem Kalium sieden und destillirte es dann ab. Bis auf Spuren ging die gesammte Menge zwischen 156° und 168° über; bei der zweiten Destillation wurde die Hauptmenge bei 163 — 164° aufgefangen. Zur völligen Reinigung wurde nunmehr das farblose Oel einen Tag lang mit Permanganatlösung geschüttelt, wobei sich nur wenig Braunstein bildete, dann abermals mit Wasserdampf übergetrieben und schliesslich rectificirt. So wurde ein Präparat gewonnen, das fast vollständig bei 161.6 — 162.5° unter 760 mm Druck übergang, während nur geringe Mengen bis 163° nachfolgten.

Das, wie erwähnt, gleichzeitig nach Anis und Fenchel riechende Oel lieferte bei der Verbrennung und der Bestimmung der Molekularrefraction Werthe, die das Vorliegen eines Kohlenwasserstoffs C_9H_{12} mit drei Doppelbindungen erwiesen.

0.0788 g Sbst.: 0.2584 g CO_2 , 0.0706 g H_2O . — 0.1848 g Sbst.: 0.6104 g CO_2 , 0.1692 g H_2O . — 0.1141 g Sbst.: 0.3755 g CO_2 , 0.1017 g H_2O .

C_9H_{12} . Ber. C 90.00, H 10.00.

Gef. » 89.43, 90.10, 89.74, » 9.95, 10.17, 9.90.

Spec. Gewicht bei 18.5° : $d_{18.5}^{18.5} = 0.8620$. Brechungsindex bei 18.5° : $n_D = 1.49460$.

Mol.-Refract. $C_9H_{12} \sqrt[3]{3}$. Ber. 40.24. Gef. 40.60.

Zwecks Entscheidung, ob der Körper vielleicht Mesitylen sei, wurde eine Probe in ein gut gekühltes Gemisch von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser schied sich ein bräunlich-gelbes Oel ab, das nicht ohne weiteres zum Erstarren gebracht werden konnte. Bei einem in gleicher Weise mit Mesitylen vom Sdp. 163° ausgeführten Versuch entstand dagegen sofort das feste Trinitroderivat, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmp. 230 — 232° zeigte.

Um auf *p*-Methyläthylbenzol zu prüfen, stellte man zunächst ein Vergleichspräparat aus *p*-Bromtoluol und Bromäthyl nach der Fittig'schen Methode dar. Dieses siedete constant bei 161 — 163° . 1 ccm dieses Präparates wurde nach der Vorschrift von Jannasch und Dieckmann (a. a. O.) in 10 ccm gekühlte, rauchende Salpetersäure eingetragen und die Lösung kurze Zeit stehen gelassen. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein Oel ab, das über Nacht im Exsicc-

tor getrocknet wurde und dann beim Abkühlen und Reiben zum Theil erstarrte. Durch Waschen mit Petroläther und Filtriren wurde die feste Masse von dem anhaftenden Oel getrennt und darauf aus Petroläther umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Dinitroderivates lag übereinstimmend mit den Angaben von Jannasch und Dieckmann bei 51—52°.

Unser Kohlenwasserstoff lieferte bei der in gleicher Weise ausgeführten Nitrirung ein Oel, aus dem sich beim Stehen im Exsiccator freiwillig schöne, lange Prismen ausschieden. Aus Petroläther krystallisirte das Product in gut ausgebildeten Rhomben, die für sich und mit dem Vergleichspräparat gemischt gleichfalls constant bei 51—52° schmolzen.

0.1255 g Sbst.: 14.6 ccm N (17°, 751 mm).

$C_9H_{10}O_4N_2$. Ber. N 13.35. Gef. N 13.34.

Zum weiteren Beweis der Identität beider Kohlenwasserstoffe wurden die öligen Antheile ihrer Nitrirungsproducte getrennt einen Tag lang mit dem gleichen Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure auf dem Wasserbade digerirt. Beim Erkalten schieden sich in beiden Fällen feste, weisse Massen aus, die nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltrirt und zweimal aus Methylalkohol umkrystallisirt wurden. Beide Präparate schmolzen für sich und mit einander gemischt bei 94°, stellten also das Trinitro-*p*-methyläthylbenzol dar, dessen Schmelzpunkt Jannasch und Dieckmann bei 92° fanden.

Die Identität unseres Kohlenwasserstoffs mit *p*-Methyläthylbenzol ist damit zur Genüge erwiesen.



Diesen Körper haben wir dargestellt, um an einer leicht zugänglichen Substanz das chemische Verhalten alkylirter Benzalchloride kennen zu lernen und mit dem des oben beschriebenen Chlorids vergleichen zu können.

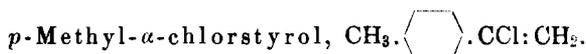
5 g *p*-Tolylaldehyd wurden in 30 ccm Petroläther gelöst und in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kolben nach und nach mit fein gepulvertem Phosphorpentachlorid versetzt, bis dieses sich nicht mehr auflöste. Darauf wurde unter gewöhnlichem Druck der Petroläther, im Vacuum das Oxychlorid abdestillirt, und schliesslich ging bei 105° unter 18 mm Druck das *p*-Methylbenzalchlorid über. Der Körper erstarrte in der Vorlage rasch krystallinisch, wurde zur Zerstörung von etwa noch anhaftendem Oxychlorid mit wenig Wasser gewaschen und zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Das Chlorid bildet lange, breite Nadeln, riecht schwach aromatisch und schmilzt bei 48—49°. Es ist in Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich, mässig in Ligroin, Methyl- und Aethyl-Alkohol, schwerer in Petroläther.

0.1579 g Sbst.: 0.2557 g AgCl. — 0.1112 g Sbst.: 0.1816 g AgCl.

$C_8H_8Cl_2$. Ber. Cl 40.58. Gef. Cl 40.05, 40.40.

Durch Wasser wird dieses Chlorid bei höherer Temperatur im Gegensatz zu unserem Chlorid glatt in den Aldehyd zurückverwandelt, denn als 5 g des Körpers 6 Stunden mit 30 ccm Wasser auf 170—180° erhitzt worden waren, hatte sich ein bräunliches Oel gebildet, das bei 206° farblos übergang nur Spuren von Chlor enthielt, mit Phenylhydrazin sofort ein festes Hydrazon lieferte und beim Stehen an der Luft allmählich Krystalle von *p*-Toluylsäure abschied. Das Hydrazon schmilzt, frisch umkrystallisirt, nach unseren Beobachtungen bei 116°—117°, verändert sich aber rasch beim Aufbewahren. Darauf ist es wohl zurückzuführen, dass Hanzlik und Bianchi¹⁾ den Schmelzpunkt etwas tiefer, nämlich bei 108°, fanden.



Auf eine Lösung von *p*-Methylacetophenon in Petroläther wirkt Phosphorpentachlorid nur sehr träge ein. Aequimolekulare Mengen beider Körper wurden daher ohne Verdünnungsmittel gelinde mit einander erwärmt, und das Reaktionsgemisch, nachdem alles Pentachlorid verschwunden war, im Vacuum destillirt. Unter 13 mm Druck ging die Hauptmenge in zwei Fractionen bei 96—97.5° (I) und bei 97.5°—105° (II) über.

0.2013 g Sbst. I: 0.1913 g AgCl. — 0.1124 g Sbst. II: 0.1126 g AgCl.

C_9H_8Cl . Ber. Cl 23.28. Gef. Cl 23.52, 24.78.

Der Analyse zufolge stellte Fraction I reines *p*-Methyl- α -chlorstyrol dar, während in der höher siedenden vermuthlich noch etwas von dem ursprünglich gebildeten Dichlorid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$, enthalten war.

Da sich das Dichlorid offenbar bei der Destillation im Vacuum zum grössten Theil zersetzt hatte, wurde versucht, es ohne Anwendung höherer Temperatur darzustellen. Zu diesem Zweck wurde im Laufe von zwei Tagen in *p*-Methylacetophenon die berechnete Menge Phosphorpentachlorid eingetragen, das Oel dann mit Eisstückchen versetzt, in Aether aufgenommen und diese Lösung zwei Tage mit Wasser in Scheidetrichter stehen gelassen. Nach dem Trocknen durch

¹⁾ Diese Berichte 32, 1286 [1899].

