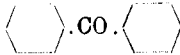
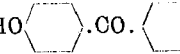


Lösungs- mittel g	Substanz g	Beobachtete Er- niedrigung	Mol 100 Sub- stanz auf 1 Gramm- Mol. Lö- sungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theor. Mol.-Gew. in pCt.
OH					
4-Nitro-2'-oxy-benzophenon,  = 243.					
15.0	0.3447	0.647	1.21	245	+ 0.9
15.0	0.6701	1.221	2.35	252	+ 3.9
15.0	1.0248	1.847	3.60	255	+ 5.1

4-Nitro-4'-oxy-benzophenon, HO  = 243.					
15.2	0.2477	0.441	0.86	255	+ 4.9
20.2	0.6568	0.769	1.71	292	+ 20.0

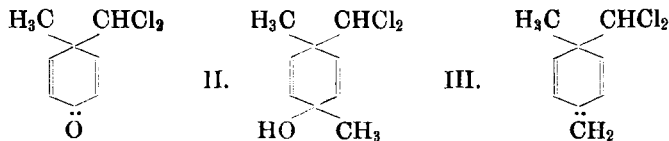
Herrn Dr. K. Müller sage ich für seine Mitarbeit besten Dank.
Greifswald, Chemisches Institut.

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

[4. Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. November 1903.)

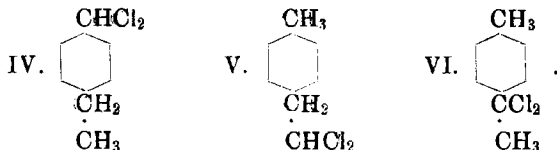
In unserer letzten Mittheilung ¹⁾ berichteten wir über die Umwandlung des Ketons I in den Alkohol II und dessen weitere Schicksale.



Dieser Alkohol erwies sich nämlich als eine wenig beständige Verbindung, die leicht unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in ein Chlorid von der empirischen Formel $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ übergeht. Die Eigenschaften des Chlorids liessen vermuthen, dass es ein echtes Benzolderivat sei, dass also bei seiner Entstehung aus dem Alkohol nicht nur Wasser abgespalten, sondern gleichzeitig eine molekulare Umlagerung der vermuthlich primär entstandenen Methylenverbindung III eingetreten sei. Darnach kamen für den Körper, der sich glatt

¹⁾ Diese Berichte 36, 1861 [1903].

zu *p*-Methyläthylbenzol reduciren liess, folgende drei Formeln in Betracht:



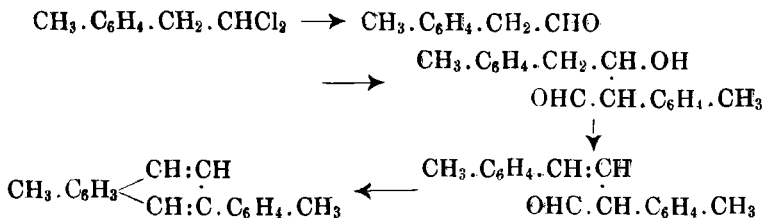
Von ihnen konnte die dritte (Formel VI) bereits früher abgeschlossen werden, da sich die synthetisch dargestellte Verbindung von dieser Formel schon durch ihre geringe Beständigkeit von unserem recht widerstandsfähigen Chlorid unterschied.

Zur Entscheidung zwischen den beiden übrig bleibenden Formeln (IV und V) haben wir das Chlorid mit Chromsäureanhydrid und Eisessig gemässigt oxydirt. Uebte das Chlor in der Seitenkette auf den Verlauf der Oxydation keinen Einfluss aus, so war nach der bekannten Regel, dass von verschiedenen unverzweigten Seitenketten die längere zuerst oxydirt zu werden pflegt, aus einer Verbindung von der Formel IV die 1¹.1¹-Dichlor-*p*-toluylsäure, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$; aus V aber die *p*-Toluylsäure selbst zu erwarten. Wir erhielten jedoch bei unseren Versuchen regelmässig, meist in recht guter Ausbeute, eine chlorhaltige Säure mit 9 Kohlenstoffatomen, der nur wenig einer chlorfreien Säure beigemischt war. Diese Substanz konnte nicht gut etwas anderes als die 1².1²-Dichlor-*p*-äthylbenzoësäure, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, sein und liess sich in der That zu *p*-Aethylbenzoësäure reduciren, die durch directen Vergleich mit einem synthetisch aus *p*-Aethylbenzaldehyd dargestellten Präparat identificirt wurde. Die Chloratome in der Seitenkette scheinen somit auf die benachbarte CH_2 -Gruppe bei der Oxydation eine ähnliche schützende Wirkung auszuüben, wie dies von den Orthosubstituenten des Kerns seit langem bekannt ist. Bei der Oxydation des Chlorids, das somit der Formel V entspricht, wird daher ganz überwiegend die chlorirte Aethylbenzoësäure, und nur in geringem Betrage *p*-Toluylsäure gebildet.

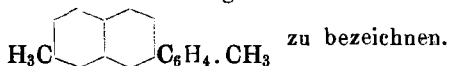
Mit der aus dem Verlauf der Oxydation sich ergebenden Constitution des Chlorids sind seine Eigenschaften in gutem Einklang; namentlich erscheint jetzt sein Verhalten gegen Wasser bei hoher Temperatur verständlich. Wie früher (a. a. O.) angegeben, entsteht hierbei nicht der zu erwartende Aldehyd, also der *p*-Methylphenylacetaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, sondern statt seiner ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{18}\text{H}_{16}$, der sich aus zwei Molekülen des Aldehyds unter Austritt von zwei Molekülen Wasser gebildet hat. Durch diese Umwandlung erweist sich der intermediär entstandene Aldehyd als das echte Homologe des Phenylacetaldehyds, denn dieser Körper geht nach den ein-

gehenden Untersuchungen von Zincke¹⁾ beim Erhitzen mit mässig concentrirter Schwefelsäure in den entsprechenden Kohlenwasserstoff C₁₆H₁₂ über, der als β-Phenylnaphtalin erkannt wurde.

Nach dem ersten der von Zincke für diese Reaction aufgestellten Schemata kann die Bildung unseres Kohlenwasserstoffs C₁₈H₁₆ nunmehr durch folgende Reihe von Formeln veranschaulicht werden:



Die Verbindung ist darnach als β₂,β₃-Methyl-p-tolylnaphtalin,



Auch auf synthetischem Wege konnte die oben abgeleitete Constitutionsformel des Chlorids bewiesen werden. Von einem Aufbau des Chlorids selbst haben wir allerdings abgesehen, da die Darstellung grösserer Mengen des hierfür nöthigen *p*-Methylphenylacetaldehyds sehr viel Zeit und Mühe erfordert haben würde, und überdies, nach Versuchen mit Phenylacetaldehyd zu schliessen, die Umwandlung des Aldehyds in das zugehörige Chlorid voraussichtlich wenig glatt verlaufen sein würde. Wir haben uns daher begnügt, einmal den aus dem Chlorid entstehenden Kohlenwasserstoff synthetisch darzustellen, sowie zweitens das Chlorid in das gleichfalls auch auf anderem Wege gewonnene *p*-Methyl-β-chlorstyrol, CH₃·C₆H₄·CH:CHCl, überzuführen und damit indirect auch die Structur des Chlorids festzustellen.

Im ersten Falle verfahren wir ähnlich wie Erlenmeyer und Lipp²⁾ bei der künstlichen Darstellung des Phenylacetaldehyds. Die bekannte *p*-Methylzimmtsäure wurde in *p*-Methylphenyl-Chlor- bezw. Brommilchsäure, CH₃·C₆H₄·CH(OH)·CHX·COOH, verwandelt und diese dann auf *p*-Methylphenylacetaldehyd verarbeitet. Von diesem Aldehyd entstanden jedoch stets nur geringe Mengen; das Hauptproduct der Reaction bildete regelmässig das *p*-Methyl-β-chlor(brom)-styrol, CH₃·C₆H₄·CH:CHCl(Br). Beim Erhitzen dieser Styrolerivate mit Wasser auf höhere Temperatur wurde der Kohlenwasserstoff C₁₈H₁₆ zwar auch nur in geringer Ausbeute erhalten, doch konnte seine

¹⁾ Ann. d. Chem. 216, 286 [1883]; 226, 23 [1884]; 240, 137 [1887]. — Vergl. auch Möhlau und Berger, diese Berichte 26, 1196 [1893].

²⁾ Ann. d. Chem. 219, 180, 185 [1883].

Identität mit dem aus dem Chlorid gewonnenen Präparat unzweifelhaft festgestellt werden.

Andererseits konnten wir aus unserem Chlorid durch Digeriren mit alkoholischem Alkali dasselbe Methylchlorstyrol wie aus der *p*-Methylphenylchlormilchsäure gewinnen.

Durch die vorstehend skizzirten Versuche ist die Constitution des Chlorids $C_9H_{10}Cl_2$ in unanfechtbarer Weise bewiesen ¹⁾. Um seine Bildung aus dem hydroaromatischen Alkohol völlig aufzuklären, müsste man nur noch ermitteln, ob in der vermuthlich als Zwischenproduct auftretenden Methylenverbindung III die Gruppe $.CHCl_2$ an das Methylen wandert, oder ob dies ein Wasserstoffatom des Methyls thut und an seine Stelle dann das chlorhaltige Radical tritt. Im vorliegenden Falle ist diese Feststellung unmöglich, da die verschiedenen Arten der Umlagerung zu demselben Endproduct führen. Eine Entscheidung wird aber bei den homologen Verbindungen möglich sein, deren Studium wir aus diesem und anderen Gründen in Angriff genommen haben.

Neben den zur Aufklärung der Constitution des Chlorids unternommenen Versuchen haben wir uns weiter bemüht, das ursprüngliche chlorhaltige Keton auf Umwegen zu dem zugehörigen Kohlenwasserstoff, dem durch Harries ²⁾ kürzlich bekannt gewordenen 1.1-Dime-

thyl-cyclohexadien-(2.5), $\begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{Cyclohexadienring} \\ / \quad \diagdown \\ H_2 \end{array}$, zu reduciren, haben aber unter den

bisher eingehaltenen Bedingungen statt seiner *o*-Xylol erhalten. Der Verlauf der Reaction erinnert in diesem Falle an das Verhalten der Chinole, da jedoch die einzelnen Phasen dieser Umwandlung noch nicht genügend studirt worden sind, soll über diese Versuche erst später berichtet werden.

12.12-Dichlor-*p*-äthylbenzoësäure, $CO_2H \cdot \langle \quad \rangle \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$.

6.8 g des Chlorids $C_9H_{10}Cl_2$ wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und unter gelindem Erwärmen allmählich mit einer Lösung von 11 g Chromtrioxyd in 50 g wenig verdünnter Essigsäure versetzt. Mit

¹⁾ Da von Defren (diese Berichte 28, 2651 [1895]) ein Dichlor-*p*-methyläthylbenzol beschrieben worden ist, das nur wenig höher als unser Chlorid siedet (240—243° statt 236—238°) stellten wir diesen Körper zum Vergleich dar und überzeugten uns, dass die Defren'sche Verbindung entsprechend ihrer Darstellungsweise ein im Kern chlorirtes Isomeres ist.

²⁾ Ann. d. Chem. 328, 96, 109 [1903].

dem Hinzufügen neuer Mengen der Chromsäurelösung wurde stets bis zum Wiederauftreten der rein grünen Färbung gewartet. Bei gewöhnlicher Temperatur verlief die Oxydation sehr langsam; erwärmte man andererseits zu stark, oder liess die Chromsäure zu rasch zufließen, so trat unter plötzlichem Aufschäumen totale Verbrennung ein.

Beim Eingiessen in Wasser schied sich das Reactionsproduct, ein Gemisch von Säure und indifferenten Stoffen, in weissen Flocken aus. Man nahm das Ganze in Aether auf, schüttelte den Auszug mit Soda-lösung durch und fällte aus der alkalischen Flüssigkeit die Säure mit Schwefelsäure. Die so erhaltene, rein weisse Substanz schmolz bei 167—183° und erwies sich bei der Analyse als eine Säure $C_9H_8O_2Cl_2$, der etwa 3 pCt. einer chlorfreien Säure beigemischt waren. (Gef. C 51.51, H 3.87, Cl 31.33.)

Durch Umkrystallisiren aus sehr viel heissem Wasser oder aus Benzol liess sich das Gemisch nicht trennen. Dagegen konnte durch mehrfaches Auskochen mit Ligroin die chlorfreie Säure ausgezogen werden, und aus Benzol schied sich dann die reine 1²,1²-Dichlor-*p*-äthylbenzoësäure aus.

Feine, weisse Nadelchen; Schmp. 179—181° unter vorhergehendem Erweichen. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und heissem Benzol; mässig in heissem Ligroin, schwer in heissem Wasser.

0.0958 g Sbst.: 0.1723 g CO₂, 0.0305 g H₂O. — 0.0881 g Sbst.: 0.1136 g AgCl.

$C_9H_8O_2Cl_2$. Ber. C 49.32, H 3.65, Cl 32.43.
Gef. » 49.04, » 3.56, » 31.88.

Der von sauren Producten befreite ätherische Auszug enthielt erhebliche Mengen unangegriffenen Dichlorids. Bei späteren Oxydationen wurde daher doppelt bis dreifach soviel Chromsäureanhydrid angewandt, aber trotzdem blieb auch dann etwas Chlorid unverändert, während ein anderer Theil zerstört wurde.

Zur Reduction wurden 2 g Säure in 150 ccm siedendem, absolutem Alkohol gelöst und allmählich mit 10 g Natrium versetzt. Nach 5 Minuten war die Operation beendet. Man fügte vorsichtig Wasser zur Flüssigkeit, säuerte mit Schwefelsäure an und extrahirte mit Aether. Nach dem Absieden des Aethers hinterblieb eine chlorfreie Säure, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol scharf und constant bei 112° schmolz. Schmelzpunkt (nach Aschenbrandt¹⁾ 112—113°), Krystallform (Blättchen) und Zusammensetzung erwiesen die Substanz als *p*-Aethylbenzoësäure.

¹⁾ Ann. d. Chem. 216, 218 [1883].

0.0501 g Sbst.: 0.1324 g CO₂, 0.0293 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 72.00, H 6.67.

Gef. » 72.07, » 6.54.

Um die Identität ganz sicher festzustellen, haben wir ein Vergleichspräparat aus dem zugehörigen Aldehyd dargestellt, der vor kurzem von Fournier¹⁾ zum ersten Male beschrieben worden ist. Da der von diesem Forscher eingeschlagene Weg sehr langwierig ist, versuchten wir den Aldehyd direct nach der bekannten Gattermann'schen Methode aus Aethylbenzol zu gewinnen, obwohl nach Fournier's Angabe das Verfahren in diesem Falle nicht zum Ziele führt. Insofern es sich um die Gewinnung reinen *p*-Aethylbenzaldehyds handelt, haben wir, wie übrigens schon früher auch Gattermann²⁾, die gleiche Erfahrung gemacht, denn es entstanden zwar aus 22 g Aethylbenzol 15 g eines Productes von Aldehydcharakter, doch siedete dieses innerhalb eines grossen Intervalls, und wir bemühten uns vergeblich, daraus nennenswerthe Mengen des bei 220—222° siedenden Aldehyds oder seines bei 199° schmelzenden Semicarbazons zu isoliren. Für unsere Zwecke erwies sich jedoch das Präparat als brauchbar, denn durch vorsichtige Oxydation mit unzureichenden Mengen einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat gelang es, aus dem Gemisch *p*-Aethylbenzoësäure zu erhalten, die wie das frühere Präparat in Blättchen krystallisirte und sowohl für sich wie mit ihm gemischt bei 112° schmolz.

Um zu prüfen, ob allgemein, wie im vorliegenden Falle, die chlorfreie Seitenkette vor der chlorhaltigen oxydirt wird, haben wir auch das kürzlich von uns³⁾ dargestellte *p*-Methylbenzalchlorid, CH₃.C₆H₄.CHCl₂, in gleicher Weise der Oxydation unterworfen. Schon der äussere Verlauf der Reaction liess jedoch erkennen, dass sie sich in anderer Weise abspielte, denn bereits in der Kälte wurde die zur Oxydation einer Methylgruppe erforderliche Menge Chromsäureanhydrid sehr rasch verbraucht. Als man darauf die Oxydation unterbrach, war ein grosser Theil des Chlorids noch unverändert. Daneben wurde ein saures Product erhalten, das nur Spuren von Chlor enthielt und fast gänzlich aus Terephtalsäure bestand, die an ihren charakteristischen Eigenschaften leicht zu erkennen war und überdies in den Dimethylester vom Schmp. 140° übergeführt wurde.

Die Oxydation hatte sich also in diesem Falle gleichmässig auf beide Seitenketten erstreckt.

¹⁾ Compt. rend. 136, 557 [1903].

²⁾ Privatmittheilung.

³⁾ Diese Berichte 36, 1875 [1903].

p-Methyl- β -chlor-styrol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CHCl}$.

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung dieses Körpers, die *p*-Methylzimmtsäure, wurde nach den Angaben von Hanzlick und Bianchi¹⁾ aus *p*-Toluylaldehyd mit Hilfe der Perkin'schen Synthese in guter Ausbeute gewonnen.

Für die Ueberführung dieser Substanz in das gechlorte Methylstyrol ist es nicht erforderlich, die als Zwischenproduct entstehende *p*-Methylphenylchlormilchsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, zu isoliren, sondern man kann in folgender Weise verfahren:

Eine eiskalte Lösung von 34 g krystallisirter Soda in 300 ccm Wasser wird mit Chlor gesättigt und dann allmählich zu einer auf 4° abgekühlten Lösung von 20 g *p*-Methylzimmtsäure und 35 g krystallisirter Soda in $\frac{1}{2}$ L Wasser gefügt. Nach kurzem Stehen beseitigt man das überschüssige Chlor durch schweflige Säure und tröpfelt nunmehr nach und nach die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure ein, während man die Flüssigkeit gleichzeitig eindampft und mit Wasserdampf behandelt. Hierbei geht ein farbloses Oel über, das stark nach Citronen riecht und im wesentlichen aus *p*-Methyl- β -chlorstyrol besteht. Irgendwie nennenswerthe Mengen von *p*-Methylphenylacetaldehyd sind dem Destillat nicht beigemischt, wenn auch, namentlich zu Beginn des Eindampfens, sich der fliederartige Geruch dieses Aldehyds deutlich bemerkbar macht.

Unter 760 mm Druck siedet das Styrolderivat bei 222–224°, unter 38–41 mm bei 128–134°, und erstarrt dabei in der Vorlage zu einer farblosen Krystallmasse. Aus Methylalkohol krystallisirt der Körper in feinen, spitzen, weissen Nadelchen, die constant bei 36–37° schmelzen. In Alkohol und Eisessig ist er leicht löslich, mässig in Methylalkohol und kaltem Benzol.

0.0852 g Sbst.: 0.0804 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}$. Ber. Cl 23.28. Gef. Cl 23.34.

Das

p-Methyl- β -bromstyrol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CHBr}$,

wird in ganz analoger Weise gewonnen; die Lösung von 34 g krystallisirter Soda wird in diesem Falle mit 7.1 ccm Brom versetzt. Die Ausbeuten sind befriedigend, denn man erhält ohne Schwierigkeit aus 20 g *p*-Methylzimmtsäure etwa 10 g der reinen Verbindung.

Lange, spießige Prismen aus Methylalkohol. Schmp. 46.5–47.5°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denen des Chlorderivats.

0.1135 g Sbst.: 0.1075 g AgBr.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}$. Ber. Br 40.61. Gef. Br 40.31.

Während, wie früher²⁾ mitgetheilt wurde, das *p*-Methyl- α -chlorstyrol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CCl} : \text{CH}_2$, beim Erlützen mit Wasser im Rohr auf

¹⁾ Diese Berichte 32, 1289 [1899].

²⁾ Diese Berichte 36, 1876 [1903].

170—180° in *p*-Methylacetophenon verwandelt wird, liefern die isomere β -Verbindung und ebenso das analoge Bromderivat unter den gleichen Bedingungen den früher beschriebenen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$, d. h. das β_2, β_3 -Methyl-*p*-tolylnaphtalin.

Je 2 g Chlor(brom)methylstyrol wurden zu diesem Zweck mit 30 ccm Wasser 3 Stunden auf die angegebene Temperatur erhitzt. In beiden Fällen entstand ein fester Körper vom Schmp. 140—141°, der die Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse des früher aus dem Chlorid $C_9H_{10}Cl_2$ erhaltenen Kohlenwasserstoffs besass und auch mit ihm gemischt bei der gleichen Temperatur schmolz.

Ausserdem wurde der Körper analysirt.

0.0701 g Sbst.: 0.2395 g CO_2 , 0.0426 g H_2O .

$C_{18}H_{16}$. Ber. C 93.09, H 6.90.

Gef. » 93.17, » 6.80.

Das oben beschriebene *p*-Methyl- β -chlor-styrol konnte auch aus dem Chlorid $C_9H_{10}Cl_2$ in folgender Weise erhalten werden:

In eine kochende Lösung von 9 g Chlorid in 50 ccm Alkohol liess man allmählich alkoholisches Kali, dargestellt aus 6 g Aetzkali und 50 ccm Alkohol, eintropfen. Es fand sofort eine starke Abscheidung von Chlorkalium statt. Nach $\frac{3}{4}$ -stündigem Sieden wurde Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und der erhaltene Auszug längere Zeit mit Bisulfitlösung unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Mit Wasserdämpfen ging alsdann eine geringe Menge eines Aldehyds über, der durch Soda aus der Bisulfitverbindung frei gemacht worden war. Es war ein farbloses Oel, das stark nach Flieder roch und vermuthlich den *p*-Methylphenylacetaldehyd darstellte.

Der vom Aldehyd befreite ätherische Auszug hinterliess beim Eindunsten eine niedrig schmelzende, bräunliche Krystallmasse, die durch abermalige Behandlung mit Wasserdampf gereinigt wurde. Im Destillat schied sich eine reichliche Menge farbloser Krystalle ab, die zuerst bei 35°, nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol aber scharf und constant bei 36—37° schmolzen und auch in allen übrigen Eigenschaften mit dem aus *p*-Methylphenylchlormilchsäure gewonnenen *p*-Methyl- β -chlorstyrol übereinstimmten.

Versuche mit β -Phenylacetaldehyd¹⁾.

Zum Schluss seien einige Versuche erwähnt, die über Bildung und Umwandlungen des Phenylacetaldehyds angestellt wurden und

¹⁾ Das Material für diese Versuche wurde uns von der Firma Schimmel & Co. zur Verfügung gestellt, wofür wir verbindlichst danken.

zur Controlle und Bestätigung der vorstehend mitgetheilten Untersuchungen dienen sollten.

Verarbeitet man Phenylchlormilchsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot CO_2H$, nach den verschiedenen bekannten Verfahren auf Phenylacetaldehyd, so entstehen, im Einklang mit den Angaben früherer Autoren, die analogen Producte, wie wir sie aus der homologen Säure erhalten haben, jedoch in wesentlich anderem Mengenverhältniss. Das Hauptproduct bildet der Aldehyd; die Menge des chlorirten Styrols — 1²-Chlorstyrol, $C_6H_5 \cdot CH:CHCl$ — tritt zurück; ein Theil beider Verbindungen wird schon während der Reaction in β -Phenylnaphtalin, $C_{16}H_{12}$, verwandelt.

Zur Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffes aus fertig gebildetem Phenylacetaldehyd haben Zincke und Breuer¹⁾ den Aldehyd kurze Zeit mit Schwefelsäure von bestimmter Stärke gekocht. Gleichfalls in guter Ausbeute entsteht nach unseren Versuchen die Substanz, wenn man 1 Theil Aldehyd, 2 Theile Salzsäure und 30 Theile Wasser 3 Stunden im Rohr auf 170—180° erhitzt und das Reactionsproduct mit Wasserdampf übertreibt. Man erhält auf diese Weise den Körper sofort rein in farblosen Blättchen vom Schmp. 101—102°.

In gleicher Weise lässt sich das β -Chlorstyrol in β -Phenylnaphtalin überführen.

Die Umwandlung des Phenylacetaldehyds in das zugehörige Dichlorid, das 1².1²-Dichloräthylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$, ist bereits von Forrer²⁾ ausgeführt worden. Er beschreibt die Verbindung als »eine schwere, stechend und etwas nach Terpentinöl riechende, farblose, Flüssigkeit, die aber selbst in verschlossenen Gefässen nach kurzer Zeit unter beständiger Chlorwasserstoffentwicklung dickflüssig wird«. Bei der Destillation soll sie sich vollständig zersetzen.

Angesichts der grossen Beständigkeit des homologen, in Parastellung methylirten Chlorids sind diese Angaben befremdend, und wir haben daher den Versuch wiederholt.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylacetaldehyd ist sehr heftig, sodass man den Aldehyd zweckmässig mit Petroläther verdünnt. Als wir versuchten, das Lösungsmittel und das gebildete Oxychlorid im Vacuum abzudestilliren, verharzte regelmässig fast das ganze Reactionsproduct; nebenbei fand sich trotz Anwendung von überschüssigem Pentachlorid ein Theil des Aldehyds unverändert vor. Es wurde daher bei den späteren Versuchen die petrolätherische Lösung des Reactionsgemisches mehrmals mit Eiswasser durchgeschüttelt und dann sofort nach dem Vorgange von Forrer mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt und der

¹⁾ Ann. d. Chem. 226, 24 [1884]. ²⁾ Diese Berichte 17, 982 [1884]

Auszug nach Behandlung mit Bisulfit und sorgfältigem Trocknen eingedunstet. Es hinterblieb ein schwach gelbliches Oel, das unter 25 mm Druck bei 110—119° siedete und das spezifische Gewicht 1.153 bei 18° besass. Unter gewöhnlichem Druck — 760 mm — ging die Substanz ohne nachweisbare Abspaltung von Salzsäure zwischen 210° und 220° über.

0.1072 g Sbst.: 0.1722 g AgCl.

$C_9H_8Cl_2$. Ber. Cl 40.58. Gef. Cl 39.72.

Wenn auch der kleine Fehlbetrag im Chlorgehalt und der nicht ganz scharfe Siedepunkt dafür sprechen, dass das Präparat nicht absolut rein war, so ist das Chlorid doch jedenfalls in reinem Zustande wie sein Homologes eine ganz beständige Verbindung; eine freiwillige Zersetzung beim Aufbewahren haben wir nicht beobachtet. Das Forrer'sche Präparat wird daher wohl in Folge einer Verunreinigung so wenig haltbar und so zersetzlich gewesen sein.

Um kleine Quantitäten des β -Phenylacetaldehyds nachweisen zu können, haben wir schliesslich sein Semicarbazon durch Vermischen berechneter Mengen von Aldehyd, Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in wässrig-alkoholischer Lösung dargestellt. Die Substanz schied sich erst ölig aus, erstarrte aber bald zu einer krystallinischen Masse und schmolz nach dreimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol constant bei 153°.

0.1028 g Sbst.: 21.6 ccm N (23°, 762 mm).

$C_9H_{11}ON_3$. Ber. N 23.72. Gef. N 23.75.

Kleine, derbe, farblose Prismen. Leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, mässig in Aether, Chloroform und Ligroïn.

Greifswald, Chemisches Institut.

658. F. Zerban: Notiz zur Mittheilung über radioactives Thor¹⁾

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. November 1903.)

Vor kurzem hat G. F. Barker²⁾ mitgetheilt, dass er aus uranfreien Monazitsanden von Brasilien und von Nord-Carolina radioactives Thor abgeschieden habe. Ich habe mich dadurch veranlasst gesehen, die Untersuchungen von K. A. Hofmann und F. Zerban³⁾

¹⁾ Diese Berichte 36, 3093 [1903].

²⁾ Amer. Journ. Science [4] 16, 161—168 [1903].

³⁾ l. c.