

Das β -Acetyl-benzfuroinoxim erhält man in Form einer teigförmigen Masse, die beim Aufstreichen auf eine Thonplatte langsam erstarrt. Aus heissem Benzol scheiden sich nadelförmige Krystalle aus, die bei 96° schmelzen und ebenfalls ein Monoacetylderivat sind.

0.1270 g Sbst.: 0.3012 g CO_2 , 0.0606 g H_2O . — 0.1210 g Sbst.: 6.2 ccm N (19° , 722 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 64.82, H 5.06, N 5.41.
Gef. » 64.68, » 5.30, » 5.58.

12. Carbanilido- α - und - β -Benzfuroin-oxim.

Die Darstellung dieser Verbindungen entspricht derjenigen der Carbanilidobenzoinoxime. Sie werden zuerst als syrupdicke Oele erhalten, deren Reinigung durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol versucht wurde.

Das α -Carbanilido-benzfuroinoxim konnte jedoch nicht in krystallisirter Form erhalten werden, sondern schied sich aus verdünntem Alkohol in öligen Tropfen ab, die beim Stehen zwar dickflüssig wurden, aber nicht erstarrten. Auch Krystallisationsversuche mit anderen Lösungsmitteln waren erfolglos.

Das β -Carbanilido-benzfuroinoxim scheidet sich aus verdünntem Alkohol in Krystallen ab, die bei 138° schmelzen.

0.0916 g Sbst.: 0.2269 g CO_2 , 0.0414 g H_2O . — 0.0888 g Sbst.: 6.8 ccm N (20° , 726 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 67.80, H 4.80, N 8.35.
Gef. » 67.48, » 5.02, » 8.39.

Zürich, Universitätslaboratorium, December 1904.

8. A. Kliegl: Ueber die Condensation von Benzaldehyd mit Toluol.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. December 1904.)

Die Aldehyde der Fettreihe verbinden sich bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure nach den Untersuchungen von Baeyer und seinen Schülern¹⁾ schon bei gewöhnlicher Temperatur mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, während Benzaldehyd unter diesen Umständen auf Benzol nicht einwirkt. Baeyer machte darauf die Beobachtung, dass der Eintritt der Nitrogruppe in den Benzaldehyd den Letzteren befähigt, sich unter gewissen Bedingungen mit Benzol zu ver-

¹⁾ Diese Berichte 5, 1094 [1872]; 6, 220 [1873]; 7, 1180 [1874].

einigen, und liess diesen Gegenstand von Tschacher eingehender studiren¹⁾. Gleichzeitig mit Tschacher hat Griepentrog²⁾ unter Döbner's Leitung gefunden, dass Chlorzink energischer auf das Gemisch von Benzaldehyd und Benzol wirkt, indem sich dabei Triphenylmethan bildet. Er erhielt auf diese Weise auch ein Condensationsproduct aus Benzaldehyd und Toluol, das er aber nicht zum Krystallisiren bringen konnte.

Da die Bildung von Triphenylmethanderivaten neuerdings wieder in den Vordergrund des Interesses getreten ist, veranlasste mich Hr. Geheimrath v. Baeyer, die alten Versuche über die Condensation mit Benzaldehyd einer Revision zu unterwerfen. Ich konnte dabei bestätigen, dass Benzaldehyd bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure sich auf keine Weise mit Benzol condensiren lässt, wohl aber Toluol, was offenbar der Beweglichkeit des *p*-Wasserstoffatoms im Toluol zuzuschreiben ist. Die Analyse des nach vieler Mühe krystallisirt erhaltenen Reactionsproductes stimmte mit der Formel $C_{21}H_{20}$ überein. Die Constitution des Kohlenwasserstoffs wurde sichergestellt durch die Reduction des Di-*p*-tolylphenylcarbinols, das synthetisch aus Benzoesäureester und *p*-Bromtoluol erhalten wurde.

Di-*p*-tolyl-phenyl-methan.

Man lässt 30 g Benzaldehyd, 60 g Toluol und 40 g conc. Schwefelsäure 3—4 Tage unter zeitweisem Schütteln, am besten auf der Schüttelmaschine, auf einander einwirken. Die Condensation erfolgt nur langsam und — wenigstens in der angegebenen Zeit — keineswegs quantitativ. Nun werden überschüssiges Toluol und unverbrauchter Benzaldehyd mit Wasserdampf abgetrieben; jedoch beachte man dabei, dass auch Di-*p*-tolylphenylmethan mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist. Der schmutziggelbe, fluorescirende Rückstand wird in Aether aufgenommen und nach dem Abdestilliren des Aethers mit überhitztem Wasserdampf behandelt, wobei man den das Rohproduct enthaltenden Kolben in ein Oelbad von ca. 150° bringt. Dabei geht der Kohlenwasserstoff langsam als schwach gelbliches Oel über, das nach dem Sättigen des Destillats mit Kochsalz in Aether gesammelt und nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers im Vacuum destillirt wird. Auf diese Weise erhält man den Kohlenwasserstoff als nahezu farblosen, verhältnissmässig leichtflüssigen Syrup, der auf das Impfen hin im Laufe von ein paar Tagen zu einem Krystallbrei erstarrt; dieser wird auf Thon abgepresst und aus Methylalkohol umkrystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte 19, 2463 [1886]; 21, 188 [1888]; 23, 1622 [1890].

²⁾ Diese Berichte 19, 1876 [1886]; Ann. d. Chem. 242, 329 [1887].

Für die Gewinnung von Impfkristallen ist es am zweckmässigsten, eine Kleinigkeit des möglichst gereinigten Kohlenwasserstoffs in Eisessig zu lösen und mit concentrirter Schwefelsäure wieder auszufällen; dabei scheidet er sich in Form von Oeltröpfchen ab, die bei ruhigem Stehen (manchmal schon über Nacht) zu Nadeln erstarren. Meine ersten Impfkristalle erhielt ich durch Zufall bei einem unvollkommenen Reagirglasversuch, die Condensation mit Chlorzink auszuführen.

Beim Umkrystallisiren wähle man die Concentration der Lösung so, dass sie bei ruhigem Stehen gut auf 45° abgekühlt werden kann, ohne dass eine Ausscheidung eintritt. Sodann impfe man, wobei man es aber möglichst vermeide, die Lösung zu erschüttern, und lasse hierauf, ohne die Krystallisation durch Schütteln oder Abkühlen befördern zu wollen, ganz langsam auskrystallisiren.

Der Kohlenwasserstoff ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Methylalkohol (und Alkohol), sehr leicht löslich. Schmp. 54—54.5°.

0.1679 g Sbst.: 0.5688 g CO₂, 0.1120 g H₂O.

C₂₁H₃₀. Ber. C 92.65, H 7.35.

Gef. » 92.39, » 7.41.

Di-*p*-tolyl-phenyl-carbinol.

Zu einer Lösung von Magnesium (2¹/₄ Atom) in *p*-Bromtoluol (2¹/₂ Mol.) und über Natrium getrockneten Aether lässt man Benzoësäuremethylester (1 Mol.) mit trockenem Aether verdünnt, hinzutropfen. Die Doppelverbindung scheidet sich in amorphem Zustande aus. Es wird mit Eiswasser und Essigsäure zersetzt und zur Entfernung des Aethers, des überschüssigen Bromtoluols und entstandener Nebenproducte Wasserdampf eingeleitet. Der Rückstand wird wieder in Aether aufgenommen und nach dem Waschen mit Sodalösung, Trocknen und Verdampfen des Aethers durch Reiben mit einem Glasstab, eventuell unter Zugabe von einigen Tropfen Ligoïn, zum Krystallisiren angeregt. Nach etlichen Stunden ist die Masse fest geworden und wird nun aus sehr wenig Ligoïn umkrystallisirt. Da die Verbindung auch in Ligoïn ziemlich leicht löslich ist — grösser noch ist ihre Löslichkeit in den übrigen üblichen organischen Lösungsmitteln —, empfiehlt es sich, zur Verhütung allzu grosser Verluste, die Lösung mit einer Kältemischung stark abzukühlen. Die durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigten, vollkommen farblosen Krystalle begannen bei 75° zu sintern und schmolzen zwischen 76.5° und 77.5°.

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt Ditolylphenylcarbinol in Eisessig eine gelbgrüne Färbung.

0.1517 g Sbst.: 0.4852 g CO₂, 0.0967 g H₂O.

C₂₁H₂₀O. Ber. C 87.50, H 6.94.

Gef. » 87.23, » 7.03.

Um das Carbinol zum Kohlenwasserstoff zu reduciren, habe ich es mit Eisessig und etwa 1 Theil Zinkstaub so lange erhitzt, bis die anfänglich verfärbte Lösung wieder farblos geworden war. Nach dem Filtriren wurde die Lösung mit Wasser ausgefällt, der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff in Aether aufgenommen und nach dem Waschen, Trocknen und Verdampfen des Aethers im Vacuum destillirt. Das Destillat krystallisirte beim Impfen mit den aus Benzaldehyd und Toluol gewonnenen Krystallen. Die Identität beider Kohlenwasserstoffe wurde nach der weiteren Reinigung durch eine Mischprobe nachgewiesen.

9. C. Harries: Zur Kenntniss der Kautschukarten. Ueber den Weber'schen Dinitro-kautschuk.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 14. December 1904.)

Vor zwei Jahren hat C. O. Weber in diesen Berichten¹⁾ über ein Product, welches aus Kautschukarten bei der Behandlung mit wohltrocknetem Untersalpetersäure-Gas entsteht, Mittheilung gemacht. Er schildert es als ein gelbes, in Essigester und Aceton spielend lösliches, zerreibliches Pulver, welches nach der Analyse genau die Zusammensetzung C₁₀H₁₆(NO₂)₂ zeigt, also durch Anlagerung der Elemente der Untersalpetersäure an das Theilmolekül C₁₀H₁₆ des Kautschuks entstanden ist. Später hat Weber²⁾ dann die Verwendung dieses Nitrosats zur quantitativen Bestimmung des Kautschuks selbst empfohlen. Da die Methode von manchen Chemikern angenommen zu sein scheint, ist es an der Zeit, darauf aufmerksam zu machen, dass ich bei der Nachprüfung der Weber'schen Angaben zu Resultaten gelangt bin, die nicht unerheblich von den seinigen abweichen. Bei meinen ziemlich umfangreichen Untersuchungen über die Einwirkung der Untersalpetersäure auf Parakautschuk hat sich niemals ein Dinitroproduct oder Nitrosat desselben von der von Weber angenommenen Zusammensetzung auffinden lassen. Die Zusammensetzung des nach Weber dargestellten Productes nähert sich vielmehr derjenigen des

¹⁾ Diese Berichte 35, 1947 [1902].

²⁾ Diese Berichte 36, 3108 [1903], vergl. auch Gummizeitung 1903.