

448. Julius Schmidlin und Rudolf Lang: Beiträge zur Theorie organischer Reaktionen: Molekülverbindungen als erste Reaktionsstufe bei Kondensationen. I.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 15. August 1910.)

Unsere Vorstellungen vom Mechanismus der synthetischen Reaktionen sind immer noch nicht genügend gefestigt und die daraus abgeleiteten Erklärungen ermangeln genügender Tiefe. Kekulé hat schon 1858¹⁾ diesen Vorwurf gegen das durch Gerhardts Theorie eingeführte Schema der doppelten Umsetzung erhoben, das allzu leicht zur Vorstellung führt, als existierten die Radikale während des Austausches wirklich in freiem Zustand. Dessenungeachtet hat J. U. Nef²⁾ in seinen Arbeiten, aus den Gerhardtschen Doppelersetzungsgleichungen die äußersten Konsequenzen gezogen und grundsätzlich fast überall den Reaktionen vorausgehende Dissoziationsvorgänge angenommen. Diese Theorie blieb nicht ohne starken Widerspruch. Emil Fischer³⁾ hielt sie für unvereinbar mit den bei der Waldenschen Umkehrung auftretenden Erscheinungen; auch Michael⁴⁾ lehnt sie entschieden ab.

Die Additionstheorie in Kekulés Auffassung, der auch van't Hoff⁵⁾ Ausdruck gegeben hat, erfordert im Gegensatz zur Dissoziationstheorie von Nef, daß zwei verschiedene reaktionsfähige Moleküle sich mittels der verbliebenen Affinität anziehen und an einander lagern, worauf erst die Auslösung der reaktiven Gruppen erfolgt, so daß das Ganze jetzt nach anderer Richtung wieder zerfällt.

Dieses Prinzip hat sich rasch Geltung verschafft, denn wo immer auch bei doppelten Umsetzungen aus vorhandenen Doppelbindungen auf Additionsvorgänge geschlossen werden konnte, hat man diese ersten Reaktionsstufen auch experimentell verfolgt. Die Entdeckung des Aldols durch Wurtz⁶⁾, die Erklärung der Bildung des Acet-

¹⁾ Ann. d. Chem. 106, 129 [1858]; auch Ostwalds Klassiker Nr. 145: Aug. Kekulé.

²⁾ Ann. d. Chem. 270, 268 [1892]; 280, 291 [1894]; 287, 265 [1895]; 298, 202 [1897]; 308, 264 [1899]; 309, 126 [1899]; 310, 316 [1899]; 318, 137 [1901].

³⁾ Diese Berichte 40, 496 [1907].

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 471 [1899].

⁵⁾ Ansichten über organische Chemie I, 225, 244.

⁶⁾ Compt. rend. 74, 1361 [1872].

essigesters durch Claisen¹⁾ und die Anwendung der Additionstheorie von Michael²⁾ sind nur einige wenige Beispiele des praktischen Erfolges dieser Theorie.

Die Valenzlehre war für die vorauszu sehenden Entdeckungen der Impuls; sie mochte aber andererseits daran die Schuld tragen, daß man von einer Einbeziehung der Molekülverbindungen in chemische Reaktionen bisher fast gänzlich abgesehen hat. Für die Erscheinungen der Katalyse hat dagegen Bredig³⁾ die alte Theorie der intermediären Zwischenverbindungen von Katalysator und Substrat neuerdings befürwortet. Auch hier dürften weniger von der Valenzlehre vorauszu sehende Körper, sondern vielmehr lockere Molekularverbindungen eine Rolle spielen.

Bestimmte Beziehungen zwischen Reaktionsfähigkeit und Additionsvermögen lassen sich beim Triphenylmethyl und seinen Derivaten deutlich erkennen, Auch die besondere Neigung des sehr reaktionsfähigen⁴⁾ Nitroso-dimethylanilins zur Bildung einer großen Zahl von Molekülverbindungen ist schon Schraube⁵⁾ besonders aufgefallen.

Das Studium der organischen Molekülverbindungen ist in neuerer Zeit stark in Aufnahme gekommen, besonders durch die thermische Analyse, die an Hand von Schmelzdiagrammen eine sehr exakte Darstellung des Existenzgebietes der verschiedenen Molekülverbindungen gibt; seit wenigen Jahren ist die Kenntnis der Molekülverbindungen durch diese Methode stark gefördert worden⁶⁾. Es wurden bisher zumeist solche binären Systeme gewählt, die infolge ihres stark positiven und negativen Charakters, wie er zum Beispiel zwischen Phe-

¹⁾ Diese Berichte **21**, 1154 [1888].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **87**, 479 [1888]; **60**, 409 [1899]; **63**, 487 [1903].

³⁾ Diese Berichte **41**, 754 [1908].

⁴⁾ Monatshefte für Chemie **27**, 125 [1906].

⁵⁾ Diese Berichte **8**, 617 [1875].

⁶⁾ Miolati, Ztschr. für phys. Chem. **9**, 649 [1892]; Dahms, Wied. Ann. Phys. **54**, 486 [1895]; Crompton und Whiteley, Journ. Chem. Soc. **67**, 327 [1895]; Roloff, Ztschr. für phys. Chem. **17**, 325 [1895]; Paternò und Ampolla, Gazz. chim. Ital. **27**, 481 [1897]; Kuriloff, Ztschr. für phys. Chem. **23**, 547, 643 [1897]; Roozeboom, Ztschr. für phys. Chem. **28**, 289 [1899]; Adriani, Ztschr. für phys. Chem. **33**, 462 [1900]; van de Stadt, Ztschr. für phys. Chem. **41**, 353 [1902]; Pickering, Journ. Chem. Soc. **63**, 67; Philip, Journ. Chem. Soc. **83**, 814 [1903]; Philip und Smith, Journ. Chem. Soc. **87**, 1735 [1905]; Kremann, Monatshefte für Chemie **25**, 1215 [1904]; **26**, 146 [1905]; **27**, 98, 127, 627 [1906]; **28**, 7, 831, 893, 919, 1125 [1907]; **29**, 863, 891 [1908]; **31**, 201 [1910].

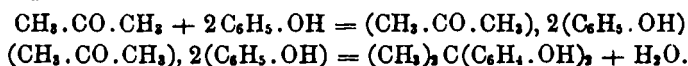
nolen und Aminen zur Geltung kommt, die Existenz von Molekülverbindungen voraussehen lassen.

Wir haben nun für unsere Untersuchungen besonders leicht kondensationsfähige, binäre Systeme ausgewählt, die beim Mischen mit einem Kondensationsmittel, ohne daß Wärmezufuhr nötig wäre, leicht und rasch Wasser abspalten.

Das System Phenol-Aceton bildet eine Molekülverbindung, die sich dem Aldol vergleichen läßt, nur mit dem Unterschied, daß hier nicht eine Valenzverbindung, sondern eine Molekülverbindung die Rolle der ersten Reaktionsstufe übernimmt.

Zwei Moleküle Phenol treten mit einem Molekül Aceton zusammen zu der in langen Nadeln krystallisierenden Molekülverbindung. Beim Auflösen von 95 g Phenol in 35 g Aceton in einem Erlenmeyer-Kolben tritt zuerst klare Lösung ein, worauf die Ausscheidung eines Teils der bei 15° schmelzenden Molekülverbindung stattfindet. Durch Aufnahme des Schmelzdiagrammes¹⁾ wurde festgestellt, daß nur eine einzige Molekülverbindung zwischen Phenol und Aceton existiert, die dem oben erwähnten Verhältnis von zwei Molekülen Phenol zu einem Molekül Aceton entspricht.

Derartige Molekülverbindungen existieren, wie aus den Untersuchungen Kremanns²⁾ hervorgeht, auch noch im geschmolzenen Zustande und der Grad der Dissoziation läßt sich aus dem Grad der Abflachung des Maximums der Gefrierkurve ablesen. Das kräftig entwickelte Maximum im Schmelzdiagramm Phenol-Aceton läßt auf ziemlich große Stabilität der Molekülverbindung schließen, so daß beim Vermischen eines Gemenges von Phenol und Aceton mit Schwefelsäure eine unmittelbare Einwirkung des Kondensationsmittels auf die Molekülverbindung erfolgt. Nur so läßt es sich erklären, daß die Kondensation von Phenol und Aceton unter strengster Wahrung des der Molekülverbindung eigenen stöchiometrischen Verhältnisses stattfindet. Das Kondensationsprodukt Bis-oxy-phenyl-2,2-propan entsteht demnach aus zwei Molekülen Phenol und einem Molekül Aceton, unter Einbeziehung der Molekülverbindung in die Reaktionsgleichung auf folgende Weise:



Wir hatten bereits eine Anzahl von binären Systemen in der vorbezeichneten Richtung untersucht, als ganz kürzlich eine Arbeit

¹⁾ Siehe Figur 1 im experimentellen Teil.

²⁾ Monatshefte für Chemie 25, 1215 [1904].

von Ph.-A. Guye und Wrocynski¹⁾ erschien, in welcher auf Grund der gleichen Überlegungen ebenfalls der Versuch gemacht wird, Beziehungen zwischen Reaktionsfähigkeit und Additionsvermögen aufzuzeigen. Guye und Wrocynski haben indessen das Problem von einer anderen Seite angefaßt; sie untersuchten ausschließlich solche binären Systeme, welche fähig sind, ohne Kondensationsmittel beim bloßen Erhitzen mit einander zu reagieren. So addiert sich Brom an Äthylbromid und bildet bei tiefen Temperaturen die Verbindung $2C_2H_5Br, Br_2$, welche beim Erwärmen Bromwasserstoff abspaltet. Monomethylanilin und Benzylchlorid verbinden sich bei sehr tiefen Temperaturen im Verhältnis 1:3, 1:2, 2:3 und 1:1, während bei Zimmertemperatur die Reaktion einsetzt. Anisol und Benzylchlorid reagieren dagegen nicht und bilden auch keine Molekülverbindungen. Anilin und Äthylacetat addieren sich im Verhältnis 2:1, 1:1 und 3:2; beim Erhitzen auf 100° tritt die Bildung von Äthylanilin ein. Von der Regel, daß Reaktionsfähigkeit bei höherer Temperatur das Auftreten von Molekülverbindungen bei tiefen Temperaturen erwarten läßt, macht indessen das System Pyridin-Jodmethyl eine Ausnahme, indem bei tiefer Temperatur keine Molekülverbindung auftritt.

Die von Guye und Wrocynski aufgenommenen Schmelzdiagramme weisen nur schwach ausgeprägte Maxima auf, die somit leicht dissoziierbaren Verbindungen entsprechen, so daß deren Existenzfähigkeit bei stark erhöhter Temperatur fraglich erscheint.

Guye diskutiert²⁾ auch die vor auszusehenden Schwierigkeiten, die bei analogen Untersuchungen von binären Systemen unter dem Einfluß eines Kondensationsmittels eintreten, indem dann auch noch allfällige Molekülverbindungen zwischen dem Kondensationsmittel und den beiden Komponenten mitberücksichtigt werden müssen, so daß leicht eine allzu große Komplikation eintritt.

Nach unserem Dafürhalten sind es wohl nur diejenigen Fälle, bei denen Kondensationen äußerst leicht und glatt eintreten, die zum näheren Studium einladen. In diesen Fällen treten aber die möglichen Molekularverbindungen mit dem Kondensationsmittel stark in den Hintergrund. So sind beispielsweise die Molekülverbindungen des Acetons und des Phenols mit Schwefelsäure offenbar unbeständiger als das Phenol-Aceton. Das Kondensationsmittel dürfte sich hierbei nur

¹⁾ Journ. de chimie physique 8, 119, 189 [1910]. Ph.-A. Guye und Tsakalotos, Journ. de chimie physique 8, 340 [1910].

²⁾ Journ. de chimie physique 8, 125 [1910].

intermediär an das Phenol-Aceton anlagern und sofort nach der Fixation des Reaktionswassers wieder vom Kondensationsprodukt loslösen.

Ganz anders verhalten sich dagegen Reaktionsgemische, deren Komponenten sich an das Kondensationsmittel addieren; da dürfte auch die durch das Überwiegen der Molekülverbindung bedingte glatte und leichte Kondensationsfähigkeit ausbleiben. Während noch Resorcin und Aceton sich unter dem Einfluß von Salzsäure äußerst rasch kondensieren, tritt das Hydrochinon unter denselben Bedingungen nur sehr langsam mit dem Aceton in Reaktion, weil neben der Verbindung Hydrochinon-Aceton noch eine fast gleich beständige, bisher noch unbekannte Molekülverbindung von Salzsäure mit Hydrochinon existiert. In diesem Falle findet zwischen dem nach langandauernder Einwirkung in geringer Ausbeute erhaltenen Kondensationsprodukt keine stöchiometrische Übereinstimmung mit Hydrochinon-Aceton statt.

Die Auswahl der zu diesen Studien verwertbaren Reaktionen unterliegt somit einer gewissen Beschränkung; sie betrifft nur Systeme, die möglichst rasch und glatt reagieren. Die Reaktionstemperatur soll möglichst nahe dem Existenzbereich der entsprechenden Molekülverbindung liegen, denn nur unter diesen Umständen darf man stöchiometrische Übereinstimmung erwarten. Nur bei Systemen, die auf Zusatz eines Kondensationsmittels reagieren, dürfte somit die neue Methode der Untersuchung für die Forschung von greifbarem Nutzen sein, weil hier allein auch die quantitativen Verhältnisse untersucht werden können.

Interessante neue Aufschlüsse hat uns bereits auch das System Resorcin-Aceton geliefert. Die aus dem Schmelzdiagramm abgelesene Molekülverbindung stimmte stöchiometrisch absolut nicht mit dem von Causse¹⁾ seinerzeit beschriebenen Kondensationsprodukt überein. Causse hat aus Analogiegründen angenommen, daß, wie beim Phenol, auch beim Resorcin zwei Moleküle sich mit einem Molekül Aceton kondensieren, während in Wirklichkeit die Kondensation, entsprechend der von der Molekülverbindung vorgezeichneten Bahn, zwischen einem Molekül Resorcin und zwei Molekülen Aceton stattfindet. Dieses Resultat ist schon ersichtlich aus den für die Formulierung von Causse von uns zu hoch gefundenen Ausbeuten, bezogen auf Resorcin, und aus den total abweichenden Analysenergebnissen.

Das Brenzcatechin verbindet sich gleich dem Hydrochinon mit nur einem Molekül Aceton. Das Maximum liegt hier in der punktiert gezeichneten Verlängerung der Schmelzkurve. Die Verbindung

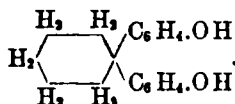
¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 7, 564 [1892].

Brenzcatechin-Aceton ist also schon beim Schmelzpunkt stark dissoziiert. Dementsprechend kondensiert sich dieses System im Gegensatz zum Resorcin-Aceton nur sehr schwer, so daß die bei langer Einwirkung erhaltenen spärlichen Mengen von Kondensationsprodukt gleich dem aus Hydrochinon-Aceton erhaltenen keine stöchiometrische Übereinstimmung mit den entsprechenden Molekülverbindungen zeigen.

Die stark abgestufte Verbindungsfähigkeit der drei isomeren zweiwertigen Phenole steht in Übereinstimmung mit dem von Kremann¹⁾ bei den Nitrophenolen beobachteten Verhalten. Nur *m*-Nitrophenol verbindet sich mit Anilin, die *o*- und *p*-Verbindung tun dies nicht. Ebenso vermag Resorcin zwei Moleküle Aceton zu binden, während Hydrochinon und Brenzcatechin nur ein Molekül Aceton aufnehmen.

Die von uns beobachtete Verbindung von einem Molekül Pyrogallol mit drei Molekülen Aceton entsprach unsern Erwartungen nicht, indem trotz großer Kondensationsfähigkeit das Reaktionsprodukt im stöchiometrischen Verhältnis keine Übereinstimmung zeigte. Allerdings scheint die Reaktion wenig glatt verlaufen zu sein und bietet deswegen auch kein gutes Beispiel zur Prüfung quantitativer Beziehungen.

Ziemlich glatt und leicht erfolgt dagegen die von uns aufgefundenene Kondensation von Cyclohexanon mit Phenol, die zur Bildung von Bis-oxyphenyl-1.1-cyclohexan führt:



Das für das System Phenol-Cyclohexanon aufgenommene Schmelzdiagramm ergibt jedoch für die einzige existierende Verbindung das vom Kondensationsprodukt abweichende Verhältnis von einem Molekül Cyclohexanon auf ein Molekül Phenol.

Dieses Beispiel zeigt offenbar kompliziertere Reaktionsverhältnisse, die sich wahrscheinlich dadurch erklären lassen, daß zunächst intermediär ein der Molekülverbindung entsprechendes Kondensationsprodukt aus einem Molekül Phenol mit einem Molekül Cyclohexanon auftritt. Es könnte die bei dieser Kondensation auftretende eigenartige, tiefrote Färbung, die von St. Dorogi²⁾ zuerst beobachtet wurde,

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 28, 11 [1907].

²⁾ St. Dorogi beobachtete beim Erwärmen eines Gemisches von Cyclohexanon, Cyclohexanon, Phenol und Schwefelsäure diese intensive Rotfärbung (Privatmitteilung von St. Dorogi aus dessen Diplomarbeit).

vielleicht von einem derartigen chinoiden Körper herrühren. Dieser Zwischenkörper würde dann nochmals eine neue Molekülverbindung eingehen, die sich nun zum farblosen Bis-oxyphenyl-cyclohexan kondensieren läßt. Eine derartige Häufung von Kondensationsreaktionen ist denkbar und diese Erscheinung muß die Beziehungen zwischen Molekülverbindung und Kondensationsprodukt dahin modifizieren, daß das stöchiometrische Verhältnis der Molekülverbindung nur mit dem in erster Phase entstehenden Kondensationsprodukt in Übereinstimmung stehen kann.

Sechs kondensationsfähige Systeme, nämlich: Phenol-Aceton, Resorcin-Aceton, Hydrochinon-Aceton, Brenzcatechin-Aceton, Pyrogallol-Aceton und Phenol-Cyclohexanon lieferten sämtlich je eine einzige Molekülverbindung, die außerdem in den Fällen, wo besonders leichte und glatte Kondensation erfolgt, stöchiometrische Übereinstimmung mit dem Kondensationsprodukt aufweisen.

Dieses Resultat veranlaßt uns, diese Untersuchung der Molekülverbindungen auch auf andere leicht kondensierbare Systeme auszuweiten. Es wäre jedoch verfehlt, wollte man die nachgewiesene Abhängigkeit des Kondensationsproduktes von der Molekülverbindung umkehren und etwa bei beliebigen Molekülverbindungen auch leichte Kondensationsfähigkeit voraussetzen.

Experimenteller Teil.

1. System Phenol-Aceton.

Molekülverbindung: $2(C_6H_5.OH), CH_3.CO.CH_3$.

Beim raschen Lösen von 94 g trockenem pulverisiertem Phenol in 35 g Aceton scheidet sich, ohne daß man zu kühlen braucht, nach wenigen Augenblicken aus der zuerst entstandenen klaren Lösung das Phenol-Aceton in langen Nadeln vom Schmp. $+15^\circ$ ab, die im Kälteraum abfiltriert und auf Ton abgesaugt werden. 13.8829 g Phenol-Aceton wurden nach drei Tagen im Vakuum annähernd konstant und verloren 3.7158 g Aceton.

Ber. Aceton 23.6. Gef. Aceton 26.6.

Titration: 17.0259 g Phenol-Aceton gelöst in 1 l H_2O . Davon je 100 ccm titriert mit Trinitrobenzol als Indicator nach der Methode von Bader¹⁾. Verbraucht wurden 13.75, 13.78, 13.80, 13.79 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH, im Mittel 13.79 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

$(C_6H_5.OH)_2.CH_3.CO.CH_3$. Ber. Phenol 76.42. Gef. Phenol 76.10.

Schmelzdiagramm. Der Apparat bestand aus einem Reagensglas mit im Stopfen eingepaßten Quecksilber-Normalthermometer (Pentan-Thermometer bei tiefen Temperaturen) und Platinrührer. Die

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 31, 58 [1892].

genau abgewogenen, im Reagensglas durch Erwärmen geschmolzenen Substanzmengen, ließ man in einem der jeweiligen Gefrierpunkt entsprechenden Bade langsam abkühlen, wobei durch Überschieben einer doppelten Glashülle über das Reagensglas die Abkühlung noch mehr verlangsamt wird. Nach dem Abkühlen bis wenige Grade unter den mutmaßlichen Gefrierpunkt rührt man kräftig, eventuell impft man, bis die Ausscheidung und damit das Ansteigen des Quecksilberfadens erfolgt. Man notiert das Maximum der Temperatur. Der Versuch wird darauf wiederholt, wobei man Sorge trägt, daß die Unterkühlung nur etwa einen Grad ausmacht. Das Temperaturmaximum variiert stark mit dem Grad der Unterkühlung, diese muß daher möglichst gering und bei allen Versuchen möglichst gleichmäßig sein. Bei demjenigen Teil mancher Schmelzkurven, wo bei langsam sich ändernder Zusammensetzung die Gefrierpunkttemperatur sehr stark variiert, läßt sich die geschilderte Methode der Unterkühlung nicht ohne große Fehler verwenden; man beobachtet dann am besten die Temperatur, bei der sich unter konstantem Rühren, während des Abkühlens, eine größere Menge Substanz auszuschleiden beginnt.

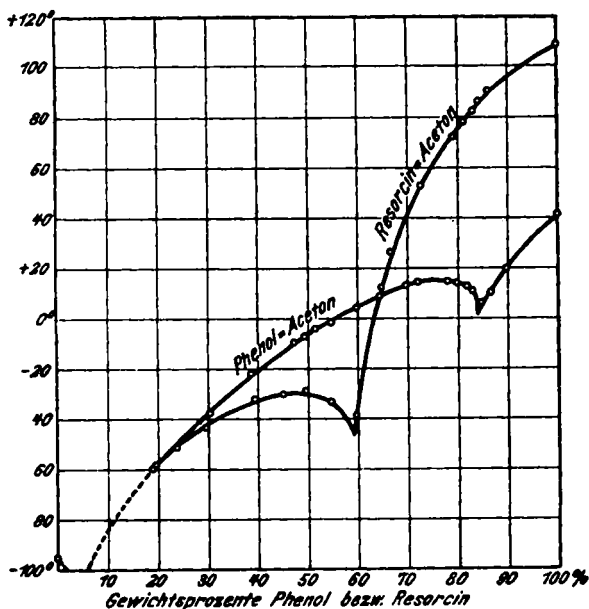
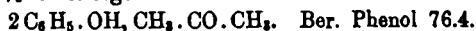


Fig. I.

Das die Verbindung anzeigende Maximum der Kurve fällt auf 14.8° und 76% Phenolgehalt.



Kondensationsprodukt Bis-*p*-oxyphenyl-2.2-propan,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH})_2$.

Es wurde von Dianin¹⁾ mittels Eisessig und Salzsäure durch vieltägiges Stehenlassen bei 40—50°, oder durch zweitägiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 80—90° dargestellt. Zincke und Grüters²⁾ lassen während zwei bis drei Tagen bei 30—40° konzentrierte Salzsäure auf das Gemisch von Phenol und Aceton einwirken und erhalten 46.9% der auf das Phenol berechneten Ausbeute.

Am raschesten vollzieht sich die Kondensation nach unseren Versuchen mittels Schwefelsäure. In ein Gemisch von 94 g Phenol und 35 g Aceton werden unter Kühlung 100 g konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Nach halbstündigem Stehen erfolgt Verdünnung mit Eis und Wasser, wobei sich das Reaktionsprodukt in weißen Flocken abscheidet. Trocknes Produkt = 68 g, entsprechend 58.5 % der auf das Phenol berechneten Ausbeute.

Die aus Benzol umkrystallisierte Verbindung enthält sehr fest gebundenes Krystallbenzol.

4.5960 g Benzolverbindung verloren im Exsiccator 0.3580 g Benzol, 0.8281 g dieser Substanz gaben beim Erhitzen im Vakuum bei 80° noch weitere 0.0102 g Benzol ab.

$3[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH})_2] + \text{C}_6\text{H}_6$. Ber. Benzol 10.23. Gef. Benzol 9.02.

2. System Resorcin-Aceton.

Molekülverbindung: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, $2(\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_3)$.

Bei der Aufnahme dieses Schmelzpunktdiagramms machte sich beim Arbeiten bei tiefen Temperaturen im Äther-Kohlensäure-Gemisch ein Übelstand bemerkbar, der auch von Guye und Wrocynski als besonders lästig empfunden wurde. Es gelingt oft plötzlich nicht mehr, trotz aller Impfersuche, das Gemenge zur Krystallisation zu bringen; es bildet sich beim Abkühlen eine zähe, viskose Masse, die zu einer glasartigen Substanz erstarrt. Diese Erscheinung wurde bei allen unseren Versuchen nur durch die Luftfeuchtigkeit hervorgebracht, die sich in minimalen Mengen in dem gekühlten Rohre niederschlägt. Durch Verwendung einer neuen Füllung mit sorgfältig getrockneter Substanz konnten wir diese Schwierigkeit in allen Fällen rasch beseitigen. Der Zutritt von geringen Feuchtigkeitsmengen dürfte auch bei den Versuchen von Guye und Wrocynski die Ursache des amorphen Erstarrens sein, insbesondere beim Arbeiten mit sehr kleinen Mengen.

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 1, 523—546, 601—611 [1891]; diese Berichte 25, Ref. 334 [1892].

²⁾ Ann. d. Chem. 343, 75 [1905].

Das Resorcin-Aceton besitzt den Schmelzpunkt bei 28°, und dieses Maximum der Gefrierkurve entspricht einem Gehalt von 48% Resorcin.



Kondensationsprodukt: $C_{11}H_{14}O_3$.

Causse¹⁾ hat ein Kondensationsprodukt $C_{11}H_{16}O_4$ beschrieben und ihm folgende Formel zuerteilt $(CH_3)_2C(O.C_6H_4.OH)_2$. Wir haben diesen Körper nicht erhalten können, sondern konnten feststellen, daß sowohl das nach der Vorschrift von Causse mittels Salzsäure kondensierte Rohprodukt als auch das durch zweimaliges Umfällen mit Alkohol und Wasser gereinigte Produkt dieselben, von der Causse'schen Analyse total verschiedenen Analysenresultate ergab.

Analyse von Causse: Gef. C 69.50, H 6.30.

Unsere Analysen des im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrockneten Rohproduktes ergaben:

0.3148 g Sbst.: 0.8604 g CO_2 , 0.2033 g H_2O . — 0.1254 g Sbst.: 0.3430 g CO_2 , 0.0824 g H_2O .

Gef. C 74.54, 74.59, H 7.17, 7.30.

Nach zweimaligem Reinigen durch Umfällen mit Wasser und Alkohol erhielten wir folgende Zahlen:

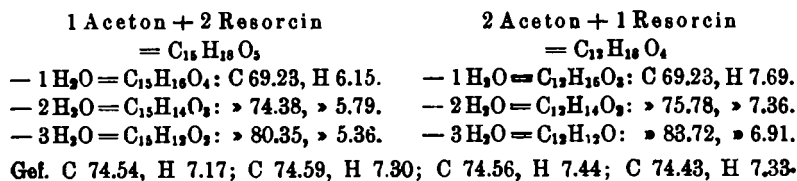
0.1813 g Sbst.: 0.4957 g CO_2 , 0.1215 g H_2O . — 0.1714 g Sbst.: 0.4678 g CO_2 , 0.1130 g H_2O .

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 75.78, H 7.36.

Gef. » 74.56, 74.43, » 7.43, 7.33.

Causse erhielt seinen Körper in kristallisierter Form vom Schmp. 212°; wir erhielten nur amorphe Abscheidungen, die zwischen 230° und 240° schmolzen.

Die Gesamtmenge des Kondensationsproduktes besitzt jedenfalls eine ganz andere Zusammensetzung als wie Causse annimmt; sie entspricht nicht einem Körper, der aus 2 Molekülen Resorcin und einem Molekül Aceton entstanden ist, sondern nähert sich einem Produkt $C_{11}H_{14}O_3$, das nur aus einem Molekül Resorcin und zwei Molekülen Aceton durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser entstanden sei kann, wie folgende Zusammenstellung beweist.



¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 7, 564 [1892].

Die Zusammensetzung kommt der Formel $C_{13}H_{14}O_3$, am nächsten. Aus 20 g Resorcin wurden 35 g trocknes Kondensationsprodukt erhalten, während sich nach der Gleichung von Causse nur 23.6 g an Kondensationsprodukt berechnen. Nach dem Reaktionsschema im Verhältnis 2 Aceton zu 1 Resorcin berechnen sich dagegen 37.8 g theoretische Ausbeute.

3. System Brenzcatechin-Aceton.

Molekülverbindung: $C_6H_4(OH)_2, CH_3.CO.CH_3$.

Die Schmelzkurve verrät eine geringe Stabilität dieser Verbindung. Die rückwärtige Verlängerung des der Verbindung angehörenden Teils der Kurve ergibt den imaginären Schmelzpunkt von -30° , bei dem bereits Zersetzung eintritt. Die zugehörige Zusammensetzung entspricht einem Brenzcatechin-Gehalt von 65%.

Für die Verbindung $C_6H_4(OH)_2, CH_3.CO.CH_3$. Ber. 65.5 Brenzcatechin.

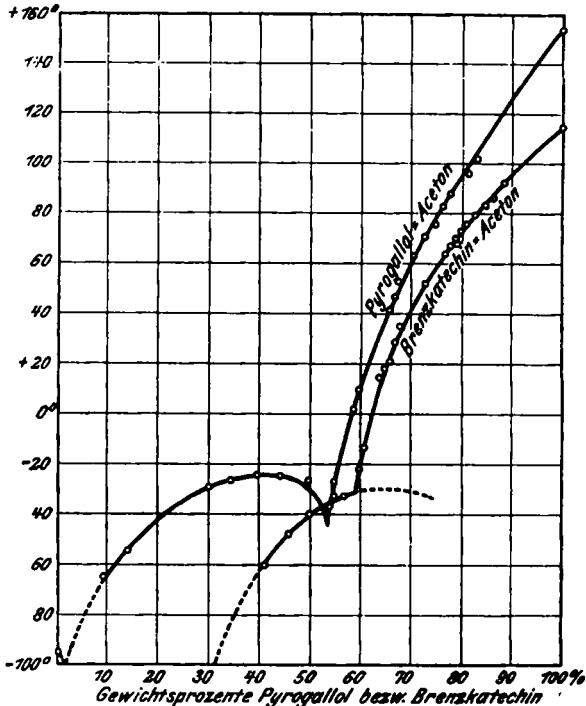


Fig. II.

Kondensationsprodukt: $C_{15}H_{14}O_4$.

25 g Brenzcatechin wurden in 50 g Aceton gelöst und mit 25 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Eine sichtbare Reaktion tritt nicht

ein. Nach vierzehntägigem Stehen wurde die dunkelbraunrote Lösung erst mit Wasser und sodann mit Kalilauge ausgeschüttelt, worin sich das Reaktionsprodukt mit tief grüner Farbe löst. Durch Ausfällen mit Säure erhielt man 5.6 g stark aschehaltiges Rohprodukt, das beim Auskochen mit Wasser sich zum Teil löst. Die ungelöst bleibenden 2.6 g wurden aus viel kochendem Benzol in undeutlichen, tief grünen Krystallflockchen erhalten, die bei 255° erweichten und gegen 270° unter Gasentwicklung schmolzen.

Dies in geringer Menge gewonnene, grün gefärbte Kondensationsprodukt entspricht in seiner Zusammensetzung dem Additionsprodukt nicht, wie wegen der schweren Kondensierbarkeit und der Unbeständigkeit der Molekülverbindung auch anzunehmen war.

0.0862 g Sbst.: 0.2202 g CO₂, 0.0388 g H₂O.

Gef. C 69.66, H 5.00.

4. System Hydrochinon-Aceton.

Molekülverbindung: C₆H₄(OH)₂, CH₃.CO.CH₃.

Während es beim Resorcin und Brenzcatechin leicht gelingt, rasch hinter einander die steigenden Schmelzpunkte bis gegen 90° hinauf bei nur geringem Verlust an Aceton zu beobachten, so steigen die Schmelzpunkte von Gemengen aus Hydrochinon und Aceton allzu rasch auf über 100°, so daß infolge der Verdampfung des Acetons weitere Beobachtungen unmöglich werden. Wir haben indessen mit Hilfe zugeschmolzener Röhrchen noch konstatieren können, daß der von Habermann¹⁾ beschriebenen Verbindung ein Maximum der Schmelzkurve entspricht.

Kondensationsprodukt.

50 g Hydrochinon wurden in 600 g Aceton gelöst, die Lösung wurde mit Salzsäuregas gesättigt. Nach mehrwöchigem Stehen wurden 18 g ausgeschiedener Substanz abfiltriert, die sich als eine an trockner Luft und auch im Vakuum beständige Salzsäure-Verbindung des Hydrochinons erwies. Die filtrierte Lösung ergab beim Aufarbeiten geringe Mengen eines unscharf gegen 250° schmelzenden gelblichen Produkts.

0.0988 g Sbst.: 0.2798 g CO₂, 0.0760 g H₂O.

Gef. C 77.24, H 8.55.

Auch hier zeigt sich keine Übereinstimmung mit der Molekülverbindung, da die Kondensation äußerst langsam vor sich geht und

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 5, 329 [1884].

außerdem durch das Auftreten einer sehr stabilen Salzsäure-Verbindung des Hydrochinons gestört wird.

Verbindung des Hydrochinons mit Salzsäure:
 $3 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{HCl}$.

Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Hydrochinon scheidet sich unter Erwärmung eine farblose, gut krystallisierte Chlorwasserstoff-Verbindung ab, die im Vakuum beständig ist, aber beim Erhitzen oder Lösen in Wasser sofort in Salzsäure und Hydrochinon zerfällt.

I. 1.0416 g Sbst.: 0.3975 g AgCl. — II. 0.1969 g Sbst.: 0.0723 g AgCl. — III. 0.1991 g Sbst.: 0.0739 g AgCl.

$3 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{HCl}$. Ber. Cl 9.67. Gef. Cl 10.74, 9.08, 9.36.

Brenzcatechin sowohl als auch Resorcin geben mit Salzsäure keine Verbindungen.

5. System Pyrogallol-Aceton.

Molekülverbindung: $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3, 3(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$.

Das Schmelzdiagramm weist bei -24° ein einziges Maximum auf, das einem Gehalt von 41% Pyrogallol entspricht. Die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3, 2\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ enthält 42.0% Pyrogallol. Auch hier trat die unangenehme Erscheinung amorphes Erstarrens sehr deutlich ein; sie konnte auch hier durch Verwendung von frischer getrockneter Substanz behoben werden. Es ist vorteilhaft, mit der nämlichen Substanzprobe nur einige wenige Gefrierpunkte zu bestimmen und dann wieder frische trockne Substanzproben zu verwenden, so daß sich die Kurve aus einigen übergreifenden Stücken zusammensetzt.

Kondensationsprodukt.

Die Kondensation erfolgt wie beim Resorcin sehr rasch. 50 g Pyrogallol werden in 100 g Aceton gelöst und mit 50 g konzentrierter Salzsäure unter Kühlung versetzt. Die Flüssigkeit erstarrt bald zu einer festen Masse, welche in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt wurde. Ausbeute ca. 80 g. Ein Teil der Substanz wurde in viel heißem Benzol gelöst und in vier verschiedene, auf einander folgende Abscheidungen getrennt und nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz analysiert.

I. Abscheidung. 0.1859 g Sbst.: 0.4667 g CO_2 , 0.1055 g H_2O . — 0.1638 g Sbst.: 0.4138 g CO_2 , 0.0854 g H_2O . — II. Abscheidung. 0.1669 g Sbst.: 0.4185 g CO_2 , 0.0975 g H_2O . — III. Abscheidung. 0.1618 g Sbst.: 0.4043 g CO_2 , 0.0921 g H_2O . — IV. Abscheidung. 0.1478 g Sbst.: 0.3752 g CO_2 , 0.0858 g H_2O .

Gef. C I. 68.47, 68.89, II. 68.89, III. 68.14, IV. 69.23.

» H » 6.30, 5.71, » 6.49, » 6.32, » 6.45.

Die Analyse zeigt hier keine Übereinstimmung dieses nicht einheitlichen Kondensationsproduktes mit der Molekülverbindung.

6. System Phenol-Cyclohexanon.

Molekülverbindung: $C_6H_5.OH, C_6H_8O$.

Markownikoff¹⁾ gab als Erstarrungspunkt des Cyclohexanons -45° an. Wir finden bei einem sorgfältig fraktionierten Präparat den Erstarrungspunkt bei -26° , bei -30° ist bereits die gesamte Flüssigkeitsmenge total erstarrt. Das Maximum der Molekülverbindung liegt bei -23° bei einem Prozentgehalt von 48% Phenol. Für die Verbindung $C_6H_5.OH, C_6H_8O$ berechnet sich ein Prozentgehalt von 49% Phenol.

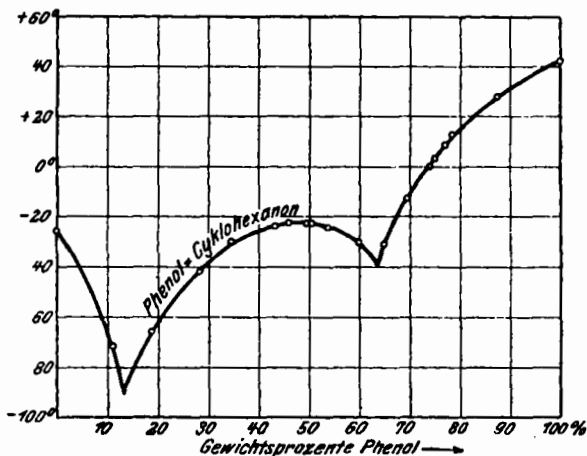
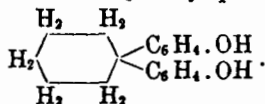


Fig. III

Kondensationsprodukt: Bis-*p*-oxy-phenyl-1.1-cyclohexan,



12 g Phenol werden mit 3.6 g Cyclohexanon und 3.7 g konzentrierter Schwefelsäure in einem Kölbchen vermischt und unter öfterem Durchschütteln über freier Flamme während 10–15 Minuten schwach erwärmt. Die Masse soll möglichst rasch nach dem Schwefelsäure-

¹⁾ Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 31, 356 [1899].

Zusatz erwärmt werden, wobei man aber den Inhalt des Kölbchens nur auf 50—70° bringt. Das Gemisch färbt sich hierbei tiefrot und erstarrt beim Abkühlen zu einem dicken Krystallbrei, der sofort gut mit Wasser ausgewaschen wird. Maximalausbeute 3.7 g, mittlere Ausbeute 2 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und Alkohol schmilzt die in farblosen rhombischen Tafeln krystallisierte Substanz bei 182° (korr. 186°). Die Krystalle enthalten Krystallalkohol, der erst im Vakuum bei 100° vollständig weggeht.

0.1727 g Sbst.: 0.5096 g CO₂, 0.1183 g H₂O. — 0.1828 g Sbst.: 0.5379 g CO₂, 0.1237 g H₂O. — 0.1893 g Sbst.: 0.5573 g CO₂, 0.1269 g H₂O.

C₁₈H₂₀O₂. Ber. C 80.55, H 7.52.
Gef. » 80.49, 80.25, 80.29, » 7.58, 7.49, 7.45.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, sehr schwer löslich dagegen in Petroläther und Ligroin. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt beim schwachen Erwärmen intensive Rotfärbung ein. Die Substanz läßt sich jedoch durch Wasser nicht mehr unverändert abscheiden. Beim Stehenlassen des Gemisches von Cyclohexanon, Phenol und Schwefelsäure färbt es sich ebenfalls nach längerer Zeit tiefrot, aber man erhält selbst bei sehr langer Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur kein Bis-*p*-oxyphenylcyclohexan.

Es ist möglich, daß der rote Körper eine Zwischenstufe der Kondensation anzeigt, die der Molokularverbindung zwischen Phenol und Cyclohexanol entsprechen könnte.

Kondensation von Cyclohexanon mit α -Naphthol.

Beim Erwärmen von 20 g Cyclohexanon mit 80 g α -Naphthol und 25 g konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad tritt ebenfalls eine intensiv dunkelrote Färbung auf. Nach oft wiederholtem längerem Auskochen mit Wasser zur Entfernung des α -Naphthols erhält man durch oftmaliges Umkrystallisieren einen auch nach dem Behandeln mit Tierkohle schwach gelb gefärbten Körper vom Schmp. 232°. In Natronlauge ist die Substanz vollkommen unlöslich.

0.1183 g Sbst.: 0.3636 g CO₂, 0.0769 g H₂O.

Für das Anhydrid des Di- α -oxynaphthylpropane, C₂₈H₂₂O.

Ber. C 84.70, H 6.52.

Gef. » 83.82, » 7.22.