

0.2770 g Sbst.: 0.1586 g AgCl.

$C_{14}H_{19}ClO$. Ber. Cl 14.8. Gef. Cl 14.26.

Das bei 103° schmelzende Carbinolchlorid wurde fein pulverisiert und während vier Stunden mit Wasser gekocht. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther schmolz die Substanz bei 90° und war identisch mit *p*-Methoxyphenyl-cyclohexyl-carbinol.

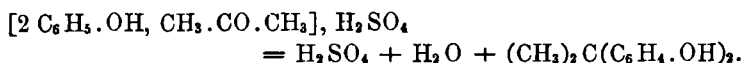
122. Julius Schmidlin und Rudolf Lang: Molekülverbindungen als erste Reaktionsstufen. II.

[Mittteilung aus dem Chem. Laborat. der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 12. März 1912.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir mittels der thermischen Analyse die Existenz von organischen Molekülverbindungen nachgewiesen, die sich als Vorstufen von Kondensationsreaktionen zu erkennen gaben; die Molekülverbindung und das Kondensationsprodukt zeigten stöchiometrische Übereinstimmung.

Die Molekülverbindung Phenol-Aceton enthält die beiden Komponenten genau in demselben Verhältnis 2 Phenol : 1 Aceton, wie es das Kondensationsprodukt aufweist, das man durch Zusatz von Schwefelsäure zur Molekülverbindung erhält. Man muß selbstverständlich hier annehmen, daß beim Zusatz von Schwefelsäure noch eine weitere, bisher nicht faßbare, sehr labile Reaktionsstufe, eine Molekülverbindung von Phenol-Aceton mit Schwefelsäure auftritt, die momentan in Schwefelsäure, Wasser und Bis-*p*-oxyphenyl-propan zerfällt:



Derartige Beziehungen zwischen Molekülverbindung und Kondensationsprodukt lassen sich nur bei sehr leicht kondensierbaren Systemen nachweisen, in anderen Fällen treten wahrscheinlich entweder binäre Verbindungen der einen organischen Komponente mit dem Kondensationsmittel oder ternäre Verbindungen beider organischen Komponenten mit dem Kondensationsmittel als nicht isolierbare Reaktionsstufen auf.

Eine ganze Gruppe von synthetischen Reaktionen zeigt durchwegs stöchiometrische Übereinstimmung zwischen Molekülverbindung und Kondensationsprodukt.

¹⁾ Schmidlin und Lang, B. 43, 2806 [1910].

Die Baeyerschen Aldehyd-Kondensationen verlaufen bei verschiedenen aromatischen Aldehyden und Phenolen oder Kohlenwasserstoffen durchaus nicht nach einem einheitlichen Schema, zum Beispiel: $R \cdot CHO + 2 R'H = R \cdot CHR_2' + H_2O$, sondern ein jedes Paar kondensationsfähiger Komponenten verhält sich bei der Kondensation mit Schwefelsäure ganz individuell. Diese Verschiedenheit tritt nun auch bei den entsprechenden Molekülverbindungen deutlich zutage.

Benzaldehyd und Benzol lassen sich nicht zum Triphenylmethan kondensieren, sondern erst der Eintritt der Nitrogruppe¹⁾ ermöglicht eine glatte Kondensation; wir fanden dementsprechend auch nur eine einzige, durch ein gut ausgebildetes Maximum gekennzeichnete Molekülverbindung, die, wie das Kondensationsprodukt *m*-Nitro-triphenylmethan, das Verhältnis 1 *m*-Nitro-benzaldehyd : 2 Benzol (Fig. I) aufweist.

Die analoge Reaktion zwischen *m*-Nitro-benzaldehyd und Phenol tritt dagegen nicht ein, wie aus der Tatsache hervorgeht, daß sich beim System *m*-Nitrobenzaldehyd-Phenol die beiden Kurvenäste in einem einzigen Eutektikum schneiden (Fig. I) und demnach gar keine Molekülverbindung auftritt. Das von Varda und Zenoni²⁾ erhaltene amorphe Kondensationsprodukt vom Schmp. 60° kann unmöglich *m*-Nitro-*p',p''*-dioxy-triphenylmethan sein.

Eine starke Abweichung vom obigen allgemeinen Reaktionsschema: 1 Aldehyd + 2 Kohlenwasserstoff (Phenol) — H₂O zeigt besonders das System *p*-Oxy-benzaldehyd-Phenol. Anstatt des erwarteten Leukanrins erhielten Liebermann und Schwarzer³⁾ und auch Zulkowsky⁴⁾ einen anderen Leukofarbstoff, der nach dem ursprünglichen, von Baeyer für aromatische Aldehyde aufgestellten allgemeinen Schema: 2 Aldehyd + 2 Phenol — H₂O entstanden war.

Die Molekülverbindung stimmt damit vollkommen überein, indem sie das Verhältnis 1 : 1 bzw. 2 Oxybenzaldehyd : 2 Phenol aufweist (Fig. IV).

In dieser feinen Nuancierung der Molekularaffinität, welche durch die verschiedene Verteilung der Valenz im Innern des Moleküls bedingt sein muß, hat man wohl den Grund zu suchen, warum die Kondensation bei diesen analogen Körpern ganz verschiedene Bahnen einschlagen kann. Der Eintritt einer bestimmten Gruppe in den Benzaldehyd verschiebt also zunächst die Valenzverteilung im Innern des Moleküls und erreicht dadurch eine Abschwächung oder

¹⁾ Tschacher, B. 21, 188 [1888].

²⁾ Varda und Zenoni, G. 21, 175 [1891].

³⁾ Liebermann und Schwarzer, B. 11, 1437 [1878].

⁴⁾ Zulkowsky, M. 5, 115 [1884].

eine Verstärkung der Restvalenzen des Moleküls, welche zur Bildung von Molekülverbindungen dienen. Daraus läßt sich dann wiederum eine verschiedene Reaktionsfähigkeit bei Kondensationen ableiten.

Wir haben auch einige Benzhydrol-Kondensationen untersucht, bei denen nicht Schwefelsäure, sondern andere Kondensationsmittel verwendet werden. Die Schwefelsäure wirkt hier wahrscheinlich deswegen ungünstig, weil sie durch Carbinolsalz-Bildung mit dem Benzhydrol auf die von uns nachgewiesenen Molekülverbindungen zersetzend einwirken würde.

Der Hemilianschen¹⁾ Synthese des Triphenylmethans aus Benzhydrol und Benzol mittels Phosphorpentachlorid entspricht als Vorstufe eine einzige Molekülverbindung, die das dem Kondensationsprodukt entsprechende Verhältnis 1 Benzhydrol : 1 Benzol aufweist (Fig. II).

Das System Benzhydrol-Phenol zeigt zum Unterschied gegen die übrigen, hier untersuchten Systeme zwei Maxima, die den Molekülverbindungen im Verhältnis 1:1 und 1:2 entsprechen (Fig. III). Das von Bistrzycki²⁾ mittels Zinntetrachlorid erhaltene Kondensationsprodukt *p*-Oxy-triphenylmethan weist das Molekülverhältnis 1:1 auf.

Auch das Schmelzdiagramm von Tetramethyldiamino-benzhydrol-Benzol zeigt die Existenz einer einzigen Molekülverbindung im Verhältnis 1:1 an (Fig. IV), übereinstimmend mit dem als Kondensationsprodukt zu erwartenden Leukomalachitgrün.

Wir haben noch die Molekülverbindungen der Oxalsäure mit Phenol und Kresol mit den mittels Phosphoroxychlorid als Kondensationsmittel erhaltenen Oxalsäurephenylestern verglichen und haben hier allerdings keine stöchiometrische Übereinstimmung gefunden. Die Molekülverbindungen weisen das Verhältnis 1:1 auf; die Ester zeigen das Verhältnis 1 Oxalsäure : 2 Phenol. Diese Nichtübereinstimmung läßt sich hier durch die viel geringere Kondensationsfähigkeit erklären. Diese Molekülverbindungen bilden hier nicht direkte Vorstufen zur Esterbildung, sondern es sind wahrscheinlich nicht faßbare, binäre oder ternäre Molekülverbindungen mit dem Phosphoroxychlorid anzunehmen.

Die Molekülverbindungen der Oxalsäure mit Phenol und Kresol wurden bisher irrtümlicherweise als saure Orthooxalsäureester aufgefaßt. Staub und Smith³⁾ gaben der Verbindung Phenol-Oxalsäure folgende Konstitutionsformel:



¹⁾ Hemilian, B. 7, 1204 [1874].

²⁾ Bistrzycki, B. 35, 3137 [1902], Fußnote.

³⁾ Claparède und Smith, Soc. 63, 358 [1883]: Staub und Smith, B. 17, 1740 [1884].

Analoge Zusammensetzung sollte auch der vermeintliche Ester¹⁾ aus *m*-Kresol und Oxalsäure besitzen. Beide Verbindungen, sowohl mit Phenol als Kresol, besitzen aber nicht das angegebene Verhältnis 1:2, sondern nach unseren Untersuchungen das Verhältnis 1:1. Alle diese Molekülverbindungen sind charakterisiert durch einen unbestimmbaren Schmelzpunkt; sie werden durch Wasser sofort zerlegt und zerfallen auch beim Behandeln mit Benzol in das in Benzol lösliche Phenol und die unlösliche Oxalsäure.

Eine Reihe von Systemen, welche sämtlich Dimethylanilin als Komponente enthalten, tragen alle das gemeinsame Merkmal, daß sie trotz großer Kondensationsfähigkeit bei der Untersuchung des Schmelzdiagrammes gar keine Molekülverbindungen ergeben. Die Kurvenäste schneiden sich alle in einem einzigen Eutektikum. Das ist der Fall bei Benzhydrol-Dimethylanilin (Fig. II), bei Tetramethyldiamino-benzhydrol-Dimethylanilin (Fig. V) und bei *p*-Oxybenzaldehyd-Dimethylanilin (Fig. IV). Das Fehlen jeglicher Molekülverbindung bei diesen Systemen deutet darauf hin, daß hier die Reaktionen anders verlaufen und entweder zunächst binäre Verbindungen der einen Komponente, zum Beispiel Dimethylanilin mit dem Kondensationsmittel (ZnCl_2), in Frage kommen, oder daß die Reaktion erst durch das Zustandekommen einer ternären Molekülverbindung aus den beiden organischen Komponenten und dem Kondensationsmittel eingeleitet wird, ähnlich wie das bei der Friedel und Craftsschen Reaktion der Fall ist.

Theorie der Friedel und Craftsschen Reaktion.

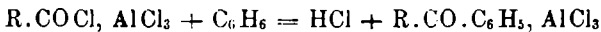
Die theoretische Erklärung dieser Reaktion, die von den meisten Lehrbüchern gegeben wird, stützt sich auf Hypothesen, die niemals bewiesen wurden und die nach dem heutigen Stande der Forschung ganz unhaltbar geworden sind. Es ist auch absolut unmöglich, alle als Friedel und Craftssche bezeichneten Reaktionen mit einer einzigen Theorie zu erklären, da die Wirkungsweise des Aluminiumchlorids eine total verschiedene sein kann, je nachdem das Aluminiumchlorid als Katalysator wirkt oder nicht.

Völlige Klarheit besitzen wir nur über eine Gruppe derartiger Reaktionen, die von Perrier²⁾ näher untersucht worden ist. Säurechloride, zum Beispiel Benzoylchlorid, liefern krystallisierte Molekülverbindungen vom Typus $\text{R.COCl}, \text{AlCl}_3$. Diese Verbindungen

¹⁾ Franz. Patent 403863 [1909].

²⁾ Perrier, C. r. **116**, 1300 [1893]; Thèses Fac. Sciences Paris [1896], pag. 21; B. **33**, 815 [1900].

reagieren in zweiter Phase mit Benzol, und es entsteht dann nach der Gleichung:

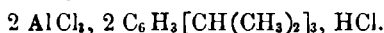


eine stabile Molekülverbindung von Aluminiumchlorid mit Benzophenon, die das Aluminiumchlorid in nicht mehr genügend reaktionsfähigem Zustand enthält. Das Aluminiumchlorid wirkt also hier nicht als Katalysator, sondern in molekularen Mengen.

Auch bei einigen anderen Friedel und Crafts'schen Synthesen tritt das Aluminiumchlorid nicht als Katalysator, sondern in molekularen Mengen in die Reaktion ein. Das ist überall da der Fall, wo die Synthese zu Endprodukten führt, die, wie zum Beispiel das Triphenyl-carbinolchlorid mit Aluminiumchlorid stabile Molekülverbindungen bilden, die das Aluminiumchlorid in nicht mehr reaktionsfähigem Zustand fixieren.

Sieht man aber von all diesen erwähnten Fällen ab, so bleibt eine Gruppe von Aluminiumchlorid-Synthesen übrig, die man als das Gebiet der Friedel und Crafts'schen Reaktionen im engeren Sinne bezeichnen könnte, und wo das Aluminiumchlorid als Katalysator beliebige Mengen Halogenalkyl und Benzol zu kondensieren vermag, also katalytisch wirkt. Friedel und Crafts¹⁾ hatten schon versucht, eine Erklärung für diese Gruppe von Reaktionen zu geben, durch Annahme einer den Zinkalkylen analogen Valenzverbindung: $AlCl_2.C_6H_5$, die aber niemals isoliert werden konnte.

Die Rolle von Zwischenprodukten bei den Aluminiumchlorid-Synthesen sollten dagegen nach Gustavson²⁾ Molekülverbindungen vom Typus AlX_3, C_6H_6 übernehmen. Diese »Verbindungen«, durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Suspension von Aluminiumchlorid in Benzol erhalten, bilden orangefarbige, dickflüssige Öle. Die einzige kristallisierte Verbindung, die Gustavson³⁾ erhalten hat, entspricht nicht dem obigen Typus, sondern sie enthält noch ein Molekül Salzsäure und entspricht der Formel:



Den endgültigen Beweis dafür, daß die von Gustavson angenommenen Molekülverbindungen zwischen Aluminiumchlorid und

¹⁾ Friedel und Crafts, B. **22** Ref., 98 [1889].

²⁾ Gustavson, B. **11**, 2151 [1878]; J. pr. [2] **68**, 209 [1903]; *Ж.* **40**, 1247; C. **1909**, I, 492; B. **16** Ref., 784 [1883]; B. **13** Ref., 157 [1880]; *Ж.* **1**, 448 [1899]; B. **23** Ref., 767 [1890].

³⁾ Gustavson, C. r. **140**, 940 [1905]; C. **1905**, I, 1379; Bull. de l'Acad. St. Petersburg [5] **22**, 57 [1905]; J. pr. [2] **72**, 57 [1905].

Kohlenwasserstoffen nicht existieren, hat 1909 Menschutkin¹⁾ erbracht. Die thermische Analyse zeigte, daß weder Aluminiumchlorid noch Aluminiumbromid mit Benzol, Toluol und Xylol irgendwelche Verbindungen bilden können.

Binäre Verbindungen zwischen Aluminiumchlorid und Kohlenwasserstoffen fallen demnach ganz außer Betracht, aber auch die denkbaren binären Verbindungen zwischen Aluminiumchlorid und Halogenalkylen, die Steele²⁾ angenommen hat, sind noch nicht isoliert worden.

Es blieb noch als dritte Möglichkeit die Annahme binärer Verbindungen zwischen Benzol und Halogenalkylen. Guye und Wrocynski³⁾ haben bereits für das System Benzol-Chloroform nachgewiesen, daß eine Molekülverbindung hier nicht existiert. Wir haben die in einem zur Beobachtung günstigeren Temperaturintervall liegende Schmelzkurve des Systems Bromoform-Benzol aufgenommen, die ebenfalls nur ein einziges Eutektikum zeigt (Fig. VI). Bei einer anderen sehr gut verlaufenden Aluminiumchlorid-Synthese mit *o*-Nitro-benzylchlorid und Benzol schneiden sich die beiden Kurvenäste ebenfalls in einem einzigen Eutektikum (Fig. VI), und es ergibt sich keine Andeutung für die Existenz einer Molekülverbindung.

Da somit durch diese Feststellung sämtliche möglichen Kombinationen von binären Molekülverbindungen ausgeschlossen werden, so bleibt als einzige Möglichkeit die schon von Menschutkin⁴⁾ und Boeseken⁵⁾ gemachte Annahme übrig, daß alle drei Komponenten unter Bildung ternärer Molekülverbindungen zusammentreten müssen. Diese ternären Verbindungen scheinen bei tiefen Temperaturen noch ziemlich stabil zu sein; man kann beispielsweise in Gemengen von Benzol oder Toluol und Halogenalkylen bei tiefen Temperaturen ziemlich viel Aluminiumchlorid auflösen, ohne daß beträchtliche Chlorwasserstoff-Abspaltung eintritt. Derartige kalt filtrierte Lösungen, beispielsweise von Aluminiumchlorid in Toluol und *o*-Nitro-benzylchlorid, entwickeln dann beim Erwärmen äußerst lebhaft Chlorwasserstoff und nehmen dabei nach der Abspaltung des Halogenwasserstoffs sehr stark vertiefte Färbungen an.

¹⁾ Menschutkin, *ZK.* **41**, 1089 [1909]; *C.* **1910**, I, 167.

²⁾ Steele, *Soc.* **83**, 1470 [1903]; *C.* **1904**, I, 98; *P. Ch. S.* **19**, 209 [1904].

³⁾ Guye und Wrocynski, *Journ. chim. phys.* **8**, 201 [1910].

⁴⁾ Menschutkin, *ZK.* **41**, 1089 [1909]; *C.* **1910**, I, 167.

⁵⁾ Boeseken und Prins, *Abb. Akad. d. Wiss. Amsterdam* **19**, 776 [1911]; *C.* **1911**, I, 466; *R.* **30**, 148 [1911].

Die Existenz derartiger ternärer Verbindungen scheint auch aus den Beobachtungen von Walker¹⁾ hervorzugehen, indem beim Zugesetzen von etwas Benzol oder Toluol zu einer Lösung von Aluminiumchlorid in Äthylbromid eine Erhöhung der Leitfähigkeit eintritt.

Experimenteller Teil.

1. System *m*-Nitrobenzaldehyd-Benzol.

Molekülverbindung: $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$, $2\text{C}_6\text{H}_6$.

Die Schmelzkurve bildet drei verschiedene Kurvenäste mit nur einem vollständig ausgeprägten Eutektikum. Die Verlängerung des mittleren Kurvenastes über den oberen Kurvenast hinaus läßt mit aller Deutlichkeit erkennen, daß die Kurve zu einem Maximum ansteigt, das einem Prozentgehalt von 50% Benzol entspricht. Für das Molekülverhältnis 1 *m*-Nitrobenzaldehyd : 2 Benzol berechnet sich der Gehalt an Benzol zu 50.8%.

m-Nitrobenzaldehyd kondensiert sich mit Benzol unter dem Einfluß von Schwefelsäure bei Zimmertemperatur innerhalb 24 Stunden zu *m*-Nitrotriphenylmethan. Die Ausbeute ist nach Tschacher²⁾ quantitativ. Das Kondensationsprodukt entspricht in seiner Zusammensetzung der Molekülverbindung.

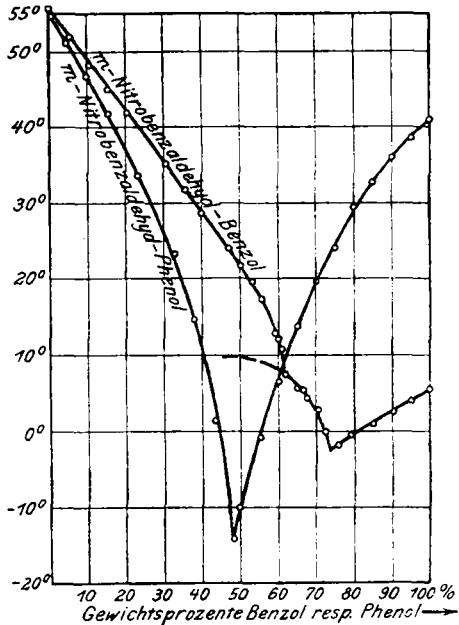


Fig. I.

2. System *m*-Nitrobenzaldehyd-Phenol (Fig. I).

Das Schmelzdiagramm zeigt ein einziges Eutektikum und der stetige Verlauf der beiden Kurvenäste schließt die Existenzmöglichkeit einer Molekülverbindung aus. Dementsprechend zeigt das System keine Kondensationsfähigkeit.

¹⁾ Walker, Soc. 84, 1082 [1904]; C. 1904, II, 975.

²⁾ Tschacher, B. 21, 188 [1888].

Das von Varda und Zenoni mit Schwefelsäure erhaltene amorphe Pulver, das schon bei 60° schmilzt, kann unmöglich das erwartete *m*-Nitro-*p'*,*p''*-dioxy-triphenylmethan sein.

3. System *p*-Oxybenzaldehyd-Phenol.

Molekülverbindung: $C_6H_4(OH).CHO, C_6H_5.OH.$

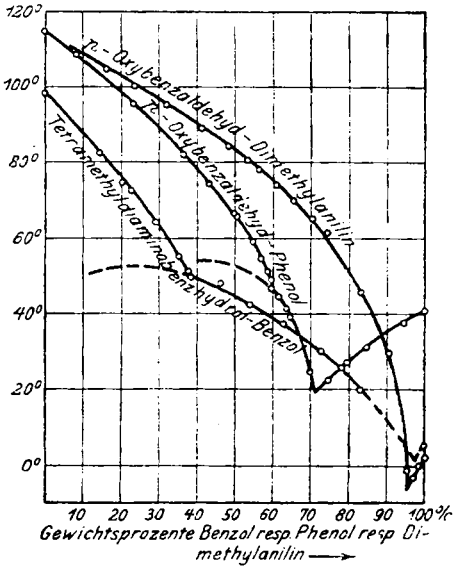


Fig. IV.

und auch nach Zulkowsky²⁾ durch Kondensation nach dem Schema: 2 Aldehyd + 2 Phenol — H_2O , er entspricht also sehr gut dem Verhältnis der Molekülverbindung, das 1 : 1 gefunden wurde.

4. System Benzhydrol-Benzol.

Molekülverbindung: $(C_6H_5)_2CH.OH, C_6H_6.$

Das Benzhydrol wurde durch Reduktion von Benzophenon mit Zink in alkalischer Lösung nach Zagumenny³⁾ dargestellt.

Das Kurvenbild ergibt bei 30% Benzolgehalt ein Maximum. Für die Molekülverbindung aus 1 Mol. Benzol und 1 Mol. Benzhydrol berechnen sich 29.7% Benzol.

¹⁾ Liebermann und Schwarzer, B. 11, 1437 [1878].

²⁾ Zulkowsky, M. 5, 115 [1884].

³⁾ Zagumenny, A. 184, 174 [1876].

Beim Kochen mit Phosphorpentoxyd kondensieren sich Benzhydrol mit Benzol zum Triphenylmethan¹⁾. Es zeigt sich hier Übereinstimmung mit der

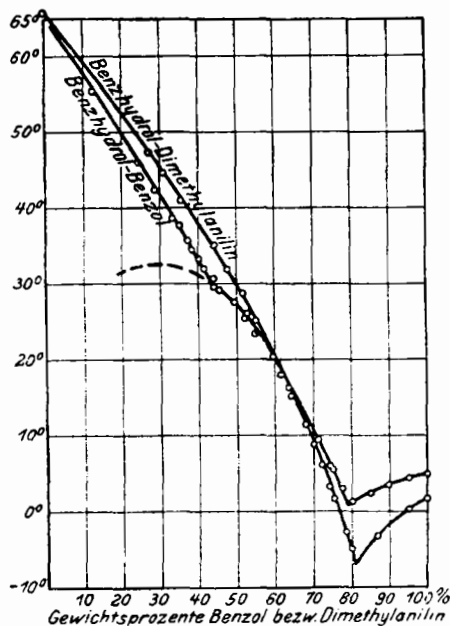


Fig. II.

Molekülverbindung; entsprechend der starken Dissoziation der letzteren ist aber die Ausbeute gering und wird erst durch Erhitzen im Rohr auf 50% gesteigert.

5. System Benzhydrol-Phenol.

Molekülverbindungen: $(C_6H_5)_2CH.OH$, $C_6H_5.OH$
und $(C_6H_5)_2CH.OH$, $2C_6H_5.OH$.

Das Schmelzdiagramm weist zwei vollständig ausgebildete und ein verdecktes Eutektikum auf; dementsprechend entstehen zwei Maxima, das eine, vollständig ausgebildete, mit einem Prozentgehalt von 50% Phenol und dem Schmp. 59.5°, das andere, in der Verlängerung des verdeckten Kurvenastes liegende, mit 34% Phenol und dem Schmp. 43°. Für die erstere Verbindung berechnen sich, dem

¹⁾ Hemilian, B. 7, 1204 [1874].

Verhältnis 1 Benzhydrol : 2 Phenol entsprechend, 50.8 % Phenol, für die letztere, dem Verhältnis 1 : 1 zufolge, 33.8 % Phenol.

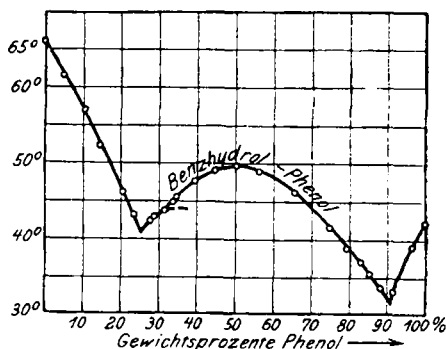


Fig. III.

Bistrzycki¹⁾ erhielt *p*-Oxy-triphenylmethan durch Kondensation von Benzhydrol in Benzollösung mittels Zinntetrachlorid. Das stöchiometrische Verhältnis entspricht auch hier der einen dieser Molekülverbindungen.

6. System Tetramethyldiamino-benzhydrol-Benzol (Fig. IV).

Molekülverbindung: $[(\text{CH}_2)_2\text{N} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4)]_2\text{CH} \cdot \text{OH}$, C_6H_6 .

Das Hydrol wurde nach Möhlau und Klopfer²⁾ durch Reduktion des Michlerschen Ketons mit Amylalkohol und Natrium erhalten. Das Schmelzdiagramm zeigt die Existenz einer einzigen Molekülverbindung an, die ungefähr 20–25 % Benzol enthält. Für das Verhältnis: 1 Tetramethyldiamino-benzhydrol : 1 Benzol berechnen sich 22.4 % Benzol. Diese Molekülverbindung entspricht dem als Kondensationsprodukt zu erwartenden Leukomalachitgrün.

7. System Oxalsäure-Phenol.

Molekülverbindung: $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$.

Die Aufnahme eines Schmelzdiagrammes ist hier vereitelt durch die geringe Löslichkeit der Oxalsäure in Phenol und durch die große Zersetzlichkeit der Oxalsäure, die das Erhitzen über 100° hinaus nicht verträgt. Wegen dieser geringen Löslichkeit von Oxalsäure in Phenol läßt sich die Molekülverbindung nur so erhalten, daß man ein Gemisch von Oxalsäure und Phenol aus Eisessig umkrystallisiert. Die ausgeschiedenen Krystalle entsprechen aber keinem Ester, wie Staub

¹⁾ Bistrzycki, B. **35**, 3237 [1902], Fußnote.

²⁾ Möhlau und Klopfer, B. **32**, 2148 [1899].

und Smith¹⁾ angenommen haben; die erhaltene Molekülverbindung besitzt auch nicht die Zusammensetzung 1 Oxalsäure : 2 Phenol, sondern die Titration mit Normallauge ergab das Molekülverhältnis 1 Oxalsäure : 1 Phenol.

5.5357 g Sbst. wurden auf 250 ccm Wasser gelöst, davon je 25 ccm titriert mit symmetrischem Trinitrobenzol als Indicator²⁾.

Für das Mol.-Verhältnis 1 Oxalsäure : 1 Phenol ber. 90.5 ccm Normallauge.

» » » 1 » : 2 » » 79.65 » »

Durch Titration der Mol.-Verbindung gef. 95.6, 95.6, 95.5, 95.6 ccm Normallauge.

Das von Nencki³⁾ durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 130° erhaltene Kondensationsprodukt enthält neben etwas Aurin den neutralen Ester der Oxalsäure, der in kalter Natronlauge sich nicht sofort, sondern erst beim längeren Schütteln auflöst. Beim Ansäuern erfolgt keine Fällung.

0.0536 g Sbst.: 0.1376 g CO₂, 0.0206 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₄. Ber. C 69.41, H 4.09.

Gef. » 70.01, » 4.30.

Das Kondensationsprodukt entspricht somit dem neutralen Phenol-ester der Oxalsäure und zeigt keine Übereinstimmung mit der Molekülverbindung.

8. System Oxalsäure-*m*-Kresol.

Molekülverbindung: C₂O₄H₂, C₆H₄(CH₃)(OH).

Diese Verbindung wurde ebenfalls irrtümlich als Ester des *m*-Kresols aufgefaßt⁴⁾.

In 62 g *m*-Kresol wurden allmählich 3.1 g wasserfreie Oxalsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade eingetragen. Die heiß filtrierte Lösung schied Krystalle ab, welche auf Ton gepreßt und kurze Zeit im Vakuum aufbewahrt wurden.

Mit wenig Wasser schmilzt die Verbindung sofort zusammen unter Zerfall in die Komponenten.

6.2879 g Sbst. wurden mit 50 ccm kaltem Wasser geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen war. Die erhaltene Lösung wurde hernach dreimal mit Benzol ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung ergab nach dem Eindunsten 2.7650 g Oxalsäure = 43.97%. Die Benzollösung hinterließ nach dem Verdunsten 3.3709 g *m*-Kresol = 53.6%. Berechnet für die Molekülverbindung: 1 Oxalsäure : 1 Kresol 45.4% Oxalsäure und 54.6% *m*-Kresol.

¹⁾ Staub und Smith, B. **17**, 1740 [1884].

²⁾ Bader, Fr. **31**, 58 [1892].

³⁾ Nencki, J. pr. [2] **25**, 282 [1882].

⁴⁾ Franz. Patent 403863 [1909].

Der Oxalsäure-Rückstand (2.7650 g) wurde auf 1 l Wasser gelöst; davon je 50 ccm mit $\frac{1}{5}$ -KMnO₄ titriert, erforderten im Mittel 14.87 ccm, was einer Gesamtmenge von 2.6766 g Oxalsäure entspricht.

Wir haben durch Erhitzen von Kresol und Oxalsäure mit Phosphoroxychlorid auch den Kresolester dargestellt, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 103° (korr. 104°) zeigt. Die Substanz löst sich nicht sofort in Natronlauge. Beim Schütteln während einiger Minuten tritt dagegen Lösung ein, und beim Ansäuern mit Salzsäure fällt kein Niederschlag mehr aus. Beim Abkühlen heiß gesättigter alkoholischer Lösungen schieden sich rasch farblose Krystallnadeln aus, die sich aber beim Stehen über Nacht wieder auflösten. Der neutrale Kresolester der Oxalsäure ist hierbei offenbar verseift worden.

0.1464 g Sbst.: 0.3810 g CO₂, 0.0654 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₄. Ber. C 71.11, H 5.19.

Gef. » 70.97, » 4.99.

Bei einem unter anderen Bedingungen ausgeführten Kondensationsversuch wurde ein bei 173° schmelzender, farbloser Körper erhalten von der Zusammensetzung C₂₄H₁₉O₃.

0.1728 g Sbst.: 0.5140 g CO₂, 0.0822 g H₂O. — 0.1524 g Sbst.: 0.4515 g CO₂, 0.0720 g H₂O.

C₂₄H₁₉O₃. Ber. C 81.13, H 5.35.

Gef. » 81.12, 80.8, » 5.32, 5.40.

9. System Benzhydrol-Dimethylanilin (Fig. II).

Das Schmelzdiagramm gibt keine einzige Molekülverbindung zu erkennen. Trotzdem erhielt O. Fischer¹⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf ein Gemisch von Benzhydrol und Dimethylanilin fast quantitativ Dimethylamino-triphenylmethan.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Systeme, welche Dimethylanilin als eine Komponente enthalten, geben keine einzige Molekülverbindung, trotzdem sie leicht kondensierbar sind. In allen diesen Fällen müssen daher binäre oder ternäre Verbindungen mit dem Kondensationsmittel auftreten.

10. System Tetramethyldiamino-benzophenon-Dimethylanilin.

Auch dieses System gibt, trotzdem es sich mit PCl₃, POCl₃ und AlCl₃ leicht kondensieren läßt, keine einzige Molekülverbindung.

¹⁾ O. Fischer, B. **11**, 951 [1878]. A. **206**, 113 [1889].

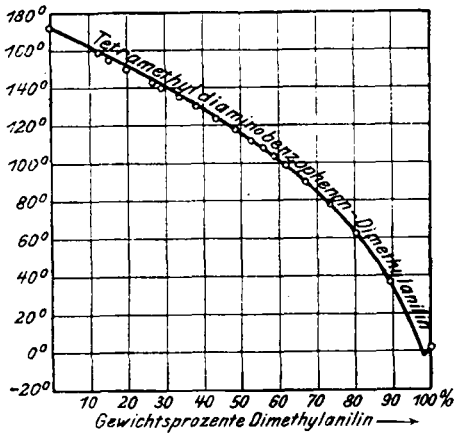


Fig. V.

11. System *p*-Oxybenzaldehyd-Dimethylanilin (Fig. IV).

Das vollständige Fehlen irgendwelcher Molekülverbindungen läßt auch hier erkennen, daß die leicht erfolgende Kondensation zum *p*-Oxyphenyl-tetramethyldiaminodiphenyl-methan andere Bahnen einschlägt und wahrscheinlich über binäre oder ternäre Zwischenstufen, welche das Kondensationsmittel $ZnCl_2$ enthalten, hinweggeht.

Bei dem System Tetramethyldiamino-benzhydrol-Dimethylanilin ward die Aufnahme eines Schmelzdiagrammes unmöglich, weil sich bei der erforderlichen hohen Temperatur das Hydrol tiefgreifend verändert. Es scheint hierbei neben Wasser auch noch Formaldehyd abgespalten zu werden, und es entsteht ein bei über 300° schmelzender, nicht näher untersuchter Körper; Leukokrystallviolett läßt sich nicht nachweisen.

12. System Bromoform-Benzol.

Das Schmelzdiagramm zeigt keine Molekülverbindung an.

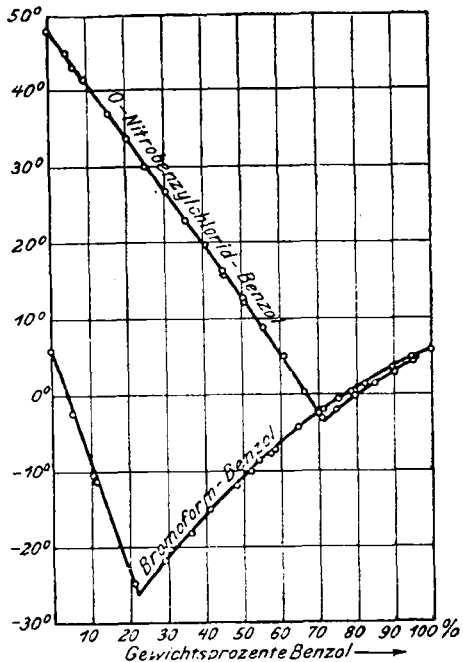


Fig. VI.

13. System *o*-Nitro-benzylchlorid-Benzol (Fig. VI).

Auch hier tritt keine Molekülverbindung auf, trotzdem sich die Komponenten sehr leicht mittels Aluminiumchlorid kondensieren lassen.

123. Emil Fischer und Kurt Heß: Verbindungen einiger Zucker-Derivate mit Methyl-magnesiumjodid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. März 1912.)

Die Aceto-brom-glucose hat bekanntlich für die Synthese von Glucosiden, Disacchariden und ähnlichen Zuckerderivaten wertvolle Dienste geleistet. In der Hoffnung, hier auch die Synthesen von Barbier-Grignard anwenden zu können, haben wir sie in ätherischer Lösung mit Methyl-magnesiumjodid zusammengebracht. Dabei entsteht sofort ein unlösliches Additionsprodukt als farbloser, amorpher Niederschlag. Unter den richtigen Bedingungen dargestellt, hat dieses Produkt die Zusammensetzung $C_{14}H_{19}BrO_9 + 2 MgCH_3J$. Durch Wasser wird es sofort zersetzt unter Rückbildung von Acetobromglucose. Auch Alkohole wirken energisch darauf ein, und bei Anwendung von Methylalkohol gelingt es, aus den Reaktionsprodukten β -Methyl-glucosid, allerdings nur in ziemlich kleiner Menge, zu isolieren.

Ebenso wie die Acetobromglucose addieren Pentacetyl-glucose, Tetracetyl-glucose und das Tetracetyl-methylglucosid zwei Moleküle Methyl-magnesiumjodid. Über die Konstitution dieser Verbindungen läßt sich noch kein sicheres Urteil fällen. Auch hat sich unsere Hoffnung, diese Magnesiumverbindungen für neue Synthesen zu verwerten, noch nicht erfüllt.

Aceto-brom-glucose und Methyl-magnesiumjodid.

Das Additionsprodukt wird am besten in ätherischer Lösung dargestellt. Gießt man die Lösung der Acetobromglucose allmählich in die Lösung des Methylmagnesiumjodids, so besitzt der Niederschlag die oben angegebene Zusammensetzung, selbst wenn ein erheblicher Überschuß von Methylmagnesiumjodid vorhanden ist. Bringt man aber umgekehrt die Magnesiumlösung zur Acetobromglucose, so enthält der Niederschlag weniger Magnesium und ist wahrscheinlich ein Gemisch.

Dementsprechend haben wir 5 g Magnesium und 28 g Jodmethyl in 150 ccm ganz trockenem Äther gelöst, die Flüssigkeit von einem kleinen