

Der 2.6-Dimethyl-pyridin-3-carbonsäure-äthylester, ein schwach gelblich gefärbtes Öl, besitzt einen eigenartigen, anhaftenden Geruch und ist mit Wasserdämpfen, wenn auch schwer, flüchtig. Er siedet bei 129—130° (F. g. i. D.) und 18 mm Druck oder bei 244—245° (F. g. i. D.) und 747 mm Druck¹⁾.

Physikalische Konstanten: Volumgewicht $d_4^{20} = 1.060$; Brechungsexponent $n_D^{20} = 1.5070$. Mol.-Refr. M_{Na} gefunden = 50.25; für $C_{10}H_{13}O_2N\sqrt{2}$ berechnet²⁾ = 49.71.

0.2240 g Sbst.: 0.5498 g CO_2 , 0.1446 g H_2O . — 0.1820 g Sbst.: 12.8 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$. Ber. C 67.04, H 7.26, N 7.82.

Gef. » 66.90, » 7.23, » 8.13.

Pikrat: Aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in Form gelber Nadeln vom Schmp. 137°.

Pikrolonat: Aus alkoholischer Lösung gelbe Nadeln vom Schmp. 142° unter Zersetzung.

Bei der Eliminierung der Carbäthoxygruppe entstand lediglich 2.6-Dimethyl-pyridin³⁾. Denn das Abbauprodukt siedete bei 142—143° unter 730 mm Druck, sein Quecksilberdoppelsalz schmolz bei 186°, sein Chloraurat bei 124.5°, sein Chlorplatinat bei 208°; bei der Oxydation endlich entstand die Pyridin-2.6-dicarbonsäure⁴⁾ vom Schmp. 230°⁵⁾.

270. J. v. Braun und H. Deutsch: Synthesen in der fettaromatischen Reihe. V. ω, ω' -Diaryl-paraffine.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 4. Juli 1912.)

Vor mehreren Jahren hat der eine von uns gezeigt⁶⁾, daß die Einwirkung von Natrium auf geiodete Phenyläther, $C_6H_5O \cdot (CH_2)_x \cdot J$, die vom γ -Phenoxy-propyljodid, $C_6H_5O \cdot (CH_2)_3 \cdot J$, ab im Sinne der Würtzischen Reaktion verläuft, nicht nur die zu erwartenden Diphenoxy-Verbindungen, $C_6H_5O \cdot (CH_2)_x \cdot (CH_2)_x \cdot OC_6H_5$, liefert,

¹⁾ Weiß, B. **19**, 1305 [1886] gibt den Siedepunkt bei 240° unter Atmosphärendruck an; Knoevenagel und Fuchs, B. **36**, 2857 [1903] fanden 140—142° unter 30 mm Druck.

²⁾ Ph. Ch. **75**, 605 [1911]; **79**, 484 [1912].

³⁾ Ladenburg und Roth, A. **247**, 28 [1888].

⁴⁾ Ladenburg und Roth, A. **247**, 33 [1888].

⁵⁾ Weitere Belege findet man in der Dissertationsschrift von Ernst Milarch, Jena 1911.

⁶⁾ B. **42**, 4541 [1909].

sondern daneben immer ein Gemenge von gesättigten und ungesättigten Monophenyläthern, $C_6H_5O.C_xH_{2x+1}$ und $C_6H_5O.C_xH_{2x-1}$ [z. B. $C_6H_5O.(CH_2)_3.CH_2.CH_3$ und $C_6H_5O.(CH_2)_3.CH:CH_2$ aus $C_6H_5O.(CH_2)_5$.J] entstehen läßt, die ihre Bildung wohl einem Auseinanderreißen der Kette $C_6H_5O.(CH_2)_x.(CH_2)_x.OC_6H_5$ im Augenblick der Entstehung verdanken und deren Menge relativ groß bei kleinem x ist und immer geringer bei wachsendem x wird.

Ganz ähnliche Verhältnisse scheinen auch bei der Einwirkung von Natrium auf phenoxylfreie aliphatische Halogenverbindungen vorzuliegen: denn während bei den höhermolekularen der gesättigte Kohlenwasserstoff mit der doppelten Anzahl von Kohlenstoffatomen das fast alleinige Reaktionsprodukt zu bilden pflegt¹⁾, treten bei den niederen auch gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit der dem Halogenid entsprechenden Zahl von Kohlenstoffatomen auf. Allerdings sind die Angaben über die letzteren wenig genau — was natürlich durch die mit ihrer gasförmigen Natur zusammenhängenden experimentellen Schwierigkeiten vollständig erklärt wird —, ja diese Angaben stimmen auch bei den einzelnen Gliedern wenig überein: denn während z. B. nach Schorlemmer Isopropyljodid neben Diisopropyl reichlich Propan und Propylen bildet²⁾, erfolgt nach Buckeisen und Wanklyn aus Jodmethyl neben Äthan zwar reichliche Methanbildung, Äthylen dagegen (das natürlich aus primär gebildeten Methylen resultiert), findet sich im Reaktionsgemisch nur in sehr geringer Menge vor³⁾.

Unter diesen Umständen schien es uns erwünscht, die in letzter Zeit von uns zugänglich gemachte Reihe von fettaromatischen Halogenverbindungen, $C_6H_5.(CH_2)_x.Cl$, auf ihr Verhalten gegen Natrium zu untersuchen: denn bei dem weit höheren Siedepunkt war hier eine relativ leichte Isolierung der sämtlichen, bei der Würtzchen Reaktion entstehenden Produkte zu erwarten, und es bot sich somit die Aussicht, genauer als dies bisher in der reinen Fettreihe möglich war, den Gang dieser Reaktion mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette verfolgen zu können. Praktisch boten die Versuche insofern Interesse, als durch sie das weite Gebiet höhermolekularer Diaryl-paraffine zugänglich gemacht werden mußte.

Das Resultat nun, welches wir bei der Untersuchung der Phenyl-alkylhalogenide — von der Phenyl-äthyl- bis zur Phenyl-heptyl-Reihe herauf — erhalten haben⁴⁾, erwies sich als recht eigenartig und zeigt, daß wir über die sämtlichen Vorgänge, die sich zwi-

¹⁾ Vergl. Krafft, B. 19, 2219 [1886].

²⁾ A. 144, 188 [1867]. ³⁾ A. 116, 330 [1860].

⁴⁾ Vergl. Abschnitt II.

schen einem Halogenkörper und Natrium bei Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels abspielen können, noch gar nicht im Klaren sind.

Wir stellten vor allem fest, daß die Reaktionsfähigkeit der fettaromatischen Halogenkörper von ihrer Molekulargröße ziemlich unabhängig ist — sie ist bei den niederen und bei den höheren Gliedern eine gleich energische, einerlei ob bei Gegenwart von Äther oder Benzol gearbeitet wird —, und daß sie ferner auch von der Natur des Halogens nicht im geringsten beeinflußt wird; insbesondere war es uns nicht möglich, zwischen der Reaktionsfähigkeit der Chlor- und der Bromderivate den geringsten Unterschied wahrzunehmen, so daß die in allen Lehrbüchern ¹⁾ vorgetragene Anschauung, als ob sich die Jodverbindungen besser als die Bromverbindungen, und diese besser als die Chlorverbindungen für die Würtz'sche Reaktion eigneten, in dieser allgemeinen Form sicher nicht richtig ist ²⁾. — Was nun die in der fettaromatischen Reihe entstehenden Reaktionsprodukte betrifft, so werden in allen Fällen Diaryl-paraffine gebildet, nämlich

1.4-Diphenyl-butan, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot C_6H_5$ (I) aus $C_6H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot Cl$

1.6-Diphenyl-hexan, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_6 \cdot C_6H_5$ (II) » $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot Cl$

1.8-Diphenyl-octan, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_8 \cdot C_6H_5$ (III) » $C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot Cl$

1.10-Diphenyl-decan, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_{10} \cdot C_6H_5$ (IV) aus $C_6H_5 \cdot (CH_2)_5 \cdot Cl$

1.12-Diphenyl-dodecan, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_{12} \cdot C_6H_5$ (V) » $C_6H_5 \cdot (CH_2)_6 \cdot Cl$

1.14-Diphenyl-tetradecan, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_{14} \cdot C_6H_5$ (VI) » $C_6H_5 \cdot (CH_2)_7 \cdot Cl$,

die Ausbeute aber, in welcher sie entstehen, ist sehr verschieden und hängt von einem sehr eigenartigen Faktor ab, nämlich der Zahl der Methylengruppen im Ausgangshalogenid: ist diese Zahl eine ungerade, so erscheint das Diaryl-paraffin als Hauptreaktionsprodukt (70—80%), so daß das Phenylpropyl-, Phenylamyl- und Phenylheptylchlorid in Bezug auf den Umfang, zu dem sie in die Kohlenwasserstoffe II, IV und VI übergehen, sich dem einzigen, bisher untersuchten Chlorid der fettaromatischen Reihe, dem Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$, ganz zur Seite stellen; ist dagegen die Zahl der Methylengruppen eine gerade, so wird die Ausbeute an dem Diarylparaffin (I, III, V) ganz außerordentlich herabgedrückt und übersteigt bei Anwendung von Äther kaum 15—20%. Das, was nun in den ersten drei Fällen als Nebenprodukt und in den drei letzten

¹⁾ Vergl. z. B. Elbs, Synthetische Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen Bd. II, S. 58; Posner, Synthetische Methoden der organischen Chemie S. 31.

²⁾ An einigen Beispielen hat übrigens schon früher (B. 24, 1025 [1891]) Hartmann gezeigt, daß Jodide bei der Würtz'schen Reaktion bequem durch Bromide ersetzt werden können.

Fällen als Hauptprodukt neben dem Diarylparaffin gebildet wird, ist nicht etwa, wie man von vornherein annehmen könnte, ein Gemenge von gesättigtem und ungesättigtem Kohlenwasserstoff mit einer dem Ausgangschlorid entsprechenden Zahl von Kohlenstoffatomen, sondern es werden vielmehr ausschließlich gesättigte Phenylalkylverbindungen (vom Äthylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_2H_5$, bis zum Heptylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_7H_{15}$, herauf) gebildet, die auch nicht die geringste Beimengung von Phenylolefinen aufweisen.

Es ist in hohem Grade wahrscheinlich¹⁾, daß als Zwischenprodukte bei der Würtz'schen Reaktion Natriumverbindungen auftreten, denen man wohl die Zusammensetzung $R.Na_2.Cl$ erteilen muß. Die Bildung eines Kohlenwasserstoffs $R.H$ ist dann wohl kaum anders zu deuten, als daß eine solche Natriumverbindung leichter vom Lösungsmittel angegriffen wird, als daß sie mit einem zweiten Molekül $R.Cl$ reagiert, und wenn das richtig ist, so muß der Umfang, in welchem $R.H$ entsteht, von der Natur des Lösungsmittels abhängen. Das ist nun in der fettaromatischen Reihe in der Tat der Fall: nimmt man statt Äther Benzol, so erfolgt die Reaktion mit derselben Energie, es werden aber in den Fällen I, III und V Äthyl-, Butyl- und Hexylbenzol in weit geringerem Umfang gebildet, und die Ausbeute an dem Diarylparaffin schnell in die Höhe (bis auf 50—60%). Sie erreicht immerhin noch nicht den Umfang, in welchem Diarylparaffine aus fettaromatischen Halogenverbindungen mit ungerader Zahl von Methylengruppen gebildet werden, so daß gegen die Bildung von Körpern $C_6H_5 \cdot (CH_2)_n \cdot C_6H_5$ mit einer durch 4 teilbaren Zahl n zweifellos ein Widerstand sterischer Natur sich geltend macht. Wir stehen hier vor einer Tatsache, die, wie wir glauben, bisher jeder Analogie ermangelt, und die wir einstweilen bloß registrieren möchten, ohne zu versuchen, sie vor der Beschaffung weiteren experimentellen Materials, mit der wir beschäftigt sind, erklären zu wollen.

Von den in dieser Mitteilung beschriebenen Diphenylparaffin-Verbindungen haben das 1.10-Diphenyl-decan (IV) kürzlich Borsche und Wollemann dargestellt²⁾, welche von dem von Auger³⁾ aus $Cl.CO.(CH_2)_8.CO.Cl$ und Benzol dargestellten Diketon, $C_6H_5.CO.(CH_2)_8.CO.C_6H_5$, ausgegangen sind und darin auf einem Umwege die $.CO$ -Gruppen durch CH_2 ersetzt haben; die beiden Forscher haben auch eine analoge Darstellung anderer Diphenylparaffine in Aussicht gestellt. Wir glauben, daß der von uns beschrittene Weg bedeutend einfacher ist, zumal es uns, wie im Folgenden gezeigt wird⁴⁾, gelungen ist, die Darstellung einiger fettaromatischer Halogenverbindungen zu vereinfachen, so daß er für die Gewinnung derjenigen Glieder der Reihe $C_6H_5 \cdot (CH_2)_n \cdot C_6H_5$, worin n durch 2 teil-

1) Vergl. Krafft und Göttig, B. 21, 3180 [1888].

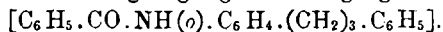
2) B. 44, 3185 [1911]. 3) A. ch. [6] 22, 361 [1891].

4) Vergl. Abschnitt I.

bar ist, der Diketon-Methode vorzuziehen sein dürfte. Selbstverständlich behält aber die Methode von Borsche und Wollemann ihre Bedeutung bei einer Anzahl von Diarylparaffinen mit ungerader Zahl von Methylengruppen. Beide Verfahren liefern ausschließlich symmetrische Verbindungen. Ein Weg, der an die Enden einer aliphatischen Kette zwei verschiedene aromatische Reste anzugliedern erlaubt, ergibt sich aus der Beobachtung¹⁾, daß die Selbstkondensation von Halogenverbindungen, $C_6H_5.R.Cl$ resp. $C_6H_5.R_1.CO.Cl$ zu ringförmigen Gebilden unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid an das Vorhandensein einer mittleren Zahl von C-Atomen in der Seitenkette gebunden ist: sie bleibt aus, wenn diese Zahl über ein bestimmtes Maß wächst, oder unter eine untere Grenze herabgeht, und das Halogen kann dann bequem gegen beliebige aromatische Reste ausgetauscht werden.

Die Umwandlung der reaktionsträgen Diarylparaffine in zu weiteren Umsetzungen geeignete Derivate²⁾ erwies sich nicht ganz leicht, denn die einfachsten Methoden, die ein Eindringen in den Benzolkern gestatten, die Nitrierung und die Sulfurierung, führen hier zu Abkömmlingen, die keine Reinigung zulassen.

Wir fanden schließlich, daß das Oxalylchlorid, das in neuester Zeit von Staudinger³⁾ einerseits und von Liebermann und dessen Schülern⁴⁾ andererseits zur Carboxylierung aromatischer Verbindungen, u. a. des Dibenzyls, angewandt worden ist, auch im Gebiete der höheren Diarylparaffine, wie zu erwarten war, sehr gute Dienste leistet und zweifeln nicht, daß es von den so zugänglichen Diarylparaffincarbonsäuren aus möglich sein wird, das ausgedehnte Gebiet der höheren Diarylparaffin-Derivate nach zahlreichen Richtungen hin so zu durchforschen, wie dies bisher — allerdings nur teilweise — beim Diphenyl-methan und *s*-Diphenyl-äthan geschehen ist. Für die dazwischen liegende Reihe des Diphenyl-propans, $C_6H_5.(CH_2)_3.C_6H_5$, ergibt außerdem die Aluminiumchlorid-Kondensation des vom Chinolin aus zugänglichen *o*- γ -Chlorpropyl-benzanilids, $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.(CH_2)_3.Cl$ mit Benzol ein sehr leicht zugängliches und für mannigfache weitere Untersuchungen geeignetes Ausgangsmaterial



I. Zur Darstellung fettaromatischer Halogenverbindungen.

Wie in der I. und II. Abhandlung hervorgehoben worden ist, stehen uns, wenn wir über einen beliebigen Halogenkörper $C_6H_5.R.Cl$

¹⁾ Vergl. Abschnitt III.

²⁾ Vergl. Abschnitt IV.

³⁾ B. 45, 1594 [1912], daselbst weitere Literaturangaben.

⁴⁾ B. 44, 202, 852, 1453 [1911]; 45, 1186 [1912].

verfügen, drei Methoden zu Gebote, die das Heraufrücken zum nächst höheren Homologen, $C_6H_5 \cdot R \cdot CH_2 \cdot Cl$, zulassen: 1. die Bouveaultsche Säureester-Reduktion, 2. die Braunsche Imidchlorid-Spaltung und 3. die Grignardsche Umsetzung mit Magnesium und Trioxymethylen.

Von diesen Methoden hatten wir Gebrauch gemacht, um von den zwei, auf anderen Wegen erhältlichen Chloriden, dem Phenyl-propylchlorid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot Cl$, und dem Phenyl-amylchlorid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_5 \cdot Cl$, zu Verbindungen der Phenylbutan-Reihe auf der einen und der Phenylhexan- und Phenylheptan-Reihe auf der anderen Seite aufzurücken. Am wenigsten hatten wir die Grignardsche Methode benutzt, obgleich der Weg an sich der kürzeste ist: denn wir fanden, daß in der fettaromatischen Reihe die synthetische Wirkung des Magnesiums eine recht umfangreiche zu sein pflegt, dann aber auch, daß das Trioxymethylen in sehr unzuverlässiger Weise reagiert: einmal liefert es relativ gute, ein anderes Mal unter scheinbar denselben Bedingungen ganz schlechte Ausbeuten. Beide Übelstände lassen sich nun, wie wir bei öfterer Wiederholung der Versuche fanden, bis zum gewissen Grade beseitigen: die synthetische Wirkung des Magnesiums wird sehr eingedämmt, wenn man es bei recht tiefer Temperatur einwirken läßt (man leitet die Reaktion am besten bei gewöhnlicher Temperatur ein, und läßt sie dann unter Eis-Kochsalz-Kühlung ablaufen) und das unzuverlässig wirkende Trioxymethylen wird zweckmäßig durch den Chlor-methyläther, $Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$, ersetzt, welchen bereits Hamonet¹⁾ und Dionneau²⁾ in einigen anderen Fällen zum Ersatz von Halogen durch $\cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ ($R \cdot MgBr + Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3 = BrMgCl + R \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$) benutzt haben.

Wird mit 1 Atom Magnesium in der Kälte grignardiertes Phenyl-propylbromid mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Chlormethyläther tropfenweise und unter guter Kühlung versetzt, so findet lebhaftere Reaktion unter Abscheidung einer festen, grauweißen Masse statt: man erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, setzt Eiswasser und verdünnte Säure zu, und erhält beim Fraktionieren des Reaktionsproduktes 1. bis 106° (16 mm) ein Gemenge von Propyl-benzol und [Phenyl-butyl]-methyl-äther, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot O \cdot CH_3$, 2. von $106-140^\circ$ (Hauptmenge $106-120^\circ$) den fast reinen neuen Äther und 3. einen Rückstand (ca. 12%), der erst um 200° überdestilliert und sich als das fast reine, im nächsten Abschnitt beschriebene 1.6-Diphenyl-hexan, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_6 \cdot C_6H_5$, erweist.

Fraktion 2 geht bei nochmaligem Destillieren fast konstant bei 108° unter 11 mm Druck über und stellt eine wasserhelle, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit dar:

0.1590 g Sbst.: 0.4677 g CO_2 , 0.1384 g H_2O .

$C_{11}H_{16}O$. Ber. C 80.49, H 9.75.

Gef. » 80.22, » 9.74.

¹⁾ Bl. [3] 33, 513 [1905].

²⁾ Bl. [4] 7, 327 [1910].

Ihre Menge beträgt fast 45 % des angewandten Phenyl-propylbromids, während eine weitere Quantität sich aus Fraktion 1 durch langsames Destillieren gewinnen läßt; für eine möglichst quantitative Isolierung der Halogenverbindungen der Phenylbutan-Reihe ist dies aber nicht einmal nötig, da eine Entfernung des Propylbenzols durch Fraktionierung sich nach Ersatz von OCH_3 durch Halogen sehr bequem erreichen läßt. Wenn man z. B. alles, was beim Fraktionieren des rohen Äthers unterhalb von 140° übergeht, mit dem doppelten Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure 5 Stunden auf $130\text{--}140^\circ$ erwärmt, und dann das Reaktionsprodukt destilliert, so erhält man unterhalb von 100° (18 mm) eine ganz bromfreie Fraktion von Propylbenzol (ca. 20 % des Phenyl-propylbromids), bis 135° nur eine sehr geringe Zwischenfraktion, und der Rest destilliert unter Hinterlassung eines unbedeutenden Rückstandes vollständig konstant bei $139\text{--}140^\circ$ als reines Phenyl-butylbromid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.}(\text{CH}_2)_4\text{.Br}$, über, in einer Ausbeute, die 63 % des Ausgangsmaterials entspricht. Das Verfahren ist entschieden bequemer, als die früher von uns benutzten.

In ganz derselben Weise gestaltet sich auch die Einwirkung von Magnesium und Chlormethyläther auf Phenyl-amylbromid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.}(\text{CH}_2)_5\text{.Br}$. Der [Phenyl-hexyl]-methyl-äther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.}(\text{CH}_2)_6\text{.O.CH}_3$, kann durch Destillation sehr leicht in reinem Zustande gewonnen werden: er siedet unter 13 mm konstant bei 140° und stellt eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar:

0.1459 g Sbst.: 0.4322 g CO_2 , 0.1360 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. C 81.25, H 10.42.

Gef. » 80.8, » 10.43.

Er geht bei der Behandlung mit Halogenwasserstoffsäuren leicht in die früher beschriebenen Halogenverbindungen der Phenylhexan-Reihe über: auch hier lassen sich diese mit einer Ausbeute von ca. 63 % (bezogen auf Phenyl-amylbromid) fassen. — Was die Darstellung der Phenyl-amylhalogen-Verbindungen selbst betrifft, so beruht sie, wie früher angegeben, darauf, daß das ϵ -Chloramyl-benzamid, $\text{Cl.}(\text{CH}_2)_5\text{.NH.CO.C}_6\text{H}_5$, aus Piperidin mit Benzol kondensiert und die Benzamido-Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{.}(\text{CH}_2)_5\text{.NH.CO.C}_6\text{H}_5$ mit Chlorphosphor destilliert wird — ein Verfahren, welches deshalb sehr bequem ist, weil jede einzelne der drei Phasen mit beliebigen Mengen Material auf einmal durchgeführt werden kann.

Eine ganz neue Möglichkeit zur Darstellung der Verbindungen der Phenylamyl-Reihe eröffnete sich vor kurzem dank der Beobachtung von Borsche¹⁾, daß sich die Cinnamal-malonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.CH:C}(\text{CO}_2\text{H})_2$, durch Reduktion mit kolloidalem Palladium in

¹⁾ B. 45, 620 [1912].

die früher von uns bereits dargestellte [Phenyl-propyl]-malonsäure, $C_6H_5.(CH_2)_3.CH(CO_2H)_2$ ¹⁾, und weiterhin in δ -Phenyl-valeriansäure, $C_6H_5.(CH_2)_4.CO_2H$, überführen läßt: denn es handelte sich weiter nur darum, daß die Säure esterifiziert und der Ester zum Phenyl-amylalkohol, $C_6H_5.(CH_2)_5.OH$, reduziert würde.

Wir haben die einzelnen Etappen dieses Weges vom Zimtaldehyd ab genau verfolgt und fanden dabei, 1. daß die Ausbeute an Phenyl-propylmalonsäure bei der Paalschen Reduktion der Cinnamal-malonsäure eine so gut wie quantitative ist, 2. daß auch die Kohlensäureabspaltung aus $C_6H_5.(CH_2)_3.CH(CO_2H)_2$ sich quantitativ durchführen läßt, nur darf man sich bei Verarbeitung größerer Mengen nicht, wie Borsche es angibt, auf ein Erhitzen über den Schmelzpunkt beschränken, sondern muß auf etwa 200° heraufgehen und am besten ca. 10 Minuten im Vakuum bei dieser Temperatur bleiben, 3. daß der Äthylester der Phenyl-valeriansäure, der in einer Ausbeute von 90 % entsteht und unter 11 mm völlig konstant bei 150° siedet, mit Natrium und trockenem Alkohol zu etwa 70 % in den Phenylamylalkohol verwandelt wird, so daß die Ausbeute, bezogen auf Cinnamal-malonsäure, als gut bezeichnet werden kann. Zieht man indessen die nicht glänzende Ausbeute an dieser Säure aus Zimtaldehyd und Malonsäure in Betracht und berücksichtigt ferner, daß sowohl die Reduktion der ungesättigten Säure mit Palladium, als auch die des gesättigten Esters mit Natrium, nur mit relativ kleinen Mengen auf einmal ausgeführt werden kann, so zeigt sich, daß dieser neue längere Weg kaum Vorzüge vor dem älteren besitzt und für die Beschaffung größerer Mengen von Phenylamyl-halogenverbindungen wenig zweckdienlich erscheint.

II. Symmetrische Diaryl-paraffine.

Die Einwirkung von Natrium auf die Homologen des Benzylchlorids (resp. -bromids oder -jodids) geschah in der bekannten Weise:

Eine Lösung der betreffenden Halogenverbindung in sorgfältig über Natrium getrocknetem Äther oder Benzol wurde mit etwa der doppelten berechneten Menge Natriumdraht versetzt und der Kolben mit einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kühler verbunden: die Reaktion setzte sehr bald unter Erwärmung und der üblichen Blaufärbung des Natriums ein, so daß mit Eiswasser gekühlt wurde. Nach 24-stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit, die dann in der Regel halogenfrei war, filtriert — die Reaktion scheint übrigens schon nach mehreren Stunden trotz Kühlung im wesentlichen zu Ende zu sein —, der Rückstand sorgfältig mit dem Lösungsmittel gewaschen und die Reaktionsprodukte durch fraktionierte Destillation von einander getrennt.

Zwischen den verschiedenen Halogenverbindungen einer Reihe konnten, wie schon einleitend bemerkt, keine Unterschiede im Reaktionsverlauf wahrgenommen werden; wohl aber ergaben sich solche

¹⁾ B. 45, 387 [1912].

bei Halogenkörpern mit einer geraden Anzahl von Methylgruppen, je nachdem Äther oder Benzol als Verdünnungsmittel angewandt wurde.

Phenyl-propylchlorid lieferte nach der Behandlung mit Natrium beim Destillieren im Vakuum einen kleinen Vorlauf (50—60° unter 10 mm Druck), dann stieg die Temperatur schnell, und die Hauptmenge (70%) destillierte unter Hinterlassung von nur wenigen Tropfen bei 187—192° (8 mm Druck) über. Der Vorlauf zeigte bei nochmaligem Fraktionieren unter Atmosphärendruck den konstanten Sdp. 158° des Propyl-benzols und erwies sich als ganz gesättigt. Die Hauptfraktion — das 1.6-Diphenyl-hexan, $C_6H_5.(CH_2)_6.C_6H_5$ — ging, nochmals destilliert, unter 20 mm Druck bei 206—208° über.

0.1444 g Sbst.: 0.4797 g CO_2 , 0.1231 g H_2O .

$C_{18}H_{22}$. Ber. C 90.76, H 9.24.

Gef. » 90.60, » 9.47.

Sie stellt eine zähe, farblose Flüssigkeit dar, die — ähnlich, wie das kürzlich von uns dargestellte 1.5-Diphenyl-pentan, $C_6H_5.(CH_2)_5.C_6H_5$,¹⁾ — auch bei längerem Stehen in Eis nicht erstarrt.

Phenyl-amylchlorid, $C_6H_5.(CH_2)_5.Cl$, ergab mit Natrium ein flüssiges Reaktionsprodukt, von dem beim Destillieren im Vakuum nicht ganz 25% bei 70—80° (10 mm Druck) übergangen; dann stieg das Thermometer schnell bis über 200°, indem nur wenige Tropfen überdestillierten, und bei 200—225° (9 mm Druck) (Hauptmenge bei 224—225°) verflüchtete sich das bereits von Borsche und Wolle-mann (loc. cit.) erhaltene 1.10-Diphenyl-decan, $C_6H_5.(CH_2)_{10}.C_6H_5$, welches in Eis fest wurde und bei 16°, wie es die beiden Autoren angeben, schmolz. Seine Menge betrug 75% des angewandten Phenyl-amylchlorids. Der Vorlauf ging bei nochmaligem Fraktionieren übereinstimmend mit der Angabe für *n*-Amyl-benzol, $C_6H_5.C_5H_{11}$,²⁾ völlig konstant bei 200—201° (745 mm Druck) über, und die Analyse sowohl als auch die Lichtbrechung zeigten, daß er keine nachweisbare Beimengung von ungesättigtem Kohlenwasserstoff enthielt.

0.1172 g Sbst.: 0.3818 g CO_2 , 0.1166 g H_2O .

$C_{11}H_{16}$. Ber. C 89.19, H 10.81.

Gef. » 88.85, » 11.13.

$d_4^{20} = 0.8662$, $n_D^{20} = 1.4943$, Mol.-Refr. = 49.76 ($C_{11}H_{16}$ ber. 49.45).

Diese physikalischen Daten weisen zugleich auch darauf hin, daß der von Tafel³⁾ durch Reduktion von Benzyl-acetessigester gewonnene

¹⁾ B. 45, 1273 [1912].

²⁾ Schramm, A. 218, 388 [1883].

³⁾ B. 45, 437 [1912].

Kohlenwasserstoff, $C_6H_5 \cdot C_5H_{11}$ ($d_4^{19} = 0.860$, $n_D^{19} = 1.4900$), welcher seinem Siedepunkt zufolge ($203-204^\circ$) wohl sicher nicht das eigentlich zu erwartende *sek.* Amylbenzol, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, darstellt, ebenso sicher nicht das reine normale Amylbenzol ist, also vielleicht in der Tat durch eine auf den ersten Blick befremdende Wanderung von Methyl in den aromatischen Kern, zu deren Annahme Tafel neigt, zustande kommt.

Phenyl-heptylchlorid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_7 \cdot Cl$, lieferte nach einem ca. 30% betragenden Vorlauf bei $105-108^\circ$ (8 mm Druck), wenige Tropfen bis 260° und dann als Hauptfraktion (70%) bei $262-265^\circ$ ein zähes, nicht festwerdendes Öl, das sich als das erwartete 1.14-Diphenyl-tetradecan, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_{14} \cdot C_6H_5$, erwies und wohl den höchsten, bis jetzt bekannten Diaryl-Fettkohlenwasserstoff darstellt.

0.1163 g Sbst.: 0.3809 g CO_2 , 0.1116 g H_2O .

$C_{26}H_{38}$. Ber. C 89.06, H 10.94.

Gef. » 89.32, » 11.16.

Das als Vorlauf übergegangene *n*-Heptylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_7H_{15}$, zeigte unter Atmosphärendruck den konstanten Sdp. 235° und erwies sich wie das Propyl- und Amylbenzol als völlig gesättigt.

0.1530 g Sbst.: 0.4972 g CO_2 , 0.1546 g H_2O .

$C_{13}H_{20}$. Ber. C 88.64, H 11.45.

Gef. » 88.63, » 11.52.

$d_4^{20} = 0.8570$, $n_D^{20} = 1.4865$, Mol.-Ref. = 58.96 ($C_{13}H_{20} | \bar{3}$ ber. 58.75°).

Quantitativ ganz anders wie in den beschriebenen drei Fällen war der Verlauf der Reaktion bei Phenylhexyl-, Phenylbutyl- und Phenyläthylchlorid.

Phenyl-hexylchlorid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_6 \cdot Cl$, und Natrium liefern in ätherischer Lösung ein Öl, das sich schon rein äußerlich durch seine leichtflüssige Beschaffenheit von den zähen, in der Phenylpropan-, -pentan- und -heptan-Reihe entstehenden Reaktionsprodukten unterscheidet. Wird es der Destillation unterworfen, so gehen über 85% unter 20 mm Druck bei $94-110^\circ$ (Hauptmenge $94-98^\circ$) über, dann folgen einige Tropfen bis 140° ; das Thermometer steigt dann schnell, und der kleine Rest verflüchtigt sich bei 240° . Nimmt man statt Äther Benzol, so wächst zwar die Menge des höher siedenden Bestandteils bedeutend (bis auf 50% der Gesamtmenge), bleibt aber noch immer weit hinter der Ausbeute an Diphenyl-decan und Diphenyl-tetradecan zurück.

Das 1.12-Diphenyl-dodecan, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_{12} \cdot C_6H_5$, ähnelt äußerlich dem Diphenyl-tetradecan und erstarrt ebenfalls nicht in Eis.

0.1186 g Sbst.: 0.3869 g CO_2 , 0.1102 g H_2O .

$C_{24}H_{34}$. Ber. C 89.44, H 10.56.

Gef. » 89.00, » 10.33.

Das Hexyl-benzol, $C_6H_5 \cdot C_6H_{13}$, welches beim nochmaligen Destillieren unter Atmosphärendruck bei 219—220° überging, war wie in den vorhergehenden Fällen frei von ungesättigten Beimengungen.

0.1220 g Sbst.: 0.3986 g CO_2 , 0.1210 g H_2O .

$C_{12}H_{18}$. Ber. C 88.89, H 11.11.

Gef. » 89.13, » 11.10.

$d_4^{20} = 0.8613$, $n_D^{20} = 1.490$, Mol.-Ref. = 54.38 ($C_{12}H_{18}$ | $\bar{9}$ ber. 54.05).

Phenyl-butylchlorid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot Cl$, lieferte in ätherischer Lösung ein gleichfalls leicht bewegliches Öl, von dem unter 8 mm Druck fast 80% bei 53—70° (Hauptmenge 54—60°) überdestillierten, dann stieg die Temperatur schnell, und bei ca. 210° destillierte der kleine Rest (ca. 15%) über. Bei nochmaliger Destillation ging das 1.8-Diphenyl-octan, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_8 \cdot C_6H_5$, bei 208—210° als zähe, geruchlose, nicht fest werdende Flüssigkeit über,

0.1197 g Sbst.: 0.3947 g CO_2 , 0.1076 g H_2O .

$C_{20}H_{26}$. Ber. C 90.23, H 9.77,

Gef. » 89.93, » 10.06,

während das niedriger siedende Butyl-benzol, $C_6H_5 \cdot C_4H_9$, den bekannten Sdp. 180—181° unter Atmosphärendruck zeigte und sich als ganz gesättigt erwies.

0.1164 g Sbst.: 0.3800 g CO_2 , 0.1145 g H_2O .

$C_{10}H_{14}$. Ber. C 88.89, H 11.11.

Gef. » 89.04, » 11.04.

$d_4^{20} = 0.8612$, $n_D^{20} = 1.4936$, Mol.-Ref. = 45.25 (ber. $C_{10}H_{14}$ | $\bar{8}$ 44.85).

Wurde Benzol statt Äther genommen, so stieg die Menge des Diphenyl-octans auf fast 60%, während die des Butyl-benzols entsprechend abnahm.

Phenyl-äthylchlorid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot Cl$, verhält sich insofern etwas abweichend von der Butyl- und Hexylverbindung, als Äthylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_2H_5$, und 1.4-Diphenyl-butan, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot C_6H_5$, nicht die einzigen Reaktionsprodukte bei der Einwirkung von Natrium darstellen, sondern daneben noch ein zähes Produkt gebildet wird, das in sehr weiten Grenzen und zwar höher als das Diphenyl-butan siedet und, da es in ätherischer Lösung reichlicher als in benzolischer entsteht, möglicherweise unter Beteiligung des Lösungsmittels zustande kommt. Das Rohprodukt der Einwirkung von Natrium liefert bei der Destillation im Vakuum als Vorlauf Äthylbenzol, das bei der Rektifizierung unter gewöhnlichem Druck konstant bei 137° übergeht und sich als gesättigt erweist,

0.1062 g Sbst.: 0.3498 g CO_2 , 0.0950 g H_2O .

C_8H_{10} . Ber. C 90.39, H 9.61,

Gef. » 89.85, » 10.01,

dann bei 160—185° (10 mm Druck, Hauptmenge 164—170°), das beim Erkalten sofort erstarrende und dann bei 52° schmelzende Diphenylbutan,

0.1302 g Subst.: 0.4348 g CO₂, 0.1004 g H₂O.

C₁₆H₁₈. Ber. C 91.43, H 8.57,

Gef. • 91.08, » 8.66,

und als Nachlauf das eben erwähnte dritte Produkt, das sich von 200° ab allmählich bis über 300° tropfenweise verflüchtigt (ohne daß es gelingt, eine konstant siedende Fraktion zu fassen) und beim Erkalten zu einem dicken Gummi erstarrt.

Wegen des Auftretens dieses Produktes auf der einen und der relativ geringen Siedepunktsdifferenz zwischen Benzol und Äthylbenzol auf der anderen Seite war hier die ebenso genaue quantitative Untersuchung der Verhältnisse wie in den anderen Reihen nicht möglich: nur qualitativ stellten wir fest, daß Äthylbenzol sehr reichlich in ätherischer Lösung gebildet wird und seine Menge zugunsten des Diphenylbutans in Benzol abnimmt.

III. Unsymmetrische Diaryl-paraffine.

Versucht man Phenyl-amylchlorid, C₆H₅·(CH₂)₅·Cl, mit Aluminiumchlorid und aromatischen Verbindungen zu kondensieren, so ist die Ausbeute, wegen des gleichzeitig erfolgenden Ringschlusses zum Phenylcyclopentan, wie wir kürzlich gezeigt haben¹⁾, eine nur geringe; dasselbe gilt, wie wir neuerdings fanden, für Phenyl-butylchlorid, dann für Hydro-zimtsäurechlorid (welches mit Benzol nicht das Keton C₆H₅·(CH₂)₂·CO·C₆H₅ liefert²⁾), und wird sich zweifellos auch bei seinen zwei Homologen zeigen, die gleichfalls leicht intramolekular Chlorwasserstoff abspalten. Daß im Gegensatz hierzu Phenyl-äthylchlorid sich zur extramolekularen Friedel-Craftsschen Reaktion sehr gut eignet, hat bereits Anschütz vor einer Reihe von Jahren gezeigt³⁾, und unsere Erwartung, daß diesem zur Seite sich Phenylpropylchlorid und die viel höheren Homologen stellen würden, ging ganz in Erfüllung. Nach einigen orientierenden Versuchen mit dem Benzol gingen wir gleich dazu über, einige unsymmetrische Diarylparaffine auf dieser Grundlage aufzubauen.

Wird γ -Phenylpropylchlorid in der üblichen Weise mit *o*-Xylol und Aluminiumchlorid umgesetzt und das Reaktionsprodukt nach Beendigung der lebhaften Reaktion mit Eis und dann mit Wasserdampf behandelt, so erhält man im Rückstand ein chlorfreies Öl, welches, außer kleinen Mengen der Selbstkondensationsprodukte des Phenylpropylchlorids, in einer fast 60 % der Theorie betragenden Aus-

¹⁾ B. 45, 1267 [1912]. ²⁾ Vergl. Schneidewind, B. 21, 1325 [1888].

³⁾ A. 235, 328 [1886].

beute Phenyl-xylyl-propan, $C_6H_5.(CH_2)_3.C_6H_5(CH_2)_2$, enthält. Dieses geht beim Fraktionieren des Reaktionsgemisches unter 16 mm bei 188—210° über, beim nochmaligen Destillieren stellt sich der Siedepunkt unter 20 mm auf 202—206° ein. Die Verbindung stellt eine zähe, farb- und geruchlose Flüssigkeit dar.

0.1518 g Sbst.: 0.5054 g CO_2 , 0.1223 g H_2O .

$C_{17}H_{20}$. Ber. C 91.07, H 8.93.

Gef. » 90.80, » 9.13.

Wenn man Phenyl- α -pronsäurechlorid, $C_6H_5.(CH_2)_5.CO.Cl$, das leicht aus der Phenyl-capronsäure mit Phosphorpentachlorid erhalten werden kann, und als farblose Flüssigkeit unter 14 mm konstant bei 162° siedet, für sich allein bei Gegenwart von Ligroin oder Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid behandelt, so wird im Gegensatz zu den drei niederen Homologen keine Spur eines leicht flüchtigen cyclischen Ketons gebildet. Man erhält nach dem Durchleiten von Wasserdampf durch das mit Eis zersetzte Reaktionsprodukt eine chlorfreie, zähe, kautschukähnliche Masse, die ganz an die Produkte erinnert, welche aus Phenyläthyl- und -propylchlorid für sich entstehen. Dem entspricht eine außerordentlich glatte Reaktion mit Toluol: es entsteht in einer fast 80% betragenden Ausbeute ein Produkt, das beim ersten Fraktionieren unter 14 mm bei 235—250°, einen nur geringen Rückstand hinterlassend, übergeht; beim nochmaligen Destillieren verflüchtigt sich das Meiste zwischen 248° und 252°, doch macht sich zum Schluß eine geringe Zersetzung bemerkbar. Frisch destilliert, ist die Verbindung fast farblos, geruchlos und besitzt die erwartete Zusammensetzung des [Phenyl-amy]l-tolyl-ketons, $C_6H_5.(CH_2)_5.CO.C_6H_4.CH_3$.

0.1875 g Sbst.: 0.5879 g CO_2 , 0.1431 g H_2O .

$C_{19}H_{23}O$. Ber. C 85.71, H 8.27.

Gef. » 85.51, » 8.53.

Sie liefert leider sowohl mit Hydroxylamin, als auch mit Semicarbazid und Phenylhydrazin nur ölige Kondensationsprodukte, wie dies auch bei einigen anderen Ketonen von ähnlichem Typus bereits beobachtet worden ist.

Daß in der Toluolhälfte des Moleküls die Methyl- und Carbonylgruppe in *para*-Stellung zu einander stehen, folgt aus der Oxydation: Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure im Rohr auf 250° wird eine Säure erhalten, die beim Ausziehen mit warmem Wasser zum größten Teil ungelöst bleibt. Das Ungelöste erweist sich in seinen Eigenschaften als reine Terephthalsäure.

0.1293 g Sbst.: 0.2729 g CO_2 , 0.0413 g H_2O .

$C_8H_6O_4$. Ber. C 57.83, H 3.62.

Gef. » 57.56, » 3.57.

Das in Lösung Gegangene ist in Chloroform, wenn auch nicht leicht, löslich, schmilzt erst über 250° und dürfte kaum Phthalsäure enthalten; wahrscheinlich ist es das Produkt eines nicht vollständigen Abbaus.

Zum Phenyl-*p*-tolyl-hexan, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_6 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, kann man vom Keton aus in der üblichen Weise durch Reduktion mit Jodwasserstoff gelangen: es soll bei späterer Gelegenheit gemeinsam mit anderen, direkt vom Phenyl-hexylchlorid aus darstellbaren Derivaten des 1.6-Diphenyl-hexans beschrieben werden.

IV. Substitutionsprodukte der Diaryl-paraffine.

Während man vom Dibenzyl aus mit Leichtigkeit zu wohldefinierten Nitroderivaten und Sulfo Säuren gelangen kann, ist es uns nicht möglich gewesen, auf diesem Wege in die aromatischen Kerne der Dibenzylhomologen einzudringen.

Salpetersäure führt bei sämtlichen oben beschriebenen Kohlenwasserstoffen zu dicken, öligen Verbindungen, die weder durch Destillation sich reinigen lassen, noch durch Abkühlung zum Krystallisieren zu bringen sind, und ebenso unerquickliche Eigenschaften besitzen, wie uns einige orientierende Versuche lehrten, die mit Schwefelsäure entstehenden Sulfo Säuren. Auch die Dicarbonsäuren, die wie einleitend bemerkt, mit Hilfe von Oxalylchlorid sich als faßbar erwiesen haben, bieten bei ihrer Behandlung gewisse Schwierigkeiten, doch haben sich diese überwinden lassen.

Wir haben, nachdem wir uns im allgemeinen über die Verwendbarkeit des Oxalylchlorids bei den höheren Diarylparaffinen orientiert haben, seine Umsetzung genauer beim 1.8-Diphenyl-octan studiert: wir griffen deshalb gleich eines der höheren Glieder der Reihe $C_6H_5 \cdot (CH_2)_x \cdot C_6H_5$ heraus, weil uns die Frage interessierte, ob hier wohl auch wie bei den von Liebermann¹⁾ untersuchten niederen Gliedern Monocarbonsäuren auftreten, oder ob bei der relativ großen Entfernung der Benzolkerne im Molekül jeder Kern wie in einem selbständigen Molekül carboxyliert wird.

Wird Diphenyl-octan (1 Tl.) in der zehnfachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, mit der dreifachen berechneten Menge Oxalylchlorid versetzt und unter Eiskühlung ein halbes Gewichtsteil Aluminiumchlorid zugesetzt, so beginnt alsbald Chlorwasserstoff-Entwicklung; nach mehreren Stunden setzt man noch Schwefelkohlenstoff (= der ursprünglichen Menge) und Aluminiumchlorid (das Doppelte der zuerst zugesetzten Menge) zu, läßt unter öfterem Umschütteln einen Tag in Eis und 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, zersetzt mit Eis und behandelt mit Wasserdampf. Man erhält

¹⁾ l. c.

im Rückstand eine graue bröcklige Masse, die sich fast klar in Ammoniak oder Kaliumcarbonat, nicht aber in Soda (vergl. weiter unten) löst; die Lösung besitzt eine so große innere Reibung, daß sie sich kaum filtrieren läßt und man nur durch mehrstündiges Zentrifugieren die sehr geringen neutralen Beimengungen entfernen kann. Die nunmehr klare Flüssigkeit läßt durch Mineralsäuren eine feste, amorphe Masse ausfallen, die nach dem Trocknen auf Ton zur Reinigung mit etwas Benzol ausgekocht und nach dem Erkalten abgesaugt wird. Das Meiste (entsprechend etwa 75 % des angewandten Diphenyloctans) bleibt ungelöst; es wird noch mit etwas kaltem Alkohol verrieben, schmilzt nach dem Trocknen bei 245–250° und erweist sich als die recht reine Dicarbonsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Zwei verschiedene Proben gaben bei der Analyse:

0.1023 g Sbst.: 0.2818 g CO_2 , 0.0728 g H_2O . — 0.1572 g Sbst.: 0.4272 g CO_2 , 0.1060 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Ber. C 74.58, H 7.40.
Gef. » 75.12, 74.12, » 7.96, 7.54.

Monocarbonsäure, $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Ber. C 81.29, H 8.45.

Die Säure ist sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, läßt sich aber daraus durch Umkrystallisieren nicht in gut krystallisierter Form gewinnen. Sie wird spielend leicht von Ammoniak und Kaliumhydroxyd aufgenommen: setzt man zu diesen schwach opaleszierenden Lösungen ein beliebiges neutrales Natriumsalz, so wird sofort in gelatinösen Flocken das in Wasser merkwürdigerweise sehr schwer lösliche Natriumsalz gefällt; genau so verhalten sich auch Erdalkalisalzlösungen. — Daß die beiden Carboxylgruppen wie in den von Liebermann untersuchten Säuren die *para*-Stellung zur $(\text{CH}_2)_8$ -Kette einnehmen, ließ sich leicht durch Oxydation beweisen: bei 2-tägigem Erwärmen mit überschüssigem 2-prozentigem Permanganat in alkalischer Lösung wird lediglich Terephthalsäure gebildet, die sich als ganz frei von der Phthalsäure erwies.

Wenn man die Säure mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad schmilzt und nach beendeter Chlorwasserstoff-Entwicklung die flüssige Masse in Alkohol gießt, so erhält man neben einem geringen dunklen Bodensatz eine klare Lösung, aus der Wasser den Diäthylester als schnell erstarrendes Öl abscheidet; aus Äther oder Petroläther, worin sich der Ester ziemlich leicht löst, krystallisiert es beim langsamen Verdunsten in farblosen, weichen Blättchen, die bei 53–55° schmelzen. Mit Ammoniak entsteht in analoger Weise das Diamid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, das sich in Alkohol etwas leichter als die Säure selber löst und nach dem Umkrystallisieren bei 242° schmilzt.

0.1408 g Sbst.: 9.0 ccm N (20°, 752 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 7.95. Gef. N 7.47.

Vom Diamid aus wird es zweifellos möglich sein, hier und in den analogen Fällen zum Diamin und den weiteren Substitutionsprodukten der Diarylparaffinreihe zu gelangen.

Die Monocarbonsäure des Diphenyl-octans bildet sich, wie es scheint, in geringer Menge neben der Dicarbonsäure und ist neben der letzteren im Benzolauzug der Rohsäure enthalten.

Ihre direkte Isolierung ist uns allerdings noch nicht geglückt, denn das ölige, nach dem Verdunsten des Benzols zurückbleibende und allmählich erst fest werdende Gemisch ließ keine saubere Trennung zu; wenn man es aber wie oben mit Chlorphosphor und dann mit Ammoniak behandelt, so bekommt man ein sehr unscharf (140—200°) schmelzendes Amid, dessen Stickstoffgehalt deutlich auf die Gegenwart von Monoamid neben Diamid hinweist.

0.1334 g Sbst.: 6.6 ccm N (22°, 753 mm).

Diamid, $C_{22}H_{28}O_2N_2$. Ber. N 7.96. Gef. N 5.67.
 Monomid, $C_{21}H_{27}ON$. » » 4.5.

In Anbetracht des Umstandes, daß die Isolierung der Monosubstitutionsprodukte der Diarylparaffinreihe auf dem Wege über die Carbonsäuren eine jedenfalls sehr schwer zu lösende Aufgabe darstellen wird, war es uns eine angenehme Überraschung, als sich herausstellte, daß wenigstens für die Reihe des Diphenyl-propans die Möglichkeit besteht, mit Leichtigkeit bloß in einem Kern substituierte Verbindungen aufzubauen.

Wie das γ -Phenyl-propylchlorid, wird auch sein *o*-Benzamido-Derivat, $C_6H_5.CO.NH(o).C_6H_4.(CH_2)_3.Cl$, das bei der Behandlung mit Aluminiumchlorid für sich keine Hydrindenverbindung liefert¹⁾, mit aromatischen Verbindungen sehr leicht kondensiert. Mit Benzol entsteht das mit Wasserdampf nicht flüchtige, erst ölige, nach einigem Stehen fest werdende *o*-Benzamido-diphenyl-propan, $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.(CH_2)_3.C_6H_5$, das durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol rein gewonnen werden kann.

0.1375 g Sbst.: 6.2 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{22}H_{21}NO$. Ber. N 4.45. Gef. N 4.52.

Die Verbindung schmilzt bei 207° und wird infolge von schwer entfernbaren Beimengungen nur in schlechter Ausbeute aus dem Rohprodukt isoliert. Viel leichter gestaltet sich die Gewinnung der dem Benzoylkörper zugrunde liegenden Base. Wenn man das Rohprodukt der Einwirkung von Aluminiumchlorid, ohne sein Festwerden abzuwarten, mit der vierfachen Menge konzentrierter Salzsäure 6 Stunden auf 170° erwärmt, den von einer festen Masse durchsetzten Rohrinhalt so lange mit Natronlauge erwärmt, bis das in Wasser schwer lösliche und daher schwer angreifbare Chlorhydrat zerlegt ist, die Base in

¹⁾ J. v. Braun und H. Deutsch, B. 45, 1267 [1912].

Äther aufnimmt, trocknet und nun langsam ätherische Salzsäure zusetzt, so fallen meist dunkle, harzige Massen aus, von denen man abgießt; der weitere Zusatz läßt das reine Chlorhydrat des *o*-Amino-diphenylpropan, $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ausfallen, dessen Abscheidung durch 1-tägiges Stehen vervollständigt wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther schmilzt das Salz bei 205° .

0.1150 g Sbst.: 0.0671 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NCl}$. Ber. Cl 14.34. Gef. Cl 14.42.

Die Ausbeute beträgt bei richtigem Arbeiten 55–60 %, bezogen auf Chlorpropyl-benzanilid. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, beim Erwärmen wird es weitgehend, unter Abscheidung der freien Base, hydrolysiert.

Das *o*-Amino-diphenylpropan selbst siedet nach dem Freimachen aus dem Salz fast ohne Zersetzung bei $208\text{--}212^\circ$ unter 15 mm und stellt eine fast geruchlose, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit dar.

0.1751 g Sbst.: 0.5568 g CO_2 , 0.0998 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$. Ber. C 86.95, H 6.28.

Gef. » 86.72, » 6.38.

Das Pikrat der Base ist in schwach alkoholhaltigem Äther leicht löslich und zeigt geringe Tendenz zum Krystallisieren. Der Phenylthioharnstoff, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ist fest, in organischen Lösungsmitteln in der Kälte nicht leicht löslich und wird aus Alkohol auf Zusatz von etwas Ligroin bei langsamem Verdunsten in schönen Blättchen vom Schmp. 132° erhalten.

0.1139 g Sbst.: 8.3 ccm N (23° , 753 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$. Ber. N 8.1. Gef. N 8.33.

Die Benzyliden-Verbindung ist ölig; schön krystallisiert läßt sich aber die *p*-Nitrobenzyliden-Verbindung $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ erhalten, welche in kaltem Alkohol schwer löslich ist und in gelben Blättchen vom Schmp. 59° krystallisiert.

0.1043 g Sbst.: 7.4 ccm N (22° , 752 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 8.14. Gef. N 8.12.

Durch salpetrige Säure wird das *o*-Amino-diphenylpropan, das überhaupt in jeder Hinsicht dem *o*-Toluidin gleicht, glatt diazotiert.

Das durch Verkochen in schwefelsaurer Lösung gebildete Phenol, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ stellt ein gelbes, zähes, geruchloses Öl dar, welches bis jetzt nicht krystallisiert erhalten werden konnte und sich beim Destillieren (das Meiste geht unter 15 mm bei $198\text{--}202^\circ$ über) in ganz geringem Maße zersetzt.

0.1262 g Sbst.: 0.3961 g CO_2 , 0.0677 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 86.54, H 5.77.

Gef. » 85.60, » 6.01.

Über die zahlreichen anderen Umsetzungen des *o*-Amino-diphenylpropans, insbesondere seine Oxydation zum Chinon und die leicht vonstatten gehende Zersetzung seiner Diazoverbindung unter dem Einfluß von Kupferpulver, werden wir in einer späteren Abhandlung berichten.

271. J. v. Braun und H. Deutsch: Synthesen in der fettaromatischen Reihe.

VI. Mitteilung: Darstellung fettaromatischer Senföle nach der Thiuramdisulfid-Methode.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 5. Juli 1912.)

Neben den Alkoholen (samt ihren Estern), Aldehyden (samt den zugehörigen Acetalen) und Mercaptanen, die wir in der fettaromatischen Reihe in erster Linie mit Rücksicht auf ihre Geruchseigenschaften in letzter Zeit in größerer Anzahl untersucht haben, bot für uns ein besonderes Interesse eine weitere Gruppe von Körpern: die der fettaromatischen Senföle. Einmal hofften wir wegen des starken Geruchs, welcher die bisher bekannten zwei Anfangsglieder, das Benzylsenföl, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \cdot CS$, und Phenyl-äthylsenföl, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot N \cdot CS$, auszeichnet, daß auch ihre Homologen mit weiter vom Benzolkern stehender Senfölgruppe noch genügend stark riechen werden, um die Geruchsnuance in ihrer Abhängigkeit von der Größe des Moleküls verfolgen zu können; dann aber reizte uns ihre Darstellung in rein chemischer Hinsicht, weil die Gruppe dieser Verbindungen über das Anfangsglied (das Benzylsenföl) hinaus nach der üblichen Methode offenbar nicht erhalten werden kann: das in der Natur vorkommende Phenyl-äthylsenföl entsteht, wenn man das dithiocarbaminsaure Phenyl-äthylamin mit Quecksilberchlorid behandelt, in kaum nennenswerter Menge¹⁾, und dasselbe ist gelegentlich auch bei den im Benzolkern substituierten Benzylsenfölen²⁾ beobachtet worden. Diese Beobachtungen konnten wir vollständig bestätigen: weder das Phenyl-äthylsenföl, noch die ihm analogen Verbindungen lassen eine Darstellung nach der alten Hofmannschen Methode zu. Um ihrer habhaft zu werden, griffen wir auf die früheren Untersuchungen des einen von uns über Thiuramdisulfide zurück. Wie seinerzeit³⁾ gezeigt wurde, gehen dialkylierte Thiuramdi-

¹⁾ Neubert, B. **19**, 1822 [1886].

²⁾ Vergl. z. B. B. **23**, 340 [1890].

³⁾ B. **35**, 817 [1902].