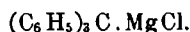
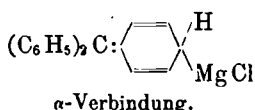


**417. Julius Schmidlin und Antonio Garcia-Banús:
Isomere und tautomere organische Magnesiumverbindungen.**

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

(Eingegangen am 24. Oktober 1912.)

Die Tatsache, daß eine nicht zuvor erhitzte Lösung von Triphenylmethyl-magnesiumchlorid mit aromatischen Aldehyden ein anderes Reaktionsprodukt ergibt, als die vorher längere Zeit hindurch erhitzte Lösung, bewog den einen¹⁾ von uns zur Annahme zweier isomerer Magnesiumverbindungen. Die eine — die normale, stabile β -Verbindung — bildet mit Benzaldehyd β -Benzpinakolin, die andere — die labile, chinoide α -Verbindung — ergibt p -Benzoyl-triphenylmethan.



β -Verbindung.

Im Gegensatz dazu wollte Tschitschibabin die Entstehung des p -Benzoyl-triphenylmethans auf eine nebenher verlaufende Kondensationsreaktion zurückführen, und zwar glaubte er zunächst, daß das Triphenylmethyl »unzweifelhaft« mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Magnesiumchlorid reagiere²⁾.

Versuche des einen³⁾ von uns, die das Gegenteil beweisen, hält Tschitschibabin für »zu einfach« und für zu wenig zahlreich⁴⁾, er bemängelt sogar die »unbekannte Herkunft« des verwendeten wasserfreien Magnesiumchlorids und vermutet noch eine Wirkung des Triphenylmethyl-magnesiumchlorids als Kondensationsmittel, um schließlich

¹⁾ B. 39, 4185 [1906]; 40, 2318 [1907]. ²⁾ B. 40, 3970 [1907].

³⁾ B. 41, 428 [1908].

⁴⁾ Bei der Kritik des dritten Versuches verwechselt Tschitschibabin die Versuchsbedingungen: er hebt hervor, daß bei der Darstellung von Triphenylmethyl nach Schmidlins Methode alles Triphenylmethyl sich aus der Lösung abscheidet, während deutlich genug andere Versuchsbedingungen, bei denen das Triphenylmethyl in Lösung bleibt, vorgeschrieben wurden (B. 41, 429 [1908]): »Leitet man die Reaktion so, daß neben der α -Magnesiumverbindung größere Mengen von Triphenylmethyl (mäßig starkes Sieden) entstehen, so ist alles Triphenylmethyl in Lösung, die Magnesiumverbindung fast ausschließlich im entstandenen Niederschlag enthalten, so daß man durch Filtration trennen kann«. Diese Bedingungen lassen sich leicht treffen, und wenn auch die Trennung unvollständig ist, so kann man doch entscheiden, ob das Triphenylmethyl oder die abfiltrierte Magnesiumverbindung reagiert. Tschitschibabin ist »völlig überzeugt«, daß fast alles Triphenylmethyl sich im Niederschlage befand, trotzdem unser Versuch im Widerspruch dazu 1.85 g Peroxyd aus dem Filtrat aufweist.

zu finden, daß seine eigenen Versuche ebenfalls »gegen die Beteiligung des Triphenylmethyls an der Kondensationsreaktion sprechen«¹⁾.

Tschitschibabin versucht sodann zu zeigen, daß das *p*-Benzoyl-triphenylmethan in einer nebenher verlaufenden Kondensationsreaktion entstanden sein soll. Bei einem Versuch wurde aus der α -Verbindung statt *p*-Benzoyl-triphenylmethan β -Benzpinakolin (0.3 g) neben viel nicht krystallisierbarer Substanz erhalten. Demgegenüber muß an die ziemlich leichte Umlagerungsfähigkeit der α -Verbindung erinnert werden und an den Umstand, daß in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle *p*-Benzoyl-triphenylmethan (bis 2.4 g) als abschließliches Produkt gewonnen wird.

Tschitschibabin will sodann bei einem Versuch mit der β -Verbindung neben 1.9 g β -Benzpinakolin noch 1 g *p*-Benzoyl-triphenylmethan erhalten haben. Dieses Versuchsergebnis ist jedoch zu verwerfen, denn das von uns²⁾ angegebene Kriterium der vollendeten Umlagerung durch genügendes Erhitzen, nämlich die völlige Abwesenheit von Triphenylmethyl, trifft hier nicht zu³⁾; es wurden 0.4 g Peroxyd gefunden, und statt, wie vorgeschrieben⁴⁾, drei Stunden wurde nur während zwei Stunden erhitzt⁵⁾.

Wir haben diesen Versuch unter genauer Einhaltung unserer Vorschrift und mit der von Tschitschibabin angewandten Oxydation mit Chromsäure in Eisessig wiederholt, aber wie in allen zahlreichen früheren Versuchen ausschließlich β -Benzpinakolin erhalten können, *p*-Benzoyl-triphenylmethan ließ sich in keiner einzigen Fraktion nachweisen.

Damit bleibt experimentell festgestellt, daß die normale stabile β -Magnesiumverbindung (nach Tschitschibabin die allein existierende) gar nicht fähig ist, *p*-Benzoyl-triphenylmethan zu bilden; es bleibt somit auch nichts anderes übrig als anzunehmen, daß die Magnesiumverbindung vor dem Erhitzen andere Eigenschaften: die der α -Verbindung besaß.

Gegenüber aromatischen Aldehyden verhalten sich die verschieden vorbehandelten Lösungen des Triphenylmethylchlorids als isomere α - und β -Verbindung, gegenüber

¹⁾ B. 42, 3471 [1909].

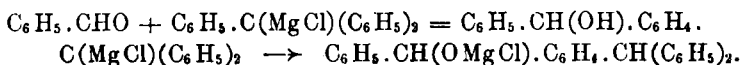
²⁾ 40, 2326 [1907]. ³⁾ B. 42, 3477 [1909]. ⁴⁾ B. 39, 4196 [1906].

⁵⁾ Beim Verjagen des Äthers hinterbleibt die Magnesiumverbindung als anscheinend trockener Kuchen, der jedoch noch sehr viel Äther enthält; es ist deshalb unerlässlich, daß man nach dem Lösen in Benzol vorerst einige Zeit ohne Rückfluß zum Sieden erhitzt, um wirklich den Siedepunkt des Benzols zu erreichen. Der Kolben wird nachher möglichst tief in das Wasserbad eingetaucht.

allen anderen Reagenzien verhalten sich beide, wohl infolge des umlagernden Einflusses dieser Reagenzien, wie die stabile β -Verbindung.

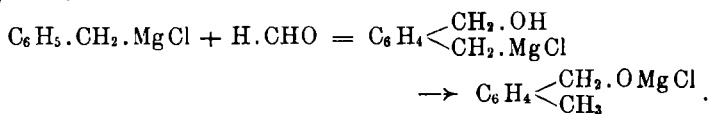
Auch die beim Triphenylmethan-kalium von Gomberg¹⁾ gewonnenen Resultate, sowie auch die Versuche von Fosse²⁾ stehen im Einklang mit unserer Auffassung.

Besonders befremdend erscheint uns die Reaktionsgleichung, nach der sich Tschitschibabin³⁾ das *p*-Benzoyl-triphenylmethan beziehungsweise den zugehörigen Alkohol durch Kondensation entstanden denkt:



Das Magnesium bleibt hier in der sich zuerst abspielenden Hauptphase der Reaktion vollkommen untätig, und man müßte bei dieser Ausschaltung der typischen Grignardschen Reaktion erwarten, daß auch Körper ohne Magnesium, wie Triphenylmethan, ebenso reagieren sollten.

Tschitschibabin stützt seine Erklärung durch eine früher schon von Tiffeneau und Delange⁴⁾ ganz analog interpretierte, höchst merkwürdige Reaktion. Benzylmagnesiumchlorid und Formaldehyd liefern statt des erwarteten Phenyl-äthylalkohols den isomeren *o*-Tolylalkohol:



Diese Formulierung von Tiffeneau und Delange bedeutet ebenfalls, unter Ausschaltung der Affinitätswirkungen zwischen Magnesium und Sauerstoff in der Hauptphase, eine Verzichtleistung auf eine Erklärung. Mit der Anlagerung von Formaldehyd an Arylhydroxylamine und Phenolate läßt sich die Reaktion nicht vergleichen, weil andere Magnesiumverbindungen wie Phenylmagnesiumbromid sich nicht gleich verhalten, und wir es hier mit Ausnahmesecheinungen zu tun haben, die vor allem den Magnesiumverbindungen des Benzylchlorids, Diphenyl-methylchlorids und Triphenyl-methylchlorids eigen sind.

Diese drei Chloride unterscheiden sich von den übrigen aliphatischen und aromatischen Halogenderivaten durch die besonders große

¹⁾ B. 40, 1860, 1873 [1907]. ²⁾ C. r. 145, 196 [1907].

³⁾ B. 43, 3472 [1909].

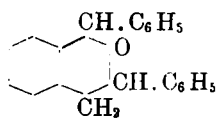
⁴⁾ C. r. 137, 573 [1903]; auch V. Grignard, Bl. [3] 29, 953.

Beweglichkeit des Halogenatoms; deshalb reagieren sie auch leicht mit Magnesium, Chlorbenzol dagegen gar nicht und Chloralkyle schwierig.

Es ist deshalb erklärlich, daß gerade in den genannten drei Fällen der Magnesiumchloridrest eine außergewöhnliche Beweglichkeit und Umlagerungsfähigkeit besitzt, die zu isomeren oder tautomeren, chinoiden Formen führen kann.

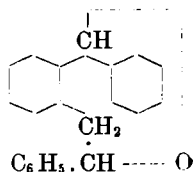
Am interessantesten gestaltet sich die Reaktion zwischen Benzylmagnesiumchlorid und Benzaldehyd. Tschitschibabin¹⁾ hat hier bereits durch Wiederholung von Hells²⁾ Versuchen neben dem normalerweise gebildeten Toluylenhydrat Mutterlaugen erhalten, die bei der Oxydation *o*-Benzoyl-benzoesäure und Spuren von *p*-Benzoyl-benzoesäure ergeben.

Wir haben nun diese merkwürdige Reaktion untersucht und gefunden, daß dabei nicht, wie Tschitschibabin vermutete, Phenyl-*o*-toluyl-carbinol sich bildet, sondern daß die einzige Substanz, die das Toluylenhydrat begleitet, das Diphenyl-isochroman ist. Es zeigt ähnlich den Derivaten des Chromans intensive Grünfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure. Der Sauerstoff zeigt als Brückensauerstoff weder Alkohol-, noch Keton- oder Aldehyd-Charakter. Die Oxydation ergibt hauptsächlich Anthrachinon und Benzoesäure neben *o*-Benzoyl-benzoesäure.

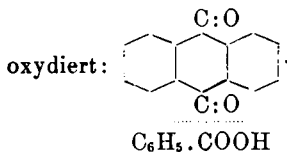


Diphenyl-isochroman.

anders geschrieben:



$C_6H_5 \cdot CH \cdots O$



Beim Studium dieser eigenartigen Reaktion stellten wir zunächst fest, daß das Benzylmagnesiumchlorid sich genau gleich verhält, ob es vorher auf 100° erhitzt wurde oder nicht. Sodann machten wir die überraschende Beobachtung, daß die Ausbeuten an normalem Reaktionsprodukt, dem Toluylenhydrat, sehr großen Schwankungen unterliegen und nur davon abhängen, wie schnell man den Benzaldehyd zur Magnesiumverbindung zufließen läßt. Die Ausbeute hängt also lediglich von den zu Anfang vorhandenen Konzentrationsverhältnissen ab; die Endkonzentrationen sind gleich gewählt.

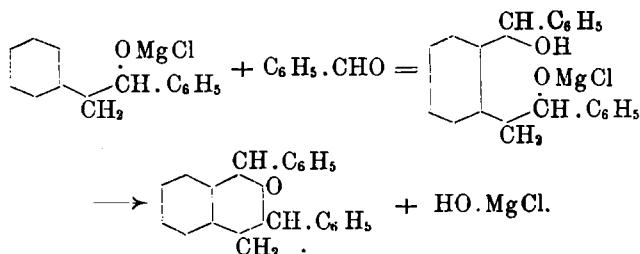
¹⁾ B. **42**, 3474 [1909].

²⁾ B. **37**, 453 [1904].

Im einen extremen Fall, beim langsamen Zutropfen des Benzaldehyds zur Magnesiumverbindung, entsteht quantitativ (95 % Ausbeute) das normale Reaktionsprodukt Toluylenhydrat, das früher nur in mäßiger Ausbeute¹⁾ erhalten wurde.

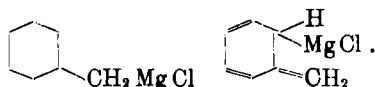
Im anderen extremen Fall, wenn man umgekehrt die Magnesiumverbindung zum Benzaldehyd zutropfen läßt, erhält man neben 30 % Toluylenhydrat 70 % Diphenyl-isochroman.

Die Entstehung des Diphenyl-isochromans müßte im Sinne der obigen Interpretation von Tiffeneau und Delange beim *o*-Toluylalkohol so gedeutet werden, daß sich zuerst das normale Anlagerungsprodukt bildet, das beim Zersetzen Toluylenhydrat ergibt. Dieses Anlagerungsprodukt müßte sich dann mit dem Benzaldehyd etwa in der Weise kondensieren, wie dies für Benzylmagnesiumchlorid und Formaldehyd angenommen wurde:



Diese Erklärungsmöglichkeit fällt aber, durch den Umstand, daß überschüssiger Benzaldehyd auf die durch Zutropfen von Benzaldehyd zu Benzylmagnesiumchlorid gebildete Verbindung ganz wirkungslos bleibt und nur Toluylenhydrat ergibt, ganz außer Betracht.

Es bleibt somit nur die Annahme übrig, daß das unterschiedliche Verhalten nicht allein vom Benzaldehydüberschuß, sondern gleichzeitig noch von einem veränderlichen Zustand der Magnesiumverbindung abhängt. Man gelangt zu einer Erklärung für diese Erscheinungen, wenn man ähnlich wie beim Triphenylmethylmagnesiumchlorid die Existenz zweier Benzylmagnesiumchloride annimmt, eines normalen und eines chinoiden:



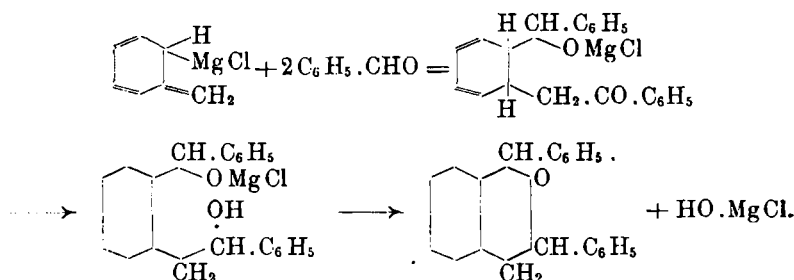
Dieselben sind indessen nicht wie das Triphenylmethylmagnesiumchlorid durch Erhitzen aus der chinoiden in die normale stabile Form umwandelbar, sondern sie stehen im Verhältnis der Tautomerie.

¹⁾ Hell, B. 37, 453 [1904]; Tschitschibabin, B. 42, 3474 [1909].

Beim Zutropfen des Benzylmagnesiumchlorids zum Benzaldehyd werden beide zu einander in bestimmtem Gleichgewicht stehenden Tautomeren zugleich vom überschüssigen Benzaldehyd abgefangen; es entstehen 30 % Tolulylenhydrat und 70 % Diphenyl-isochroman. In der Lösung des Benzylmagnesiumchlorids würden somit 38 % normale und 62 % chinoider Verbindung im Gleichgewicht stehen.

Beim umgekehrten Zutropfen des Benzaldehyds zum überschüssigen Benzylmagnesiumchlorid tritt ein Abgefangenwerden des letzteren nicht ein; es hat genügend Zeit, das Gleichgewicht ganz zugunsten der hier reaktionsfähigeren, normalen, tautomeren Form zu verschieben, so daß man quantitativ Tolulylenhydrat erhält.

Die chinoider Form besitzt hier zwei Pole zur Anlagerung: das eine Molekül Benzaldehyd reagiert in normaler Weise mit dem MgCl-Rest, das andere addiert sich gleichzeitig an die Methylengruppe:



Bei der Durchführung dieser Reaktion in sehr großer Verdünnung und bei erhöhter Temperatur erhält man Diphenyl-isochromen, das zwei Wasserstoffatome weniger enthält. Diese nebensächliche Erscheinung ändert jedoch an den obigen Erwägungen nichts.

Es gelang nicht, durch Änderung der Konzentrationsverhältnisse auf ähnliche Weise die Reaktion zwischen Benzylmagnesiumchlorid und Formaldehyd oder Kohlensäure zu beeinflussen.

Die beiden tautomeren Benzylmagnesiumchloride erleiden demnach durch gewisse Reagenzien eine totale Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der normalen Form (durch Kohlensäure) oder zugunsten der chinoiden Form (durch Formaldehyd). Andere Reagenzien wie Benzaldehyd gestatten dagegen, unter besonderen Bedingungen beide tautomeren Formen zugleich abzufangen.

Diese Erscheinungen finden ihre Erklärung durch die Tautomerie des Benzylmagnesiumchlorids, und diese stützt die Annahme einer analogen Isomerie beim Triphenylmethylmagnesiumchlorid.

Experimentelles.

Zutropfen von Benzaldehyd zu Benzyl-magnesiumchlorid:
Toluylen-hydrat, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$.

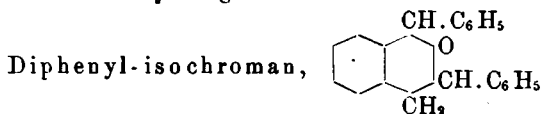
Die Menge des bereits von Hell¹⁾ nach dieser Methode gewonnenen Toluylenhydrats variiert sehr stark je nach den angewandten Konzentrationsverhältnissen; unter nachstehend beschriebenen Bedingungen wird die Ausbeute fast quantitativ.

60 g frisch destilliertes, sorgfältig fraktioniertes Benzylchlorid werden mit 350 ccm absolutem Äther verdünnt und mit 28 g Magnesiumpulver und 1 g Jod in Reaktion gebracht. Nach zweistündigem Erhitzen am Rückflußkühler wird filtriert und man läßt 45 g frisch destillierten Benzaldehyd, verdünnt mit dem gleichen Volumen Äther aus fein ausgezogener Tropftrichterspitze binnen zwei Stunden in die siedende Lösung eintropfen. Durch die sich kondensierenden Ätherdämpfe werden die abfallenden Benzaldehydtropfen stets sofort stark verdünnt. Es bildet sich dabei ein weißer Niederschlag.

Man erhitzt noch eine Stunde hindurch, zersetzt dann mit 500 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig, wäscht im Scheidetrichter mit Wasser und trocknet mit Natriumsulfat. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein Öl, das beim Erkalten sofort zu einem Krystallkuchen erstarrt. Durch Abpressen auf Ton wird etwas anhaftendes Öl entfernt. Man erhält 80 g Toluylenhydrat, was einer Ausbeute von 95% der Theorie, auf den Benzaldehyd berechnet, entspricht. Beim Umkrystallisieren aus Petroläther steigt der Schmelzpunkt auf 65–67°. Die Tonscherben, auf denen das Rohprodukt abgepreßt worden war, ergaben beim Extrahieren mit Äther noch 0.5 g Toluylenhydrat, die Mutterlange davon lieferte nach dem Erhitzen im Vakuum auf 120° einen Rückstand, der beim Behandeln mit kaltem Alkohol 0.3 g Substanz hinterließ, die aus Äther Krystalle von dem unten beschriebenen Diphenyl-isochroman (Schmp. 110°) abschied.

Das Resultat obiger Reaktion bleibt ungefähr dasselbe, wenn man die magnesiumorganische Lösung vorher in einer Druckflasche auf 100° erhitzt, oder wenn man die Magnesiumverbindung bei –25° bereitet und den Benzaldehyd sehr langsam in die im Kältegemisch gekühlte Lösung eintropfen läßt. Sollte der dabei erhaltene Abdampfrückstand nicht krystallisieren, so braucht man nur einige Zeit, wie unten näher ausgeführt, im Vakuum zu erhitzen, um nachher eine reichliche Krystallabscheidung zu erzielen.

Zutropfen von Benzylmagnesiumchlorid zum Benzaldehyd:



60 g sorgfältig fraktioniertes Benzylchlorid, verdünnt mit 1 l absolutem Äther, werden mittels 28 g Magnesiumpulver und 1 g Jod in Reaktion ge-

¹⁾ C. Hell, B. 37, 453 [1904]; Tschitschibabin, B. 42, 3475 [1909].

bracht. Nach zweistündigem Sieden wird die filtrierte Lösung zu einem Gemisch von 45 g frisch destilliertem Benzaldehyd und 400 ccm absolutem Äther, das turbiniert wird, allmählich binnen sechs Stunden zugefügt. Der Reaktionskolben wird während dieser Zeit mit Eis-Kochsalz gekühlt. Zuletzt wird der entstandene weiße Niederschlag noch eine Stunde hindurch bei 15° geführt. Man zersetzt mit 500 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig, wäscht im Scheidetrichter mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und verdampft den Äther im Vakuum. Der ölige Rückstand, der nicht direkt zum Krystallisieren gebracht werden kann, und der in viel Petroläther vollkommen löslich ist, wird während sechs Stunden erst auf dem Wasserbad, hernach im Chlorcalciumbad auf 130° im Vakuum erhitzt. Die Masse wird dann beim Anreiben mit Petroläther fest und zerfällt beim Behandeln mit kaltem Alkohol zu einem farblosen Pulver von Diphenyl-isochroman, das, aus Äther umkrystallisiert, bei 110° schmilzt. Da dieser Körper unzersetzbar destillierbar ist, so lassen sich die genauen Ausbeuteverhältnisse am genauesten durch eine Vakuumdestillation des Rohprodukts feststellen. Von insgesamt 57.8 g Rohprodukt destillierten bei 9 mm Druck 7.1 g von 75—120°, dann 6.5 g unreines Toluylenhydrat von 150—170°, 3.6 g reines Toluylenhydrat bei 170°, noch 4.3 g Toluylenhydrat von 170—193°. Zwischen 193° und 210° wurde ein Gemenge aufgefangen, das je zur Hälfte aus Toluylenhydrat und Diphenyl-isochroman bestand. Bei 237° gingen noch 34.1 g reines Diphenyl-isochroman über, das bald krystallinisch erstarrte. Es hinterblieb kein Rückstand. Beim Temperaturintervall 170—180° wurden während der Destillation deutliche Zersetzungserscheinungen beobachtet, herrührend von der Wasserabspaltung beim Ringschluß des ursprünglich vorhandenen Glykols. Im ganzen wurden 15.5 g Toluylenhydrat und 35.2 g Diphenyl-isochroman erhalten. Ersteres entspricht etwa 40%, letzteres etwa 60% des in die Reaktion eingetretenen Benzylchlorids.

Diphenyl-isochroman bildet farblose, prismatische Nadeln vom Sdp. 237° (9 mm Druck), Schmp. 110° (korr. 111.5°). Die Substanz ist sehr wenig löslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Eisessig, ziemlich leicht wird sie von kaltem Äther (1 g in 40 ccm) aufgenommen, sehr leicht aber von Benzol.

Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe. Die Substanz läßt sich nicht mehr durch Wasserzusa tz ausfällen.

0.1817 g. Sbst.: 0.5870 g CO₂, 0.1030 g H₂O. — 0.1886 g Sbst.: 0.6082 g CO₂, 0.1068 g H₂O.

C₂₁H₁₈O. Ber. C 88.11, H 6.29.

Gef. = 88.11, 87.95, > 6.34, 6.33.

0.232 g Sbst., gelöst in 21.85 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung 0.21°.

0.551 g Sbst., gelöst in 21.85 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung 0.44°.

Mol.-Gew. Ber. 286. Gef. 257, 292.

Das Diphenyl-isochroman gibt weder mit Chlorwasserstoff ein Carbinolchlorid, noch reagiert es mit Acetanhydrid oder Phenylisocyanat.

Ebenso fehlen dem Körper Ketoneigenschaften, er reagiert weder mit Phenylhydrazin, noch mit salzsaurem Hydroxylamin in alkalischer oder saurer Lösung. Der anwesende Brückensauerstoff wird aber offenbar durch Jodwasserstoff leicht angegriffen; der erhaltene Kohlenwasserstoff ließ sich nicht krystallisiert erhalten.

Die Oxydation von 5 g Diphenyl-isochroman mit 4.2 g Permanganat in Acetonlösung ergab neben 3.2 g unveränderter Substanz 0.2 g in Äther unlösliche Substanz, die aus Wasser umkrystallisiert als das Kaliumsalz der *o*-Benzoylbenzoesäure (Anthrachinon-Probe und Schmelzpunktmischprobe) erkannt wurde.

Mit wäßriger Permanganatlösung gekocht, erhielt man aus 4.9 g Substanz neben größtenteils unverändertem Körper, 0.3 g reine *o*-Benzoyl-benzoesäure und 0.1 g Benzoesäure.

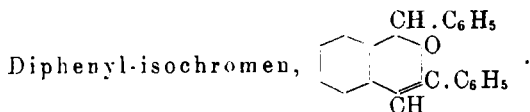
Die Oxydation von 4 g Substanz mit 3 g Chromsäure in Eisessig ergab nach sechsständigem Erwärmen und Eingießen in Wasser und Äther 0.2 g unlösliches Anthrachinon (Mischprobe, Reduktion mit Zink und Alkali). Aus der ätherischen Lösung isolierten wir weitere 0.3 g Anthrachinon.

Die ätherische Mutterlauge ergab nach dem Ausschütteln mit Natronlauge und Ausschütteln dieser abgetrennten, filtrierten und angesäuerten Lauge mittels Äther nach dem Verjagen des Äthers 1 g Rückstand. Nach dem Behandeln mit Petroläther hinterblieben 0.1 g *o*-Benzoyl-benzoesäure, die aus Wasser umkrystallisiert wurde. Der Petrolätherauszug wurde mit Wasserdampf destilliert; der flüchtige Anteil ergab nach nochmaligem Sublimieren 0.2 g reine Benzoesäure. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil ergab noch 0.1 g *o*-Benzoyl-benzoesäure. *p*-Benzoyl-benzoesäure war nicht vorhanden.

Zutropfen eines Überschusses von Benzaldehyd zu Benzylmagnesiumchlorid: Toluylenhydrat.

Um zu zeigen, daß wirklich die Erscheinung des Abgefangenwerdens beider tautomeren Formen und nicht etwa lediglich das Vorhandensein eines Überschusses von Benzaldehyd zur Bildung des Diphenyl-isochromans führt, wurde aus 60 g Benzylchlorid die Magnesiumverbindung bereitet und dazu genau wie beim ersten Versuch 45 g Benzaldehyd zuge tropft. Zu diesem Gemenge wurden aber hernach weitere 45 g Benzaldehyd, mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt, binnen zwei Stunden unter lebhaftem Sieden zuge tropft. Nach weiterem $1\frac{1}{2}$ -ständigem Kochen erfolgte die Aufarbeitung genau wie bei den anderen Versuchen. Das Reaktionsprodukt krystallisierte wegen des überschüssigen Benzaldehyds schwerer, beim Kühlen mit Eis erhielt man immerhin direkt 40 g fast reines Toluylenhydrat. Nach dem Er-

hitzen im Vakuum auf 130° ergab die Mutterlauge weitere Mengen von Toluylenhydrat. Diphenyl-isochroman konnte nicht isoliert werden, nicht einmal die charakteristische intensive Grünfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure ließ sich nachweisen.



Man erhält gelegentlich bei den Versuchsbedingungen, die zum Diphenylisochroman führen, also beim Zutropfen der Magnesiumverbindung zum Benzaldehyd, nie aber beim umgekehrten Versuch ein um zwei Wasserstoffatome ärmeres Produkt, das Diphenyl-isochromen. Trotz zahlreicher Versuche konnten die Reaktionsbedingungen, die zum Verlust der beiden Wasserstoffatome führen, nicht absolut sicher festgestellt werden. Hauptbedingungen sind große Verdünnung beider Komponenten und erhöhte Temperatur. Es vollzieht sich diese Reaktion also im siedenden Äther, während zur Darstellung des Diphenyl-isochromans gut gekühlt werden muß. Sauerstoff scheint die Bildung des Diphenyl-isochromens zu begünstigen; es entsteht aber unter den angeführten Bedingungen ebensowohl im Wasserstoffstrom.

120 g Benzylchlorid, 55 g Magnesiumpulver, 1 g Jod werden in 1 l absolutem Äther in Reaktion gebracht, nach 1-stündigem Kochen wird filtriert. Das Filtrat läßt man nun sehr langsam (binnen 40 Stunden) zu 200 ccm absolutem Äther, der in einem 3 l fassenden Kolben lebhaft siedet, zutropfen, gleichzeitig läßt man andererseits 90 g Benzaldehyd mit dem fünffachen Volumen Äther verdünnt in annähernd äquivalenten Mengen ebenso langsam zutropfen.

Man zersetzt mit Wasser und Eisessig, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert nach dem Verjagen des Äthers mit Wasserdampf. Der flüchtige Anteil besteht nur aus Toluylenhydrat. Der Rückstand wird erst mit kaltem Alkohol ausgewaschen und dann in heißem Alkohol gelöst, beim Abkühlen krystallisieren 16 g Substanz. Nach dem Auskochen mit Petroläther und Umkrystallisieren aus Äther erhält man sie rein.

Diphenyl-isochromen bildet farblose feine verfilzte Nadelchen, die sich in allen Lösungsmitteln etwas schwerer lösen als Diphenylisochroman. Diphenylisochromen schmilzt bei 123—124° (korr. 125—126°).

0.1862 g Sbst.: 0.6086 g CO₂, 0.0948 g H₂O. — 0.1934 g Sbst.: 0.6312 g CO₂, 0.0980 g H₂O. — 0.1903 g Sbst.: 0.6171 g CO₂, 0.0950 g H₂O.

C₂₁H₁₆O. Ber. C 88.73,

H 5.63,

» » 89.14, 89.01, 88.42, » 5.69, 5.67, 5.58.

Die Substanz entfärbt Permanganatlösung; sie addiert in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung zwei Atome Brom. Das Additionsprodukt zer-

setzt sich beim Einengen der Lösung im Vakuum unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung eines amorphen, unlöslichen, roten Niederschlages.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Diphenyl-isochromen farblos auf und läßt sich durch Wasserzusatz wieder ausfällen.

Die Oxydation mit Chromsäure liefert ganz die gleichen Produkte, wie die Oxydation des Diphenyl-isochromans; daraus geht die Strukturgleichheit beider Körper hervor.

3.8 g in 50 ccm Eisessig gelöst wurden mit 2.8 g Chromsäureanhydrid oxydiert. Nach dem Ausfällen mit Wasser und Ausschütteln mit Äther bleiben 0.4 g Anthrachinon ungelöst. Die ätherische Lösung wurde mit Lauge geschüttelt; die Lauge gab nach dem Ansäuern und Ausschütteln mit Äther 0.7 g Säure, die durch Wasserdampfdestillation in Benzoesäure und schwer flüchtige *o*-Benzoyl-benzoesäure zerlegt wurde.

Bei der Hydrierung von 0.5 g Diphenyl-isochromen in 50 ccm Eisessig mittels 0.1 g Platinmohr nach der Methode von Fokin-Willstätter erreicht die Absorption in 3 Stunden die Grenze mit 41 ccm Wasserstoff (ber. 44 ccm). Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äther zeigte das Hydrierungsprodukt mit Schwefelsäure dieselbe intensive Grünfärbung wie das Diphenyl-isochroman. Auch der Schmp. 111—112° (korr. 112.5—113.5°) ist kaum verschieden; die Mischprobe mit Diphenyl-isochroman zeigt jedoch eine starke Erniedrigung. Die zwei Körper sind demzufolge als Isomere und zwar höchstwahrscheinlich als zwei Stereoisomere von den vier möglichen *cis-trans*-Isomeren des Diphenyl-isochromans aufzufassen.

418. Julius Schmidlin und Maximilian Bergman: Die Autoxydation des Trinaphthyl-carbinols.

[Mittel. aus dem Chem. Laborat. der Eidgenöss. Techn. Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1912.)

Das Trinaphthyl-carbinol existiert nach früheren Untersuchungen ¹⁾ in zwei Formen, man erhält es entweder als unbeständige Krystalläther-Verbindung (Schmp. 102—103°) oder unter anderen Bedingungen als beständiges, schön krystallisierendes Produkt (Schmp. 165—166°) das keinen Krystalläther aufnimmt. Tschitschibabin ²⁾ hat nun

¹⁾ Schmidlin und Massini, B. 42, 2397 [1909].

²⁾ J. pr. [2] 84, 760 [1911].