

p-Azobiphenyl⁴⁷⁾, aus *p*-Nitroso-biphenyl und *p*-Amino-biphenyl in kochender alkoholischer Lösung; orangerote Blättchen; Schmp. 250°; ist monotrop krystallin-flüssig.

p-Azoxybiphenyl⁴⁷⁾; Schmp. 206°; ist monotrop krystallin-flüssig.

p-Diazoaminobiphenyl, aus *p*-Biphenyldiazoniumchlorid-Lösung und essigsaurer Lösung von *p*-Amino-biphenyl (und Natriumacetat); lange, glänzende, gelbe Nadeln aus warmem Alkohol; löslich in Benzol, Eisessig u. a.; mit verd. Säuren unlöslich und in der Farbe unverändert; Schmp. 147°; nicht krystallin-flüssig.

(C₁₂H₉)₂N₃H. Ber. C 82.5, H 5.4, N 12.0. Gef. C 82.3, H 5.7, N 12.2.

348. Alfred Schaarschmidt, L. Hermann und B. Szemzö: Aldehyde und Äthylen-oxyd bei der Friedel-Crafts'schen Synthese.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 25. Mai 1925.)

Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzol in Gegenwart von Aluminium- oder Eisenchlorid konnten wir feststellen, daß sich auf diese Weise bequem Triphenyl-methan gewinnen läßt. Wir fanden, daß bei Verwendung von Eisenchlorid die Ausbeute höher ist als mit Aluminiumchlorid. Während wir mit letzterem nur 21% Triphenyl-methan (bezogen auf die angewandte Aldehyd-Menge) erhielten, liefert Eisenchlorid eine Ausbeute bis zu 30% an reinem Triphenyl-methan. Zweifellos wirkt das Aluminiumchlorid auf das gebildete Triphenyl-methan abbauend ein¹⁾, und zwar stärker als Eisenchlorid. Wir konnten nämlich feststellen, daß bei Verwendung von Aluminiumchlorid neben dem Triphenyl-methan bis zu 30% Anthracen, bezogen auf Benzaldehyd, gebildet wird, während mit Eisenchlorid nur etwa 6% entstehen. Das Eisenchlorid-Benzaldehyd-Verfahren stellt einen bequemeren Weg zur Herstellung von Triphenyl-methan dar.

Die Kondensation von Benzaldehyd mit Benzol gelang bisher nur in sehr unvollkommener Weise bei Anwendung hoher Temperaturen mit Zinkchlorid²⁾, während Derivate des Triphenyl-methans³⁾ auf diese Weise sowie nach der Baeyerschen Methode leicht zu gewinnen sind.

Aliphatische Aldehyde reagieren ebenfalls leicht nach der Friedel-Crafts'schen Synthese⁴⁾. Der Reaktionsverlauf ist hier noch verwickelter als bei den aromatischen Aldehyden. Derartige Untersuchungen, die in Gemeinschaft mit Fuchs^{4a)} unter Verwendung von Formaldehyd und anderen

⁴⁷⁾ Zimmermann, B. 13, 1960 [1880].

¹⁾ s. auch Friedel und Crafts, C. r. 100, 692 [1885].

²⁾ Griepentrog, B. 19, 1876 [1886].

³⁾ O. Tschacher, B. 19, 2463 [1886]; F. Stolz, B. 20, Ref. 615 [1887]; Oppenheimer, B. 19, 2028 [1886]; G. Mazzara, B. 18, Ref. 334 [1885]; O. Fischer, B. 13, 667 [1880]; A. 206, 147 [1880]; B. 15, 676 [1882]; Gnehm und Schüle, A. 299, 354 [1898]; Llorens, C. 1921, III 785; Tröger, B. 20, Ref. 705 [1887]; J. pr. [2] 86, 228 [1887]; A. Baeyer, B. 5, 25, 280, 1095 [1872].

⁴⁾ A. Baeyer, B. 5, 1098 [1872], 6, 221 [1873], 7, 1190 [1874]; Weiler, B. 7, 1181, 1188 [1874]; Grabowsky, B. 7, 1605 [1874]; O. Fischer, B. 7, 1191, 1193 [1874]; J. pr. [2] 79, 555 [1909], 82, 280 [1910]; Nastjukoff, C. 1908, II 1425, 1909, I 534;

^{4a)} Sigismund Fuchs, Dissertation, Charlottenburg, Techn. Hochschule, 1922.

aliphatischen Aldehyden angestellt worden sind, ergaben im wesentlichen ähnliche Resultate, wie sie von Frankforter und anderen⁵⁾ bei Verwendung von Trioxymethylen erhalten worden sind. Beim Arbeiten mit Isovaleraldehyd wurden von dem einen von uns (Hermann) neben dem erwarteten gesättigten Körper 2-Methyl-4.4-diphenyl-3-butylen gefunden, ähnlich wie nach Versuchen von O. Fischer und Hepp⁶⁾ aus Paraldehyd und Toluol Ditolyl-äthylen entsteht.

Wir haben auch die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Äthylenoxyd und Benzol untersucht und neben symm.-Diphenyl-äthan und etwas β -Phenyl-äthylalkohol eine Reihe von hochmolekularen Produkten erhalten. Unsere ursprüngliche Absicht, auf diese Weise den für die Industrie wichtigsten β -Phenyl-äthylalkohol darzustellen, ließ sich nur bis zu einem geringen Grade verwirklichen, so daß wir diese Versuche vorläufig zurückgestellt haben.

Benzaldehyd und Benzol.

1. In Gegenwart von Aluminiumchlorid.

In die Mischung von 53 g Benzaldehyd und 150 g Benzol wurden binnen $\frac{3}{4}$ Stdn. unter guter Kühlung 150 g Aluminiumchlorid eingetragen. Darauf wurde 2 Stdn. auf 40° und weitere 3 Stdn. auf 60° unter häufigem Schütteln erwärmt. Die erkaltete Masse wurde nun auf Eis gegossen, mit 150 ccm Salzsäure ($d = 1.194$) versetzt und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Das Dampf-Destillat wurde abgetrennt, über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Die Fraktionen enthielten außer überschüssigem Benzol und Benzaldehyd ein über 210° siedendes, gelbes Öl, das über Eis zu einer Krystallmasse erstarrte, die offenbar aus Diphenyl-methan besteht. Die nach der Dampf-Destillation verbleibende braune Masse wurde getrocknet, unter Kühlung mit Salzsäure verrieben, gewaschen, getrocknet und in Benzol gelöst, worauf die letzten Reste Wasser durch Chlorcalcium entfernt wurden. Nach Abdestillieren des Benzols wurde fraktioniert und zwischen 280 und 360° 41 g eines gelblichen Öles erhalten, welches bei Zimmertemperatur erstarrte. Aus Eisessig wurde zunächst ein Gemisch von Anthracen und Triphenyl-methan erhalten, dieses mittels Benzols getrennt und das Triphenyl-methan durch Krystallisieren aus Alkohol gereinigt. Es wurden 30% Anthracen und 21% reines Triphenyl-methan (bezogen auf Benzaldehyd) isoliert.

2. In Gegenwart von Eisenchlorid.

Ähnlich wie bei 1. wurden 53 g Benzaldehyd, 150 g Benzol und 150 g sublimiertes Eisenchlorid gemischt. Bei 10° erstarrte die Masse fast und entwickelte nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 60° keinen Chlorwasserstoff. Darauf wurde 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. zum Sieden erhitzt. Am nächsten Tage wurden noch 84 g Benzol zu der erkalteten Masse gegeben und weitere 4 Stdn. auf 80° erwärmt. Das Gemisch wurde wie bei 1. weiter verarbeitet. Wir erhielten an analysereinen Produkten: 30% Triphenyl-methan und 6% Anthracen. Außerdem verblieben höhere (teils flüssige) Kondensationsprodukte (wie auch bei 1), die wir nicht weiter untersuchten.

⁵⁾ A. Baeyer, B. 7, 1190 [1874]; Frankforter, Am. Soc. 36, 1529 [1914];
Houston, Am. Soc. 37, 2394 [1915].

⁶⁾ O. Fischer, J. pr. [2] 82, 280 [1910].

3. Isovaleraldehyd und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

150 g Aluminiumchlorid wurden mit ebensoviel Benzol gemischt und binnen 1 Stde. unter ähnlichen Bedingungen wie bei 1. 35 g Isovaleraldehyd eingetragen. Darauf wurde 2 Stdn. auf 20° und weitere 4 Stdn. auf 40° erwärmt und 16 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Schließlich wurde noch auf 60° erwärmt, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung nachließ. Die weitere Verarbeitung geschah wie bei 1., mit dem Unterschied, daß der Rückstand der Dampf-Destillation teilweise in Äther und teilweise in Benzol aufgenommen wurde. Aus diesem Rückstande wurde nach mehrmaliger Fraktionierung ein zwischen 296 und 299° siedendes gelbes Öl erhalten. Die gelbe Farbe, das spezifische Gewicht und die Molekularrefraktion dieses Produktes, das weiter nicht zerlegt werden konnte, läßt mit Bestimmtheit auf die Anwesenheit von 2-Methyl-4.4-diphenyl-3-butylen schließen, doch enthält es zweifellos auch das gesättigte Produkt, dessen Siedepunkt aber so nahe dem des ersteren liegt (297°), daß eine Trennung durch Fraktionieren unmöglich war⁷⁾.

4. Äthylen-oxyd und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Äquivalente Mengen von Benzol und Aluminiumchlorid wurden gemischt und die doppelte Menge Äthylen-oxyd, in Dampfform mit trockenem Chlorwasserstoff gemengt, unter Rühren in die Mischung eingeleitet. Die Temperatur stieg zuerst rasch bis 60°, dann wurde sie durch Kühlung bei 10° gehalten. Während des Einleitens wurde etwas Petroläther als Lösungsmittel zugegeben.

Die Verarbeitung erfolgte wie bei 1., nur wurde hier Äther zur Aufnahme des Reaktionsproduktes verwendet und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet.

Wir erhielten auf diese Weise eine 1-proz. Ausbeute an β -Phenyläthylalkohol neben 40% Dibenzyl.

349. Emil Fromm und Leon Engler: Die Tri-thioacetaldehyde und der Mechanismus ihrer Umlagerung.

[Aus d. Institut für Medizin. Chemie d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 17. Juli 1925.)

Fr. G. Mann und W. Jackson Pope¹⁾ haben durch Einwirkung von Schwefelchlorür oder Schwefelchlorid auf α -Tri-thioacetaldehyd das α, α' -Dichlor-diäthylsulfid erhalten. Wenn sie diesen Stoff mit Natronlauge, Silberoxyd, Silbersulfid oder Schwefelwasserstoff behandelten, bekamen sie ein krystallisiertes Produkt vom Schmp. 81°, welches sich als Tri-thioacetaldehyd erwies. Dieser Stoff soll mit dem seinerzeit von Marckwald²⁾ und Poleck und Thümmel³⁾ dargestellten γ -Tri-thioacetaldehyd identisch und seine Reinheit dadurch erwiesen sein, daß er auf verschiedenen Wegen dargestellt wurde, und daß er weder durch Subli-

⁷⁾ vergl. Sabatier und Murát, A. ch. [9] 4, 296 [1915]; C. 1917, I 179.

¹⁾ Soc. 128, 1175—1181 [1923]. ²⁾ B. 19, 1826, 2378 [1886].

³⁾ B. 22, 2871 [1889].