

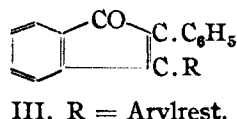
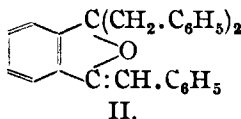
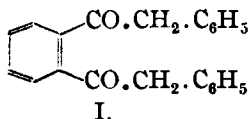
dem Umlösen aus Petroläther zeigte die Substanz den Schmp. (118—119°) des *p*-Methyl-oxyisopropyl-benzols, der sich auch in der Mischprobe nicht änderte.

Aus diesem Versuch geht hervor, daß Campher sowohl wie der tertiäre Alkohol $C_{10}H_{14}O$ bei der Autoxydation der im Kienöl vorhandenen Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe entstanden sind.

47. Richard Weiß, Karl Grobstein und Robert Sauer mann: Über die Einwirkung des Benzyl-magnesiumchlorids auf das Benzal-phthalid¹⁾.

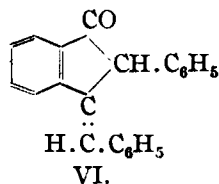
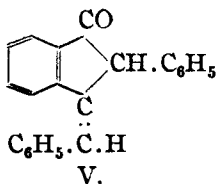
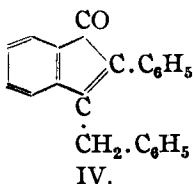
[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität in Wien.]
(Eingegangen am 4. Januar 1926.)

Durch Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid auf das 3-Benzal-phthalid hofften wir zum *o*-Bis-[phenyl-acetyl]-benzol (I) zu gelangen. Tatsächlich entstand bei dieser Reaktion als Haupt-



produkt ein orangegelber Körper der Zusammensetzung $C_{22}H_{16}O$ vom Schmp. 135° und in geringerer Menge eine isomere, schwefelgelbe Verbindung vom Schmp. 159°, ferner ein weißer, unscharf zwischen 139—149° schmelzender Körper der Formel $C_{20}H_{24}O$. Der letztere ist offenbar das 1-Benzal-3,3-dibenzyl-phthalan (II), da er sehr leicht in das 3,3-Dibenzyl-phthalid übergeht.

Weiß und Sauer mann²⁾ haben später festgestellt, daß durch Einwirkung von Aryl-magnesiumbromiden auf Benzal-phthalid 2-Phenyl-3-aryl-indone (III) entstehen, wodurch auch für die Verbindungen $C_{22}H_{16}O$ die Strukturen IV bis VI von Indon-Derivaten wahrscheinlich erscheinen.

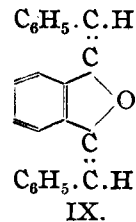
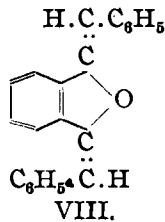
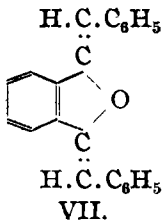


Für diese Körper kommen aber auch noch die Formeln der drei stereoisomeren 1,3-Dibenzal-phthalane (VII bis IX) in Betracht.

Dem schwefelgelben Körper vom Schmp. 159° ist mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel eines Dibenzal-phthalans zuzuerkennen, da er mit Benzyl-magnesiumchlorid nicht reagiert, wodurch eine Indon-Formel ausgeschaltet erscheint.

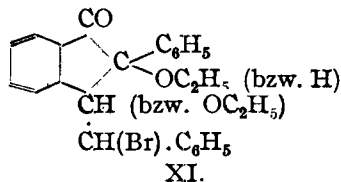
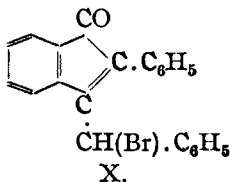
¹⁾ Obwohl unsere Versuche noch nicht abgeschlossen sind, sehen wir uns durch die Veröffentlichung von A. Löwenbein und G. Ulich, B. 58, 2662 [1925], veranlaßt, diese Abhandlung schon jetzt erscheinen zu lassen, um uns die Priorität zu sichern.

²⁾ Richard Weiß und Robert Sauer mann, B. 58, 2736 [1925], vergl. auch A. Löwenbein und G. Ulich, B. 58, 2664 [1925].



Die orangegelbe Verbindung vom Schmp. 135° reagiert mit Benzylmagnesiumchlorid unter Bildung einer lichtgelben Verbindung vom Schmp. 118°. Alle weiteren Reaktionen, die wir mit diesem Körper vorgenommen haben, lassen keine Entscheidung über seine Konstitution zu. Wir wollen ihn daher vorläufig aus Analogiegründen als 2-Phenyl-3-benzyl-indon (-I) und ebenso alle aus ihm abgeleiteten Verbindungen als Indon-Abkömmlinge betrachten. Doch betonen wir ausdrücklich, daß die weiteren Versuche diese Körper vielleicht doch als Dibenzyl-phthalane erweisen werden.

Durch Erwärmen mit Bromwasserstoff in Eisessig-Lösung geht diese Verbindung in ein lichtgelbes Isomeres vom Schmp. 164—165° über, das auf Grund unserer Interpretation mit einem der beiden 2-Phenyl-3-benzal-1-hydrindone V oder VI identisch sein müßte. Die beiden zuletzt genannten Isomeren liefern, in Chloroform gelöst, mit Brom das gleiche Monobromsubstitutionsprodukt $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{OBr}$ (X), Schmp. 143—145°, das durch



Kochen mit Eisessig und Natriumacetat unter Bildung einer Verbindung vom Schmp. 164—168° sein Brom gegen die Acetoxygruppe austauscht. Längeres Kochen mit Alkohol führt das 2-Phenyl-3- α -brombenzyl-1-indon in ein Alkohol-Anlagerungsprodukt $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Br}$, 2(3)-Äthoxy-2-phenyl-3- α -brombenzyl-hydrindon (-I) (XI), Schmp. 168—169°, über. Die Verbindungen X bis XI besitzen orangegelbe Farbe. Kaliumpermanganat oxydiert das in Aceton gelöste 2-Phenyl-3- α -acetoxybenzyl-indon (-I) zu einer Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_5$, die weiße Krystalle vom Schmp. 143—145° bildet und durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge einen Körper vom Schmp. 256 bis 257° liefert, dessen durchschnittliche Analysenwerte einen Gehalt von 41.33% C und 2.47% H ergaben.

Bei geeigneter Aufarbeitung der durch Brom-Einwirkung auf das 2-Phenyl-3-benzyl-indon (-I) erhaltenen Chloroform-Lösung konnte eine gelbe Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$ vom Schmp. 101—102° isoliert werden, die offenbar einer Bromwasserstoff-Anlagerung und darauffolgender Hydrolyse ihre Entstehung verdankte, somit kommt ihr die Konstitution eines Oxy-hydrindons zu.

Das 2-Phenyl-3-benzyl-indon (-I) entfärbt, in Aceton gelöst, Kaliumpermanganat in der Kälte unter Bildung eines gelben Körpers $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$ vom Schmp. 138—140° und einer weißen Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_3$ vom Schmp. 112—114°.

Das 2-Phenyl-3-benzal-hydrindon(-I) wird von Kaliumpermanganat im gleichen Lösungsmittel erst bei gelindem Erwärmen oxydiert, wobei 2 Mol. unter Wasserstoff-Abspaltung zur orangegelben Verbindung $C_{44}H_{30}O_2$ vom Schmp. 263—265^o zusammentreten; gleichzeitig wird durch weitergehende Oxydation die Säure $C_{15}H_{10}O_2$ vom Schmp. 149^o gewonnen, die vielleicht die Tolan-*o*-carbonsäure darstellt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung des Benzyl-magnesiumchlorids auf Benzal-phthalid.

Eine aus 24 g Benzylchlorid und 4.6 g Magnesium erhaltene ätherische Benzyl-magnesiumchlorid-Lösung ließen wir unter beständigem Rühren einer Lösung von 30 g Benzal-phthalid in absolutem Äther oder Benzol zutropfen. Nach längerem Stehen wurde das Gemenge mit verd. Salzsäure oder einer Lösung von Chlorammonium zersetzt und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels der Rückstand zur Entfernung des entstandenen Diphenyl-äthans der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Der harzige, rotbraune Rückstand wurde mit wenig Eisessig in der Kälte angerieben, wobei die Krystallisation einsetzte, und hierauf durch fraktioniertes Umkrystallisieren aus Eisessig in seine Bestandteile getrennt. Da das 2-Phenyl-3-benzyl-indon(-I) bei weitem überwog, schied es sich aus den Lösungen zuerst ab. Auch Petroläther konnte mit Vorteil als Trennungsmittel verwendet werden. Zur Gewinnung des Dibenzyl-benzal-phthalans benützten wir zur fraktionierten Krystallisation Alkohol. Das Dibenzal-phthalan bildet schwefelgelbe Nadeln, ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schmilzt bei 159^o und wird durch konz. Schwefelsäure rot gefärbt. Seine Ausbeute war sehr wechselnd. Bei manchen Versuchen konnten bis 14% der Theorie, berechnet auf das angewandte Benzal-phthalid, gewonnen werden, während bei einigen Versuchen seine Bildung vollständig unterblieb.

0.2119 g Sbst.: 0.6898 g CO_2 , 0.0997 g H_2O . — 0.2116 g Sbst.: 0.6885 g CO_2 , 0.1001 g H_2O . — 0.0089 g Sbst. in 0.1218 g Campher: Depression 10^o.

$C_{22}H_{16}O$. Ber. C 89.15, H 5.45, Mol.-Gew. 296.
Gef. „ 88.78, 88.74, „ 5.27, 5.29, „ 292.

Das 2-Phenyl-3-benzyl-indon(-I) ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Petroläther etwas schwerer. Seine orangegelben Krystalle schmelzen bei 135^o und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Er wurde stets in einer Ausbeute von 26% der Theorie gewonnen.

0.2139 g Sbst.: 0.6987 g CO_2 , 0.1029 g H_2O . — 0.1960 g Sbst.: 0.6414 g CO_2 , 0.0897 g H_2O . — 0.0180 g Sbst. in 0.1953 g Campher: Depression 12.7^o.

$C_{22}H_{16}O$. Ber. C 89.15, H 5.45, Mol.-Gew. 296.
Gef. „ 89.09, 89.25, „ 5.38, 5.12, „ 290.

Das Benzal-dibenzyl-phthalan schmilzt unscharf zwischen 139^o und 149^o.

0.1943 g Sbst.: 0.6379 g CO_2 , 0.1078 g H_2O .

$C_{28}H_{24}O$. Ber. C 89.67, H 6.23. Gef. C 89.54, H 6.21.

Wurde dieser Körper längere Zeit in Benzol gekocht, so schieden sich beim Erkalten der Lösung nadelförmige Krystalle vom Schmp. 207—209^o ab, die mit Dibenzyl-phthalid identisch sind.

0.1841 g Sbst.: 0.5693 g CO₂, 0.0958 g H₂O.

C₂₂H₁₈O₂ Ber. C 84.07, H 5.73. Gef. C 84.34, H 5.82.

Ein Misch-Schmelzpunkt dieser Substanz mit Dibenzyl-phthalid gab keine Depression.

Darstellung des 2-Phenyl-3-benzal-hydrindons(-I).

1 g des Indons wurde mit 4 ccm Bromwasserstoff-Eisessig (Kahlbaum) und 4 ccm Eisessig im Einschmelzrohr eine Stunde auf 55° erhitzt. Allmählich verwandelte sich dabei der Rohrinhalt in weißgelbe Krystalle. Nach dem Erkalten wurden diese abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 164—165°.

0.1989 g Sbst.: 0.6475 g CO₂, 0.0905 g H₂O.

C₂₂H₁₆O. Ber. C 89.15, H 5.45. Gef. C 88.79, H 5.09.

Bromierung des 2-Phenyl-3-benzyl-indons(-I) und des
2-Phenyl-3-benzal-hydrindons(-I).

Zu einer Lösung von 10 g des Indons in 100 ccm Chloroform wurden 3 ccm Brom hinzugefügt und unter Feuchtigkeitsausschluß 8 Tage stehen gelassen. Hierauf wurde durch Ausschütteln mit Wasser und schwefliger Säure das überschüssige Brom und die gebildete Bromwasserstoffsäure entfernt und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels das zurückbleibende Harz aus Eisessig umkrystallisiert. Orangegelbe Krystalle. Schmp. 143 bis 145°.

0.2041 g Sbst.: 0.5302 g CO₂, 0.0741 g H₂O. — 0.2097 g Sbst.: 0.1070 g AgBr.

C₂₂H₁₅OBr. Ber. C 70.39, H 4.03, Br 21.31. Gef. C 70.85, H 4.06, Br 21.72.

Das 2-Phenyl-3-benzal-hydrindon(-I), in der gleichen Weise bromiert, ergab ebenfalls den zwischen 143—145° schmelzenden Körper. Ein Misch-Schmelzpunkt mit dem aus dem Indon erhaltenen Monobromderivat ergab keine Depression.

Wurde das Brom-Einwirkungsprodukt in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet, jedoch an Stelle des Eisessigs in 250 ccm Alkohol gelöst und 40 Min. unter Rückfluß gekocht, so schieden sich beim Erkalten lichtgelbe Krystalle ab, die, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 101—102° schmelzen.

0.1964 g Sbst.: 0.6054 g CO₂, 0.0964 g H₂O.

C₂₂H₁₈O₂. Ber. C 84.08, H 5.73. Gef. C 84.07, H 5.49.

Es liegt also ein 2-Phenyl-3-benzyl-oxy-hydrindon(-I) vor.

Anlagerung von Alkohol an das bromierte Indon.

Wurde das 2⁵-Phenyl-3- α -brombenzyl-indon(-I) in Alkohol gelöst und unter Rückfluß 2 Stdn. gekocht, so schieden sich beim Erkalten der eingengten Lösung orangegelbe Krystalle vom Schmp. 168—169° ab.

20.87 mg Sbst.: 52.41 mg CO₂, 8.59 mg H₂O³⁾. — 20.91 mg Sbst.: 9.259 mg AgBr. — 0.2092 g Sbst.: 0.1165 g AgJ (nach Zeisel).

C₂₄H₂₁O₂Br. Ber. C 68.41, H 4.98, Br 19.00, OC₂H₅ 10.70.

Gef. „ 68.49, „ 4.61, „ 18.85, „ 10.73.

Der gleiche Körper wurde auch öfters bei der zur Darstellung des Phenyl-benzyl-oxy-hydrindons angegebenen Methode erhalten.

³⁾ Diese und die folgenden Mikroanalysen wurden von Hrn. Dr. Weil in München ausgeführt.

Überführung des Brom-Substitutionsproduktes in das
2-Phenyl-3- α -acetoxybenzyl-indon.

5 g des Phenyl-brombenzyl-indons wurden mit 3 g geschmolzenem Natriumacetat in 100 ccm Eisessig 1 Stde. gekocht. Nach dem Einengen der Lösung auf die Hälfte ihres Volumens krystallisierte beim Erkalten ein orangefarbener Körper aus, der bei 164–168° schmilzt.

0.2003 g Sbst.: 0.5985 g CO₂, 0.0901 g H₂O.

C₂₄H₁₈O₄. Ber. C 81.36, H 5.08. Gef. C 81.49, H 5.03.

Oxydation des Acetoxyproduktes.

5 g der vorstehend beschriebenen Verbindung wurden in 600 ccm Aceton gelöst und mit einer gesättigt-wässrigen Lösung von 3.2 g Kaliumpermanganat in der Kälte versetzt. Nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Braunsteins wurde das Aceton abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung zur Entziehung eventuell gebildeter Säure mit verd. Lauge ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand gab nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße Krystalle, die bei 144–145° schmelzen. Ausbeute 1.7 g.

0.1966 g Sbst.: 0.5365 g CO₂, 0.0815 g H₂O. — 0.1923 g Sbst.: 0.5233 g CO₂, 0.0784 g H₂O.

C₂₄H₁₈O₆. Ber. C 74.58, H 4.70. Gef. C 74.42, 74.23, H 4.64, 4.56.

Wurde der letztbeschriebene Körper mit alkohol. Kalilauge einige Minuten gekocht, hierauf mit Wasser verdünnt und angesäuert, so schied sich ein weißer Körper ab, der, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 256–257° schmilzt.

0.1779 g Sbst.: 0.2689 g CO₂, 0.0364 g H₂O. — 20.33 mg Sbst.: 30.89 mg CO₂, 4.815 mg H₂O.

Gef. C 41.22, 41.44, H 2.29, 2.65.

Oxydation des 2-Phenyl-3 benzyl-indons(-1).

4.5 g Kaliumpermanganat wurden in 125 ccm H₂O gelöst und in eine Lösung von 5 g des Indons in 625 ccm Aceton langsam unter beständigem Rühren so lange eingetragen, bis das Kaliumpermanganat nicht mehr reduziert wurde. Nach Abfiltrieren des abgeschiedenen Braunsteins und Abdestillieren des Acetons wurde der harzige Rückstand in Äther aufgenommen und zur Entfernung gebildeter Säure mit Kalilauge ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht gab nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ein Harz, das, mit Alkohol angerieben, nach längerer Zeit Krystalle abschied. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte sich das Vorhandensein zweier Verbindungen, die durch Ausklauben der großen Krystalle leicht voneinander getrennt werden konnten. Durch weiteres Umkrystallisieren der einzelnen Verbindungen konnten beide Körper analysenrein erhalten werden. Die lichtgelben Nadeln vom Schmp. 138–140° zeigen die Zusammensetzung C₂₂H₁₆O₂.

0.1877 g Sbst.: 0.5813 g CO₂, 0.0772 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₂. Ber. C 84.62, H 5.12. Gef. C 84.46, H 4.60.

Der in weißen Krystallen erscheinende Körper schmilzt bei 112–114° und besitzt die Zusammensetzung C₂₂H₁₆O₃.

20.00 mg Sbst.: 59.16 mg CO₂, 9.69 mg H₂O.

C₂₂H₁₆O₃. Ber. C 80.49, H 4.87. Gef. C 80.67, H 5.42.

Oxydation des 2-Phenyl-3-benzal-hydrindons(-1).

Eine Lösung von 4.8 g des Hydrindons in 550 ccm Aceton wurde unter gelindem Erwärmen mit einer Lösung von 4 g Kaliumpermanganat in 107 ccm Wasser versetzt. Die weitere Aufarbeitung des Gemenges geschah wie in dem vorbeschriebenen Versuch. Die neutrale Substanz wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig in derben, orangegefärbten Krystallen vom Schmp. 263—265° erhalten.

0.1835 g Sbst.: 0.6012 g CO₂, 0.0845 g H₂O. — 0.0165 g Sbst. in 0.1508 g Campher: Depression 7.3°.

C₁₄H₁₀O₂. Ber. C 89.48, H 5.09, Mol.-Gew. 590. Gef. C 89.35, H 5.15, Mol.-Gew. 600.

Die durch Ausschütteln mit Kalilauge erhaltene Lösung gab beim Ansäuern eine weiße Fällung, die durch Umkrystallisieren aus Petroläther weiße Krystalle vom Schmp. 149° lieferte.

20.83 mg Sbst.: 61.735 mg CO₂, 9.00 mg H₂O. — 0.0113 g Sbst. in 0.1262 g Campher: Depression 16°.

C₁₅H₁₀O₂. Ber. C 81.08, H 4.55, Mol.-Gew. 222. Gef. C 80.83, H 4.84, Mol.-Gew. 224.

Diese Verbindung scheint mit der bisher unbekanntenen Tolan-*o*-carbon-säure identisch zu sein.

48. W. Ipatiew und G. Rasuwajew: Hydrierung aromatischer Säuren und ihrer Salze unter Druck. (I. Mitteilung.)

(Eingegangen am 9. Dezember 1925.)

Die Untersuchungen von W. Ipatiew und O. Philipow¹⁾ haben gezeigt, daß Salze aromatischer Säuren sich in trockenem Zustände im Hochdruck-Apparat hydrieren lassen, wenn sie mit Nickeloxyd gemischt werden. Hierbei wurde die interessante Tatsache entdeckt, daß, während das Kaliumbenzoat nur sehr langsam und nicht vollständig hydriert wird, die Hydrierung des Natriumbenzoats sehr schnell verläuft und bis zu 60% Ausbeute an Hexahydro-benzoessäure liefert.

Es war deswegen von Interesse, zu untersuchen, wie andere Salze der Benzoessäure sich bei der Hydrierung verhalten würden. Es wurden außer dem K- und Na- noch das Li-, Ca-, Ba-, Zn-, Ni- und Fe(II)-Salz untersucht. Hierbei stellte sich heraus, daß nur die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle (K, Na, Li, Ca, Ba) sich hydrieren lassen, während die Zn-, Ni- und Fe(II)-Salze, mit dem Katalysator gemischt und im Hochdruck-Apparat erhitzt, eine tiefgreifende Zersetzung erleiden, wobei die erhaltenen Gase nach Schluß der Reaktion aus viel Methan und Kohlendioxyd bestehen; in den kälteren Teilen des Rohres bildet sich ein intensiv rotes, festes Sublimat, das sich an der Luft rasch bräunt und nicht näher untersucht wurde. Das sich in den kälteren Teilen des Apparats absetzende Sublimat verstopft das zum Manometer führende Rohr und kann den Apparat unbrauchbar machen.

Die Hydrierungs-Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, während die untersuchten Reaktionsgeschwindigkeiten aus der Kurve (Fig. 1) zu ersehen sind.

¹⁾ B. 41, 1001 [1908].