

Über Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe

(Dritte Mitteilung)

Von

Hans Meyer und Alice Hofmann

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1917)

Die gegenwärtig vorhandene Schwierigkeit der Beschaffung verschiedener Ausgangsmaterialien hat uns gezwungen, unseren ursprünglichen Plan, die wichtigsten unzersetzt vergasbaren aromatischen Verbindungen systematisch der Überhitzungsreaktion zu unterwerfen, vorläufig zurückzustellen: wir haben uns vielmehr begnügen müssen, einzelne wichtige Vertreter gewisser Reihen, wie sie uns zufällig zur Verfügung standen, zu untersuchen. Die Lücken, die dadurch in den Beobachtungsreihen bedingt sind, hoffen wir in günstigeren Zeiten ausfüllen zu können.

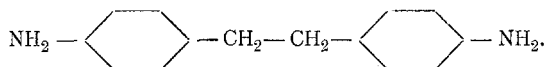
Stickstoffhaltige Verbindungen.

Vorversuche haben uns gezeigt, daß man beim Überhitzen stickstoffhaltiger Substanzen, auch wenn sie sauerstofffrei sind, sehr vorsichtig sein muß: so haben wir z. B. beim Überhitzen von Azobenzol sehr energische Verpuffungen beobachtet. Wir kommen darauf in einer späteren Mitteilung zurück.

Von den Homologen des Anilins haben wir Ortho- und Paratoluidin etwas näher untersucht. Aus ersterem haben wir außer ganz kleinen Mengen Anthracen nur un-

krystallisierbare Harze erhalten. Die Substanz ist im übrigen erstaunlich resistent, so daß man zur Annahme gedrängt wird, daß die Aminogruppe auf die orthoständige Methylgruppe eine stabilisierende Wirkung ausübt.

Paratoluidin wird dagegen sehr rasch angegriffen. Neben etwas Harz und unter geringfügiger Ammoniakabspaltung liefert die Reaktion als Hauptprodukt *p*-Diaminodibenzyl:



Benzonitril erwies sich außerordentlich beständig, so daß es auch bei andauernder Erhitzung entweder unverändert zurückerhalten, oder bei übermäßiger Steigerung der Temperatur vollständig zerstört wird.

Interessant waren dagegen die Versuche mit Phtalimid und dessen Substitutionsprodukten.

Bei passender Wahl der Temperatur wird Phtalimid so gut wie quantitativ in Benzonitril verwandelt, das dadurch leicht und in beliebigen Mengen erhalten werden kann.

Das Phtalimid hat allerdings die unerwünschte Eigenschaft, neben leichter Sublimierbarkeit hohen Schmelzpunkt zu besitzen, was eine Abänderung der sonst üblichen Versuchsanordnung bedingt. Als Zwischenprodukt der Reaktion glauben wir Isophtalimid aufgefunden zu haben.

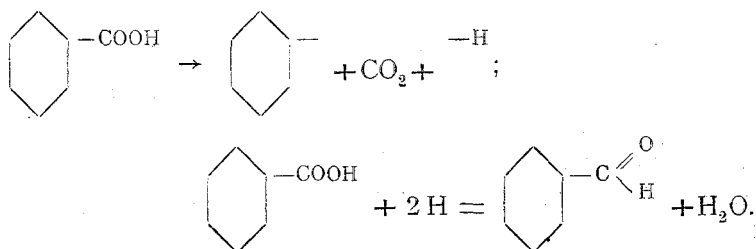
Durch Eintritt von Chlor in das Molekül wird die Beständigkeit der Substanz sehr erhöht, so daß, während das nicht-substituierte Phtalimid schon bei 350° Nitril zu bilden beginnt und bei 480° quantitative Umwandlung erfolgt, das 4-Chlorphtalimid erst bei 500° faßbare Mengen Nitril liefert und beim Tetrachlorphtalimid die Nitrilbildung nur durch das Auftreten des charakteristischen Geruches erkennbar wurde, als die Erhitzung bis zur Verkohlungs-temperatur der Substanz (gegen 600°) getrieben wurde.

Versuche, diese Reaktion auf die Pyridinreihe zu übertragen, sind im Gange.

Stickstofffreie Substanzen

haben wir noch die nachfolgenden untersucht.

Benzoessäure. Neben Benzol wurde bemerkenswerterweise in reichlicher Menge Benzaldehyd erhalten, der seine Bildung offenbar der Wirkung des beim Zerfall eines Teiles der Benzoessäure freiwerdenden Wasserstoffes verdankt:



Daß daneben etwas Diphenyl entsteht, ist selbstverständlich. Die Bildung dieser Substanz beim Glühen der Benzoessäure ist übrigens schon lange bekannt.

Als weitere Nebenprodukte wurden Diphenylcarbonsäuren beobachtet, von denen die Diphenylparacarbon-säure leicht identifiziert werden konnte, während die daneben in kleiner Menge gebildete amorphe *pp*-Dicarbon-säure nur durch die Schwerlöslichkeit ihrer Salze und die Überführung in Diphenyl charakterisiert wurde. Wir wollen versuchen, uns größere Mengen des Produktes zu verschaffen, um den kry-stallisierbaren Methylester in reiner Form darzustellen, was uns bisher infolge von Materialmangel nicht möglich gewesen ist. Es scheinen übrigens auch noch andere isomere Diphenyl-dicarbon-säuren in kleiner Menge gebildet zu werden.

Die Bildung des Benzaldehyds beim Überhitzen der Säure ist interessant, weil ja die Reduktion freier aromatischer Säuren im allgemeinen nicht durchführbar ist. Es mag daran erinnert werden, daß auch bei der Zinkstaubdestillation der Benzoessäure Aldehyd entsteht. Diese Beobachtung legt es nahe, all-gemein das Verhalten der aromatischen Verbindungen bei der Zinkstaubdestillation (und bei der Kalischmelze) mit ihrem Verhalten bei der einfachen Überhitzung zu vergleichen.

Wir behalten uns diese Untersuchung ausdrücklich vor.

Benzoessäureester. Daß der Benzoessäureäthylester (im geschlossenen Rohr) bei 360° in freie Säure und Äthylen zerfällt, haben schon Engler und Löw¹ angegeben. Unsere Versuche zeigten dementsprechend, daß der Ester beim Erhitzen auf dunkle Rotglut in wenigen Minuten in diesem Sinne zerlegt wird.

Vollkommen anders und überraschend verhält sich der Methylester.

Viele Stunden lang auf Rotglut erhitzt, bleibt er unverändert und erst weitere Steigerung der Temperatur zur hellen Glut veranlaßt den Zerfall, bei dem als Reaktionsprodukte neben Benzol und Diphenyl Diphenylmeta- und Paracarbonsäureester, sowie aus dem abgespaltenen Methylen durch Einwirkung des Luftsauerstoffes im Halse des Reaktionskolbens abgeschiedenes Trioxymethylen erhalten werden.

Diese große Beständigkeit des Methylesters steht im Gegensatz zu seiner, dem Äthylester gegenüber kleineren Widerstandskraft gegen chemische Eingriffe; es sind ja ganz allgemein die Methylester viel leichter verseifbar, in Amide überführbar usw. als die Äthylderivate.²

Andrerseits stimmt dieses Verhalten mit dem Beständigkeitsverhältnis der Methyl- und Äthylbenzole überein: während das 2-Kohlenstoffatom des Äthylbenzols beim Überhitzen abgespalten wird, bleibt das Methylkohlenstoffatom des Toluols und seiner Homologen erhalten.

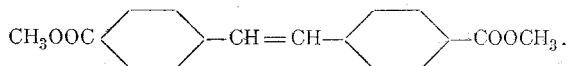
Dieses Verhalten des Benzoessäuremethylesters ließ die Hoffnung berechtigt erscheinen, daß homologe Ester, z. B. Toluylsäureester, durch Überhitzen in Dibenzoldicarbonsäureester verwandelt würden, d. h. daß die Beständigkeit der Carbomethoxylgruppe sich als größer erweisen werde als die der Methylgruppe.

Mit dem Paratoluylsäuremethylester angestellte Versuche erwiesen diese Annahme als zutreffend: in vollkommen glatter Reaktion wird Dibenzoldiparadicarbonsäureester gebildet.

¹ B. 26, 1441 (1893).

² H. Meyer, Analyse und konstitut. Ermittl., 3. Aufl., p. 581, 582 (1916).

Wird die Erhitzung etwas zu stark, so bildet sich daneben in zunehmendem Maße das entsprechende Stilben:



Bei allzustarkem Erhitzen treten Trioxymethylen und die für das Stilben charakteristischen harzigen Polymerisationsprodukte, aber auch nicht Spuren von Anthracen oder Phenanthren, beziehungsweise deren Derivaten auf: ganz entsprechend unseren früheren Beobachtungen, daß der Ringschluß niemals über die Stilbenstufe erfolgt, sondern nur dort, wo das Äthanderivat als solches zur Kondensation gelangen kann.¹

Phenol und Anisol.

Das Phenol erwies sich als außerordentlich resistent, nur durch sehr langes Glühen konnte eine kleine Menge in hochsiedende alkalilösliche Produkte verwandelt werden, aus denen erst nach vielen Monaten Krystalle zur Abscheidung gelangten. Mühseliges Umlösen und Wasserdampfdestillation ermöglichten die Abscheidung von etwas *p*-Oxydiphenyl. Der Vorlauf enthielt etwas Benzol.

Anisol. Die Überhitzung führt zur Abspaltung der Methylengruppe und Bildung von Phenol. Außerdem entstehen höher siedende Produkte, aber kein Trioxymethylen.

Es soll noch untersucht werden, ob die Methylengruppe im Entstehungszustande mit dem Phenol, beziehungsweise Anisol reagiert, worauf gewisse Beobachtungen hinweisen.

Experimenteller Teil.²

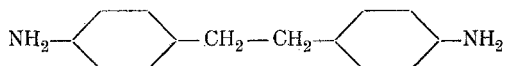
Paratoluidin.

Die Substanz wird beim Glühen sehr rasch angegriffen. Nach dem Abdestillieren eines kleinen Vorlaufes unveränderter Base wurde bis 380° destilliert.

¹ H. Meyer und A. Hofmann, M. 37, 696 (1916); 38, 157 (1917).

² Es ist nur das Wichtigste der erhaltenen Resultate hier besprochen.

Der zwischen 260 bis 300° übergehende Anteil setzte beim Stehen Krystalle ab. Nach dem Lösen dieses Anteiles in ungefähr der gleichen Menge siedenden Alkohols und längerem Abkühlen in der Winterkälte erstarrte die Masse fast vollständig. Nach dem Abpressen auf Ton wurden schwach gelbliche Krystalle erhalten, die bei 132 bis 134° schmolzen. Der zwischen 300 bis 380° übergehende Anteil, der die Hauptmenge bildete, erstarrte schon im Kühlrohr. Er wurde zwischen Filterpapier abgepreßt und zunächst einmal aus Alkohol, worin er leicht löslich war, umkrystallisiert. Die so erhaltenen, wenig gefärbten Krystalle glichen den aus dem Vorlauf erhaltenen, zeigten gleichen Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt und wurden mit der Hauptmenge gemeinsam durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei die Färbung fast vollständig verschwand und der Schmelzpunkt auf 134 bis 135° stieg, und dann aus viel siedendem Wasser unter Zusatz einer Spur Tierkohle gereinigt. Die Substanz bildet nunmehr farblose, silberglänzende Blättchen, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind und konstant bei 135 bis 136° schmelzen. Nach allen Eigenschaften und zufolge der Analyse ist die Substanz mit dem von Stelling und Fittig¹ beschriebenen *p*-Diaminodibenzyl:



identisch. Stelling und Fittig fanden den Schmelzpunkt 132°.

3·895 mg Substanz gaben 0·45 cm³ N (752 mm B., 22°).

4·551 mg Substanz gaben 3·10 mg H₂O und 13·19 mg CO₂.

C₁₄H₁₆N₂: Berechnet C: 79·2, H: 7·6, N: 13·20/0.

Gefunden C: 79·0, H: 7·6, N: 13·20/0.

Es sei bemerkt, daß eine nennenswerte Menge Harz im Destillierkolben zurückblieb und daß eine, wenn auch nicht beträchtliche, Entwicklung von Ammoniak während der Reaktion zu beobachten war. Das reine Diaminodibenzyl ist geruchlos.

¹ Ann. 137, 263 (1866).

Phtalimid.

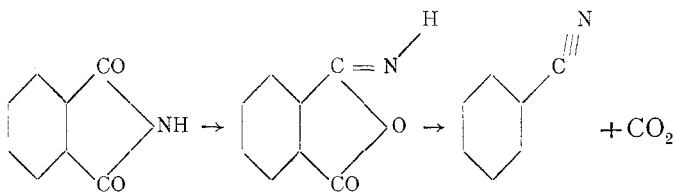
Beim Überhitzen dieser Substanz wurde neben wenig Kohle ausschließlich Benzimid erhalten. Dieses Resultat stimmt mit einer unveröffentlichten Beobachtung überein, die Hans Meyer und Karl Steiner schon vor mehreren Jahren gemacht haben, wonach nämlich Phtalimid im Einschlußrohr bei 400° nicht wesentlich überschreitenden Temperaturen unter Kohlendioxydabspaltung in Benzimid übergeht.

Wir haben diesen Versuch jetzt wieder aufgenommen, da der Überhitzung des Phtalimids nach der von uns sonst gewählten Versuchsanordnung die Eigenschaft der Substanz im Wege steht, sich oberhalb der glühenden Spirale in fester Form abzuscheiden. Infolge des hohen Schmelzpunktes der Substanz kann man sie nur sehr unvollkommen wieder in den unteren Teil des Reaktionskolben zurückbringen, so daß der Kolbeninhalt sich immer mehr verringert und der Versuch vorzeitig abgebrochen werden muß.

Im Einschlußrohr beginnt die Bildung des Benzimid bei 350 bis 380°, bleibt aber bis 450° gering. Bei 480° ist dagegen innerhalb 3 bis 4 Stunden so gut wie quantitative Zersetzung erfolgt, wobei nur ganz kleine Mengen Kohle nebenher gebildet werden.

Das entstandene Benzimid wurde durch Wasserdampfdestillation sofort ganz rein erhalten. Wir haben uns auf diese Weise große Mengen der bisher nicht eben leicht zugänglichen Substanz dargestellt.

Der Reaktionsverlauf dürfte wohl durch das Schema



darzustellen sein. Wir glauben auch, das als Zwischenprodukt angenommene Isophtalimid in Händen gehabt zu haben.

Als wir nämlich bei unseren Versuchen im offenen Kolben den nach dem Abtreiben des Benzimid mit Wasserdampf

zurückbleibenden festen Kolbeninhalt wiederholt mit Wasser auskochten, erhielten wir beim Erkalten schöne, lange, intensiv zitronengelbe, breite Nadeln, die ihre Farbe auch nicht nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser oder Benzol änderten. Der Schmelzpunkt lag bei 225°. Sublimieren führte in farbloses symmetrisches Phtalimid über. Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure und lang andauerndes Kochen mit angesäuertem Wasser macht ebenfalls die Farbe wesentlich heller. Ebenso wirkt energisches Behandeln mit Tierkohle.

Auch in der Praxis ist das gelegentliche Vorkommen dieser gelben unbeständigen Modifikation des Phtalimids nicht unbekannt, was der Eine von uns schon gelegentlich der letzten Naturforscherversammlung in Wien mitteilen konnte.

Man kann sich rasch kleine Mengen der Substanz darstellen, wenn man Phtalimid in einen kupfernen Erlenmeyerkolben fallen läßt, dessen Boden man zum Glühen erhitzt hat. Es tritt dabei auch deutlich der Benzonitrilgeruch auf. Diese Anordnung ist für einen Vorlesungsversuch geeignet.

Wir wollen Bildungsweisen und nähere Eigenschaften des Isophtalimids gelegentlich noch näher untersuchen.

4-Chlorphtalimid.

Auch hier ist man zum Arbeiten in der Bombe gezwungen. Die Substanz ist durch den Eintritt des Chlors viel stabiler geworden. Bei 480° konnte nach vierstündiger Dauer des Versuches noch kein Nitril in Substanz abgeschieden werden.

Nach dreistündigem Erhitzen auf 500° waren geringe Mengen *p*-Chlorbenzonitril vom Schmelzpunkt 94 bis 96° entstanden, das durch Wasserdampfdestillation abgetrennt und gereinigt wurde. Bei noch höherer Temperatur in einem verschraubbaren Eisenrohr verkohlte die Substanz zum größten Teil, ohne daß die Ausbeute an Nitril größer geworden wäre.

Tetrachlorphtalsäureimid.

Der weitere Eintritt des Chlors verhindert die Reaktion fast vollständig. Erst bei sieben- bis achtstündigem Erhitzen im Eisenrohr auf 550 bis 600° konnte Nitrilgeruch beobachtet

werden. Gleichzeitig hatte aber auch Salzsäureabspaltung ~~und~~ starke Verkohlung stattgefunden.

Benzoessäure.

Nach einer alten Literaturangabe¹ wird beim Durchleiten von Benzoessäure durch eine glühende Röhre das durch Kohlendioxydabspaltung entstandene Benzol größtenteils in Diphenyl umgewandelt. An der angezogenen Stelle ist auf eine Dissertation² verwiesen, in die wir nicht Einsicht nehmen konnten. In der in den *Annalen*³ veröffentlichten Arbeit ist nur die Entstehung von Diphenyl bei dieser Reaktion in einer Fußnote erwähnt und im Text gesagt, daß sich zur Darstellung des Diphenyls nur die Reaktion von Fittig und die von Berthelot eignen.

Im Kolbenhals trat ziemlich bald Benzol auf, das in üblicher Weise identifiziert wurde. Um dasselbe und andere eventuell mitentstandene neutrale Substanzen von der unveränderten Säure zu trennen, wurde nach halbtägigem Glühen der erhaltene Kolbeninhalt in Äther aufgenommen und wiederholt mit verdünnter Lauge ausgeschüttelt.

Die wässrig-alkalische Schicht wurde durch Luftdurchblasen vom Äther befreit und von kleinen Mengen kohligter Substanz durch Filtrieren getrennt.

Durch Ansäuern wurde die unveränderte Benzoessäure in Freiheit gesetzt. Sie roch eigentümlich phenolartig. Dieser Geruch war in den Mutterlaugen noch stärker vorhanden, doch konnte kein phenolartiger Körper isoliert werden. Die Eisenreaktion war undeutlich, grünlichbraun. Die erhaltene rohe Benzoessäure wurde mit viel Wasser ausgekocht. Dabei blieb eine kleine Menge Substanz ungelöst zurück. Sie wurde getrocknet und sublimiert. Es verflüchtigte sich eine kleine Menge Diphenylparacarbonsäure, die durch den Schmelzpunkt und das schwerlösliche Bariumsalz erkannt wurde. Bei weit höherer Temperatur sublimierte eine Substanz in wolligen, feinen Nadeln, die nicht geschmolzen werden konnte. Sie

¹ Siehe Beilstein, II, 1137.

² Schultz, Diss., Königsberg 1874.

³ Ann. 174, 202 (1874).

liefert beim Glühen mit Kalk Diphenyl und schien nur unlösliche Salze bilden zu können. Zu einer näheren Untersuchung reichte das Material nicht.

Die ätherische Lösung, aus der die sauren Bestandteile entfernt worden waren, hinterließ nach dem Abdestillieren von Äther und Benzol reichliche Mengen einer Flüssigkeit von intensivem Geruch nach Bittermandelöl. Die Flüssigkeit wurde in der strengen Winterkälte nicht fest, schied vielmehr nur geringe Mengen Benzoesäure ab. Sie konnte weder durch Impfen mit Diphenyl noch mit Benzophenon zum Erstarren gebracht werden. Mit der gleichen Menge Phenylhydrazin versetzt, erwärmte sie sich merklich und wurde nach dem Verreiben mit Alkohol fest. Die Krystallmasse wurde aus mäßig verdünntem Alkohol umkrystallisiert und schmolz bereits nach dem erstmaligen Reinigen konstant bei 157 bis 158°. Es lag reines Benzaldehyddiphenylhydrazon vor.

Aus der Mutterlauge konnten durch Wasserdampfdestillation usf. kleine Mengen Diphenyl gewonnen werden.

Bei einem zweiten, in größerem Maßstab ausgeführten Versuch wurde auch der Benzaldehyd als solcher durch Fraktionieren mit dem richtigen Siedepunkt erhalten und in verschiedener Weise identifiziert.

Es ist interessant, daß, wie diese Versuche zeigen, der bei hoher Temperatur einwirkende naszierende Wasserstoff imstande ist, die sonst so schwer reduzierbare Säure in den Aldehyd zu verwandeln.

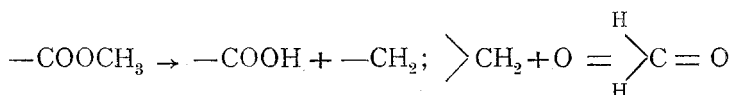
Benzoessäuremethylester.

Während der Benzoessäureäthylester nach Engler und Löw¹ bei 360° in Benzoessäure und Äthylen zerfällt — was unsere Versuche bestätigen — fanden wir den Methylester nach 24stündigem Erhitzen auf dunkle Rotglut noch vollständig unverändert. Beim andauernden Erhitzen auf helle Rotglut tritt Reaktion ein, und während man an der Kolbenöffnung Formaldehyd riechen kann, beschlägt sich der Kolbenhals mit einer amorphen, weißen Abscheidung. Diese Substanz schmilzt

¹ B. 26, 1441 (1893).

unscharf und unter Zersetzung. Sie ist in siedendem Wasser löslich, die erkaltete Flüssigkeit reduziert ammoniakalische Silberlösung und Permanganat. Sie wurde als Trioxymethylen erkannt.

Offenbar ist also eine Reaktion nach dem Schema



eingetreten; der Luftsauerstoff im oberen Teile des Kolbens führt das Methylen in Formaldehyd und Trioxymethylen über.

Der flüssige Kolbeninhalt wurde fraktioniert. Es wurde ein Vorlauf bis 120° abgetrennt. Dann folgte ein wenig unveränderter Ester, hierauf eine Fraktion 200 bis 240°, dann ein Anteil bis 360°. Im Kolben blieb nur sehr wenig Harz zurück.

Die Fraktion 240 bis 360° schied beim Stehen eine reichliche Menge Krystalle ab, die durch Pressen auf Ton getrocknet wurden. Die Substanz wurde in Äther aufgenommen, mit Lauge ausgeschüttelt und der Ätherrückstand sublimiert. Nach wiederholtem Umkrystallisieren verlor die Substanz den ihr hartnäckig anhaftenden Geruch nach Benzoesäureester. Sie schmolz nunmehr konstant bei 117 bis 118° und erwies sich als Diphenylparacarbonsäureester



8·313 mg Substanz gaben 9·573 mg AgJ.

CH₃O: Berechnet 15·1%₀
Gefunden 15·2%₀.

Dies wurde noch im besonderen durch Darstellen der zugehörigen Säure erwiesen.

Der Ester wurde in Alkohol gelöst und nach Zusatz überschüssiger konzentrierter Kalilauge mehrere Stunden lang gekocht. Dann wurde mit Wasser verdünnt, wobei ein schöner, krystalliner Niederschlag ausfiel. Die Substanz ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren und war im kalten Wasser nicht

leicht löslich. Sie erwies sich als das Kaliumsalz der Diphenylparacarbonsäure, die aus der heißen wässrigen Lösung des Salzes durch Ansäuern sofort rein gewonnen wurde und nach dem Sublimieren, wodurch sie in Form schöner Nadeln erhalten wurde, durch den Schmelzpunkt (219°), das charakteristische, schwer lösliche Bariumsalz und die Analyse identifiziert wurde.

5·654 mg Substanz gaben 2·57 mg H_2O und 16·461 mg CO_2 .

$C_{13}H_{10}O_2$: Berechnet C: 78·8, H: 5·10₀
 Gefunden C: 79·4, H: 5·10₀.

Durch Kochen mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure wurde zudem der bei 117 bis 118° schmelzende Ester wiedergewonnen.

Die öligen Anteile des Reaktionsproduktes wurden nach Entfernung des Diphenylcarbonsäureesters vereint in Äther gelöst und wiederholt mit verdünnter Lauge ausgeschüttelt. Auf diese Weise wurden kleine Mengen Benzoesäure abgetrennt, die aber einen etwas zu niedrigen Schmelzpunkt (119°) zeigte und bei der Sublimation, wobei ein schwerer flüchtiger Anteil zurückblieb, in ungewöhnlichen Krystallformen (von der Art jener der sublimierten Paratoluylsäure) erhalten wurde. Offenbar waren der Benzoesäure noch kleine Mengen von Diphenylcarbonsäuren beigemischt. Zur Isolierung derselben war ihre Menge zu gering.

Die von sauren Anteilen befreite ätherische Lösung wurde nunmehr fraktioniert. Der nach der Abtrennung des Äthers erhaltene Vorlauf (bis 120°) wurde in Petrolpentan gelöst und im Kohlendioxyd-Äthergemisch abgekühlt. Es trat reichliche Krystallisation ein. Die auf dem Eistrichter gesammelte Krystallmasse wurde durch den Siedepunkt und die Überführbarkeit in Nitrobenzol als Benzol erkannt.

Nunmehr wurde versucht, die höheren Fraktionen des Öls durch eintägiges Kochen mit wässrig-alkoholischer Salzsäure zu verseifen. Dabei blieb indes die Masse anscheinend unverändert. Mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Lauge führte dagegen zum Ziel. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther erschöpft. Der Äther hinterließ eine

gelbliche Masse, die unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Substanz wurde als Diphenyl erkannt.

Die alkalische Lösung wurde angesäuert und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Der gelbliche, krystalline Ätherrückstand konnte leicht durch Lösen in Alkohol unter Benutzung von Tierkohle entfärbt werden. Die Substanz machte den Eindruck eines einheitlichen Körpers, sie sublimierte bei hoher Temperatur, konnte aber weder durch wiederholtes Sublimieren noch Umkrystallisieren zum scharfen Schmelzen gebracht werden. Der Schmelzpunkt lag gegen 140° . Die Masse war in siedendem Wasser sehr schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich. Sie wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, wozu andauerndes Schütteln und Anwendung von überschüssigem Ammoniak in der Wärme notwendig war. Es wurde von Spuren von Ungelöstem filtriert, der Überschuß des Ammoniaks durch Erwärmen größtenteils entfernt und Bariumnitratlösung zugefügt. Es fiel ein reichlicher Niederschlag, der abfiltriert, gewaschen und durch Digerieren mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde. Der gewaschene Niederschlag, ein Gemisch der in Freiheit gesetzten Substanz und des Bariumsulfats, wurde getrocknet und die organische Substanz heraussublimiert. Sie wurde als Diphenylparacarbon-säure erkannt.

Die Lösung, die von dem schwerlöslichen Bariumsalz abfiltriert worden war, wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand sublimierte in großen, prächtigen Blättchen, die nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol konstant bei 160 bis 161° schmolzen.

4.071 mg Substanz gaben 1.87 mg H_2O und 11.81 mg CO_2 .

$C_{19}H_{10}O_2$: Berechnet C: 78.80%, H: 5.1
Gefunden C: 79.10%, H: 5.1.

Die Säure ist demnach als Diphenylmetacarbon-säure anzusprechen, für die in der Literatur der auch von uns gefundene Schmelzpunkt angegeben ist. Barth und Schreder¹

¹ M. 3, 799 (1882).

fanden diese Substanz unter den Produkten der Kalischmelze der Benzoessäure.

Die Diphenylmetacarbonsäure bildet in Form ihres Methyl-esters den Hauptbestandteil des flüssigen Anteiles des Überhitzungsproduktes des Benzoessäuremethylesters. Der Diphenylparacarbonsäureester, von dem der größte Anteil in fester Form abgeschieden worden war, macht den Rest aus; Diphenylorthocarbonsäureester scheint bei der Reaktion nicht zu entstehen.

Phenol und Anisol.

Die Resultate, die wir hier erhalten haben, sind schon weiter oben angeführt. Es soll nur bemerkt werden, daß alle Proben von Handelsanisol, die uns vorgelegen haben, phenolhaltig waren, worauf zur Vermeidung von Täuschungen Rücksicht genommen werden muß. Wir haben das Anisol in ätherischer Lösung wiederholt in der Maschine mit Lauge ausgeschüttelt.

Das Phenol anlangend, erinnern wir an eine ältere Arbeit von Kramers,¹ der 4 kg Phenol durch gelbglühende Röhren destilliert hat. Er erhielt

2000 g Phenol zurück,
400 g Benzol,
200 g Naphtalin,
350 g Asphalt (Destillationsrückstand),
50 g verschiedener Substanzen, darunter Toluol, Xylol,
Anthracen und Phenanthren.

Das reichliche Auftreten von Naphtalin bei diesem Versuch beweist, daß die Temperatur unzulässig hoch gesteigert wurde. Die Anwesenheit von Toluol wurde bloß aus einem Oxydationsbefund, bei dem Benzoessäure erhalten worden war, erschlossen, über die Gründe, die zur Annahme der Bildung von Xylol führten, wird überhaupt nichts mitgeteilt. Das durch die Oxydation des Anthracens erhaltene Anthrachinon wird am Geruch erkannt!!

¹ Ann. 189, 129 (1877).

Falls wirklich bei diesem Versuche Toluol und seine Homologen aufgefunden wurden, so ist anzunehmen, daß diese Kohlenwasserstoffe schon als Verunreinigung in dem verwendeten Phenol gewesen sind.

Paratoluylsäuremethylester.

Die erforderliche Paratoluylsäure wurde durch Oxydation von reinem Toluylaldehyd mittels Chromsäure dargestellt. Der mit Hilfe von Thionylchlorid erhaltene Ester schmolz bei 33°. Er wurde sorgfältig mit Phosphorpentoxyd getrocknet.

Nach mehrstündigem Erhitzen auf Rotglut wurde fraktioniert. Es wurde kein unter dem Siedepunkt des Esters übergehender Vorlauf erhalten. Die Trioxymethylenbildung war schwach. Die zwischen 300 und 360° übergehende Hauptfraktion erstarrte schon im Kühlrohre. Sie wurde abgepreßt und aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten trat reichliche Krystallisation ein. Aus der eingedampften, schwach gelblichen Mutterlauge wurde noch eine kleine Menge Substanz gewonnen, die durch nochmaliges Umkrystallisieren unter Tierkohlezusatz entfärbt wurde. Die vereinten krystallinen Massen wurden nunmehr mit Äther geschüttelt. Dabei blieben feine, glänzende Nadeln ungelöst. Die ätherische Lösung wurde wiederholt mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Dadurch wurde eine kleine Menge einer amorphen Säure entfernt.

Der Äther wurde nunmehr abgedampft und der Rückstand aus siedendem Alkohol, worin er reichlich löslich war, umkrystallisiert. Silberglänzende Blättchen. Der Schmelzpunkt stieg durch nochmaliges Umkrystallisieren von 117° auf 118 bis 119°, wo er konstant blieb.

2·858 mg Substanz gaben 4·526 mg AgJ.

$C_{18}H_{18}O_4$: Berechnet 20·8% CH_3O .

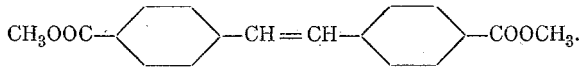
Gefunden 20·9% CH_3O .

Schmelzpunkt, Analyse und Löslichkeitsverhältnisse beweisen das Vorliegen von Dibenzyldicarbonsäuredimethylester, der schon von Fischer und Wolffenstein¹ aus der zugehörigen Säure erhalten worden ist.

¹ B. 37, 3216 (1904).

Die in Äther unlösliche Substanz wurde aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die alkoholische Lösung fluoreszierte blauviolett. Die Substanz bildet silberglänzende Kryställchen, sie schmilzt bei 226 bis 227°.

Die Analyse beweist das Vorliegen des Stilbens



9·201 mg Substanz gaben 14·241 mg AgJ.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$: Berechnet 20·90% CH_3O .
Gefunden 20·50% CH_3O .

Da das Stilben auch in phenolhaltiger Jodwasserstoffsäure vollkommen unlöslich ist, erhielten wir bei der üblichen Ausführungsform der Mikromethoxylbestimmung nahezu negative Resultate. Wir haben deshalb die Stanniolhülse weggelassen, die Substanz in eine Pastille gepreßt und im Kölbchen in heißem Phenol zur Lösung gebracht. Dieses Verfahren dürfte sich allgemein empfehlen, da die Stanniolhülse ihren Zweck, das regelmäßige Sieden zu gewährleisten, nur mangelhaft erfüllt und die Jodwasserstoffsäure unnütz verdünnt wird.

Wird die Reaktionstemperatur gesteigert, so vermehrt sich die Menge des entstehenden Stilbens und die Menge des Äthan-derivats tritt zurück. Bildung eines Anthracenderivats ist nicht zu beobachten. Die Verhältnisse liegen also hier so wie beim *p*-Chlortoluol.¹

¹ H. Meyer und A. Hofmann, M. 38, 152 (1917).