

Identität auch noch durch Ueberführung in den bei 164° siedenden Trichloressigsäure-Aethylester dargethan wurde. Das flüssige Umwandlungsproduct erwies sich bei näherer Untersuchung als fast ausschliesslich aus Trichloracetylchlorid bestehend, so dass eine Umsetzung im Sinne der folgenden Gleichung angenommen werden musste.



Die Richtigkeit dieses auffallenden Verlaufs der Reaction wurde auch noch durch die Analyse der Zersetzungsgase bestätigt, welche unter Ausschluss des kleinen Luftrestes aus 51.4 Vol.-pCt. Salzsäure, 23.2 Vol.-pCt. Kohlensäure und 25.4 Vol.-pCt. Kohlenoxyd bestanden, was annähernd 2 Mol. Salzsäure und je 1 Mol. Kohlensäure und Kohlenoxyd, gerade wie es obige Zersetzungsgleichung verlangt, entspricht.

Wenn indess gerade der Eintritt von Halogenen in der Säure die Bildung von Kohlenwasserstoff aus dem Säurekern mit dem Hydroxylwasserstoff des Carboxyls nicht begünstigt, so kann dieser Fall nicht als Argument gegen die Richtigkeit des allgemein ausgesprochenen Satzes einer Zunahme der Leichtigkeit der Bildung von Kohlenwasserstoff mit zunehmendem negativen Charakter des Säurekernes herangezogen werden, weil es aller Wahrscheinlichkeit nach dabei doch nur die Neigung des Chlors ist, Salzsäure zu bilden, wodurch der Zerfall des Moleküls nach anderer Richtung herbeigeführt wird.

276. C. Engler und L. Dengler: Die Condensation des Acetophenons durch Erhitzen für sich und mit Chlorzink.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Das Acetophenon hat, als zum Studium gewisser innerer Condensationsvorgänge besonders geeignet, schon wiederholt den Gegenstand von Untersuchungen nach dieser Richtung gebildet, denn da es einerseits den sehr festen Benzolrest enthält, können Complicationen wie beim Aceton und seinen Homologen nicht eintreten und lassen sich die Vorgänge bei condensirenden Wirkungen auf die COCH_3 -Gruppe an demselben leichter verfolgen. So wurde schon vor langerer Zeit bei Untersuchungen des Einen von uns durch Condensation des Acetophenons mit Phosphorsäureanhydrid oder mit Salzsäure das Triphenylbenzol und mit ersterem Condensationsmittel bei Gegen-

wart von Ammoniak das Triphenylpyridin dargestellt¹⁾; Delacre²⁾ gelang es unter Anwendung der Salzsäure und des Zinkäthyls das Acetophenon zu Dypnon (Mesityloxid des Acetophenons) zu condensiren. Von den zahlreichen Condensationen, welche das Acetophenon durch Verkuppelung mit condensirenden Substanzen wie Aldehyden, Amidokörpern u. s. w. zeigt, soll hier nicht die Rede sein.

Das eigenthümliche Verhalten des Dibenzylketons beim Erhitzen (siehe S. 1438) liess es uns wünschenswerth erscheinen, auch an dem einfacheren Acetophenon jenen Condensationsvorgang zu studiren. Untersuchungen über das Verhalten des Acetophenons bei hoher Temperatur sind zwar schon von Barbier und Roux³⁾ angestellt worden; da jedoch die dabei angewendete Hitze (Durchleiten durch rothglühende Röhren) eine sehr bedeutende und die Zersetzung demgemäß eine zu destructive war, lassen sich aus jenen Versuchen die für uns gewünschten Schlüsse nicht ziehen. Wir haben deshalb neuerdings Versuche über die innere Condensation des Acetophenons durch Erhitzen desselben bloss auf seinen Siedepunkt oder nicht allzu weit darüber in zugeschmolzenen Röhren für sich allein, theilweise auch unter Zusatz von Chlorzink durchgeführt und sind dabei zu den folgenden Resultaten gelangt.

Lässt man Acetophenon bloss am aufwärts stehenden Kühler kochen, so wird es schon nach kurzer Zeit dunkelbraun, nach längerem Kochen mehr und mehr dickflüssig und scheidet Wasser ab, doch war eine Probe selbst nach 16tägigem Kochen noch nicht genug umgesetzt, indem daraus noch 20 pCt. unzersetzten Acetophenons abdestillirt werden konnten. Der schwerer siedende Rückstand bestand zu ca. 20 pCt. aus Dypnon, 45 pCt. Triphenylbenzol, einer geringen Menge eines dem Dypnon beigemischten bei 109° schmelzenden Körpers, der Rest war verharzt.

Durch Erhitzen des Acetophenons im zugeschmolzenen Rohr über seinen Siedepunkt entstehen je nach Dauer und Temperatur, welche eingehalten werden, zwar im Wesentlichen dieselben Produkte, doch ist die relative Menge derselben sehr verschieden. Bei höheren Temperaturen wird auch das Glas angegriffen und es entsteht benzoësaures Natron, auch bemerkt man von etwa 300° ab eine mehr und mehr zunehmende Gasabspaltung. Sie beträgt bei 310° und 10ständigem Erhitzen auf 100 g Acetophenon nur 300 ccm, bei 370° dagegen schon ca. 2½ L. Die Gase bestehen bei 310° aus 75 pCt. Kohlenoxyd, 18 pCt. Kohlendioxyd, 6 pCt. Sumpfgas und

¹⁾ Diese Berichte, Engler und Heine 6, 638; Engler und Berthold 7, 1123; Engler und Riehm 19, 40.

²⁾ Bull. Acad. Roy. de Belgique [3] 20, 466.

³⁾ Compt. rend. 102, 1559.

1 pCt. Wasserstoff, bei 370° aus 70 Kohlenoxyd, 19 Kohlendioxyd, 10 Sumpfgas und 1 pCt. Wasserstoff. Da bei 310° 1.5 pCt., bei 370° 5.5 pCt. benzoësaures Natron gebildet waren, so kann das Auftreten des Sumpf-gases nicht bloss durch die gebildete Benzoësäure erklärt werden.

Erhitzt man 10 Stunden auf 290° , so sind erst 25 pCt. des Acetophenons condensirt und das Condensationsprodukt besteht aus circa 80 pCt. Dypnon, 5 pCt. Triphenylbenzol und ganz wenig des bei 109° schmelzenden Körpers. Gasabspaltung ist noch nicht vorhanden.

Durch 10stündiges Erhitzen auf 310° entsteht neben etwas Gas noch viel Dypnon, jedoch erheblich mehr Triphenylbenzol (18 pCt.) und des bei 109° schmelzenden Körpers.

Bei 330° : 70 pCt. des Acetophenons sind zersetzt, darin weniger Dypnon, dagegen 10 pCt. der bei 109° schmelzenden Substanz und 37 pCt. Triphenylbenzol.

Erhitzen auf 350° bedingt weitere Abnahme des Dypnons, jedoch auch des bei 109° schmelzenden Körpers, Zunahme des Triphenylbenzols (42 pCt.).

Bei 370° endlich ist nur noch wenig Dypnon vorhanden, auch wenig der bei 109° schmelzenden Verbindung, 40 pCt. Triphenylbenzol.

Die obigen Zahlen sind zwar selbstverständlich abgerundete und etwas schwankend, indessen lassen sie doch deutlich erkennen, wie von einem bestimmten Punkt ab mit zunehmender Temperatur das gebildete Dypnon stets ab-, das Triphenylbenzol dagegen stets zunimmt. Der bei 109° schmelzende Körper nimmt an Menge von 290 bis 310° zu, dann aber allmählich wieder etwas ab und bei 370° ist nur wenig mehr davon vorhanden.

Von den bei der Condensation gebildeten Producten bot der bei 109° schmelzende Körper, als bis jetzt noch unbekannt, einiges Interesse und er wurde deshalb näher untersucht. Zu dessen Darstellung erhitzt man Acetophenon in zugeschmolzenen Röhren 10 Stunden lang auf 310° , destillirt von dem Product bis 240° das Acetophenon ab und alsdann unter 40 mm Druck die Fraction $180-280^{\circ}$, welche bei richtigem Verlauf schon in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Man saugt das Dypnon ab, welches seinerseits durch nochmalige Destillation von Acetophenon und Triphenylbenzol und durch wiederholtes Lösen in Alkohol und fractionirtes Fällen mit Wasser von dem bei 109° schmelzenden Körper befreit wird. Die abgesaugte krystallinische Masse wird auf dem Thonteller schon vollständig weiss und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schön irisirenden krystallinischen Blättern erhalten. Da hierbei ein Theil des Körpers in Folge einer später zu besprechenden Umsetzung verloren geht, darf nicht öfter als nöthig umkrystallisiert werden.

Eine Anzahl mit Krystallen verschiedener Darstellungen ausgeführte Analysen ergab folgende Resultate:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O$.

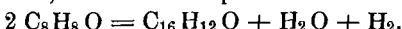
Procente: C 87.27.

Gef. » « 87.59, 87.66, 86.95, 87.22, 87.42, 87.44.

Ber. Procente: H 5.46.

Gef. » » 5.76, 5.59, 5.48, 5.56, 5.71, 5.65.

Da das zuerst vermutete isomere Dypnon, $C_{16}H_{14}O$, 86.49 pCt. C und 6.31 pCt. H verlangt, so erscheint dieses ausgeschlossen und die Reaction dürfte in der Weise verlaufen, dass unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff, welch letzterer für eine andere Reaction in Verwendung tritt, der neue Körper entsteht:

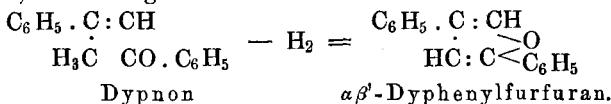


Obgleich etwas freier Wasserstoff in den gasigen Spaltungsproducten auftritt, ist dessen Menge doch zu gering, um die Reaction zu erklären. Es musste deshalb an Reductionsproducte des Acetophenons gedacht werden. Von solchen gelang es in der That eine kleine Menge Aethylbenzol zu isoliren.

Die Raoult'sche Gefriermethode ergab Molecularwerthe in Benzol zu 212, in Eisessig zu 186, in Phenol zu 194; die oben angenommene Formel entspricht 220, wonach ein Polymeres ausgeschlossen ist.

Da es nach keiner Methode gelang, ein Hydrazon oder ein Oxim darzustellen und auch die verschiedensten Versuche der Bildung eines Benzoylderivates aus dem in ätzenden Alkalien unlöslichen Körper resultatlos waren, darf angenommen werden, dass der Sauerstoff weder in Keton- noch in Hydroxylform vorhanden ist.

Zum näheren Studium des Bildungsvorganges wurde Acetophenon mit Nitrobenzol als Oxydationsmittel erhitzt, jedoch ohne Erfolg, da selbst erheblich unter 310° zu kräftige Oxydation eintrat. Dagegen lieferte das Dypnon beim Erhitzen mit Nitrobenzol auf 250° nicht unbedeutende Mengen des bei 109° schmelzenden Körpers und das Nitrobenzol wurde zu Anilin reducirt. Reines Dypnon blieb bei einem Controlversuch fast unverändert. Es liegt sonach bei der Bildung der Verbindung höchst wahrscheinlich ein Process der Oxydation des Dypnons vor, der in folgendem Sinne verläuft:



Hiernach läge ein Furfuranderivat vor und zwar das $\alpha\beta'$ -Dyphenylfuran, ein Isomeres des $\alpha\alpha'$ -Diphenylfurans von Paal, mit dessen Bildungsweise aus Phenacylenbenzoylessigsäure und aus Diphenacyl¹⁾ auch eine gewisse Analogie besteht.

¹⁾ Kapf und Paal, diese Berichte 21, 3057.

Eine Aehnlichkeit beider Körper zeigt sich — abgesehen vom äusseren Habitus — ferner in der starken Fluorescenz mit concentrirter Schwefelsäure, nur dass diejenige unserer Verbindung erheblich stärker ist, wie der Vergleich mit einer uns von Hrn. Prof. Paal freundlichst zur Verfügung gestellten Probe zeigt. Dagegen ist unsere $\alpha\beta'$ -Verbindung weniger beständig.

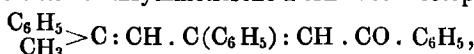
Die reine Verbindung bildet weisse Krystallblätter mit bläulicher, dem Anthracen sehr ähnlicher Fluorescenz. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol, Ligroin etc. und alle diese Lösungen zeigen schön blaue Fluorescenz; besonders schön und stark fluorescirt eine Schwefelsäurelösung, die noch bei Verdünnung von 1 : 40000000 (Fluorescein noch bei 1 : 70000000) sichtbar ist. Eigenthümlich ist die geringe Beständigkeit des Körpers. Schon beim blosen Stehen der meisten Lösungen desselben wandelt er sich in eine in einfachen Lösungsmitteln unlösliche weisse amorphe Substanz um, deren nähere Untersuchung noch nicht durchgeführt werden konnte. Mit Acetophenon scheint sie in Triphenylbenzol überzugehen. Nach den Untersuchungen Franz Feist's¹⁾ ist übrigens anzunehmen, dass im Allgemeinen die $\alpha\beta'$ -Furfurane weniger beständig sind, da z. B. $\alpha\alpha$ -Dimethylfurancarbonsäure beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung leicht das sehr beständige $\alpha\alpha$ -Dimethylfuran liefert, während aus der entsprechenden $\alpha\beta'$ -Verbindung das $\alpha\beta$ -Dimethylfuran bis jetzt nicht erhalten werden konnte.

Versuche der Condensation des Acetophenons unter Zusatz von Chlorzink bei Temperaturen zwischen 130 und 170° ergaben nicht die geringste Menge des fluorescirenden Körpers, dagegen entstehen dabei erhebliche Mengen Dypnon und Triphenylbenzol, sowie namentlich bei höherer Temperatur und bei viel Chlorzink, Benzoësäure, deren Bildung auf die Anwesenheit von Zinkoxychlorid (vielleicht auch dissociirte Salzsäure?) zurückgeföhrt werden kann, da ein direchter Versuch der Erhitzung von Acetophenon mit Zinkoxychlorid erhebliche Mengen Benzoësäure ergab. Zinkoxyd, selbst bei Gegenwart von Wasser, bewirkt jedoch auch bei höherer Temperatur die Bildung von Benzoësäure nicht.

Vergeblich wurde auch bei diesen wie bei früheren Versuchen nach einem Phoron des Acetophenons gesucht. Dieser Körper kann eben in der symmetrischen Form, die aller Wahrscheinlichkeit nach dem gewöhnlichen Phoron,



zukommt, aus Acetophenon überhaupt nicht dargestellt werden und die event. entstehende unsymmetrische Form des Acetophenonphorons,



¹⁾ Diese Berichte 26, 755.

geht bei ihrer Bildung durch die anwesenden Condensationsmittel sofort in das leicht entstehende Triphenylbenzol über. Mit Delacre stimmen wir auch darin überein, dass das erste Condensationsproduct des Acetophenons stets das Dypnon ist, sind jedoch der Ansicht, dass das Triphenylbenzol sich nicht nur aus diesem durch weitere Condensation bildet. Parallelversuche, bei denen wir Dypnon für sich allein oder mit Acetophenon vermischt in zugeschmolzenen Röhren auf 350° erhitzten, ergaben, dass Gemische von Dypnon und Acetophenon ungleich mehr Triphenylbenzol bilden als Dypnon oder Acetophenon jedes für sich allein. Die innere Condensation des Acetophenons geht also in der Weise vor sich, dass zuerst Dypnon entsteht; indem dann auf dieses das Acetophenon weiter einwirkt, bildet sich, je nachdem hierbei nur condensirende oder nur oxydirende Wirkung statthat, Triphenylbenzol oder Diphenylfuran.

Wollen wir uns auch vorerst noch kein Urtheil erlauben über die von Orndorff & Young¹⁾ gemachte Annahme der Bildung von Allylen als Zwischenglied bei Condensation des Acetons zu Mesitylen, so glauben wir bei dem analogen Vorgang der Condensation des Acetophenons zu Triphenylbenzol eine entsprechende Zwischenbildung von Acetylbenzol nicht annehmen zu dürfen, da unter den Condensationsproducten des Acetophenons das an sich recht beständige Acetylbenzol noch nicht hat aufgefunden werden können.

Auch das Desoxybenzoïn zeigt beim Erhitzen für sich und mit wasserabspaltenden Mitteln unter Bildung eines schön krystallisirenden hochschmelzenden Körpers innere Condensationen. Ob sich dabei das gesuchte Hexaphenylbenzol bildet oder nicht, soll durch weitere Versuche entschieden werden.

277. C. Engler und L. Singer: Nachweis von Paraffin und von Schmieröl in dem Druckdestillat des Fischthrans.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. techn. Hochschule, Karlsruhe.]

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Von verschiedenen Seiten ist gegen die Theorie der Bildung des Erdöls aus thierischen Fettresten der Einwand erhoben worden, dass in den im hiesigen Laboratorium untersuchten Druckdestillaten natürlicher Glyceride und der höheren Fettsäuren weder Paraffin noch auch Schmieröle aufgefunden worden seien. In der That war es uns auch bei einem gleich zu Anfang angestellten Versuche nicht gelungen, in den Druckdestillaten des Fischthrans Paraffin nachzuweisen; dem

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 1893, 15, 249. Nach Chem. Ztg. 1893, Ref. 142.