

Aus den Versuchen geht hervor, dass die monoalkylsubstituirten Ester überhaupt ebenso leicht wie Malonsäureester selbst verseift werden. Nur Isopropyl und Benzyl üben eine merkbare Depression aus, indem die entsprechenden Ester sich schwieriger als die übrigen Ester verseifen lassen. Die dialkylsubstituirten Ester unterscheiden sich aber sämmtlich scharf von den monoalkylsubstituirten. Bei jenen findet die Verseifung unter angegebenen Umständen sehr langsam statt, wie auch aus der Tabelle ersichtlich ist. Dass räumliche Verhältnisse im Molekül sich hier, wie in vielen anderen in der letzten Zeit von Bischoff, V. Meyer u. A. untersuchten Reactionen geltend machen (»sterische Hinderung der Reaction«), ist offenbar. Dass aber die Stärke der Säuren hierbei nicht maassgebend ist, erhellt, wenn man die erhaltenen Resultate mit den von Walden¹⁾ bestimmten Affinitätsgrössen der Malonsäuren vergleicht. Während z. B. Dimethylmalonsäure schwächer als sämmtliche monoalkylsubstituirten Säuren ist, sind Diäthyl- und Diallylmalonsäure bedeutend stärker als diese und ungefähr 10 Mal stärker als Dimethylmalonsäure. In Bezug auf Verseifungsgeschwindigkeit der Ester steht dagegen Dimethylmalonsäure mit den anderen dialkylsubstituirten Säuren nahe zusammen. Es steht also dies in Widerspruch mit der Ansicht von Conrad und Bruckner²⁾, »dass die Geschwindigkeit der Verseifung ebenso wie die Bildung der Ester der ein- und mehrbasischen Säuren der Fettreihe mit der Stärke der Säure zunimmt.«

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

21. M. Weiler: Ueber die Entstehung von *p*-Tolylphenylmethan aus *p*-Bromtoluol und Natrium.

(Eingegangen am 13. Januar.)

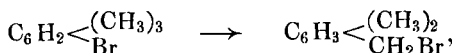
Jannasch und ich fanden³⁾, dass bei der Behandlung von Bromesitylen mit Natrium in ätherischer sowie in benzolischer Lösung zwei isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{18}H_{22}$ entstehen. Da die Theorie nur einen solchen von der Constitution eines Dimesityls voraussehen lässt, so erschien es mir nicht unwahrscheinlich, dass der zweite vielleicht ein Derivat des Diphenylmethans, und zwar ein Pentamethyldiphenylmethan sei. Man könnte die Bildung eines solchen Körpers dadurch erklären, dass entweder ein

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 8, 452.

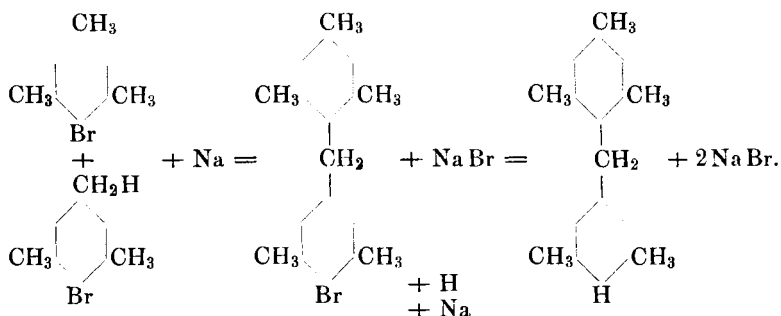
²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 7, 290. Vergl. auch V. Meyer, diese Berichte 28, 2775.

³⁾ Diese Berichte 27, 2521.

Wasserstoffatom einer Seitenkette und das Bromatom desselben Moleküls ihre Plätze vertauschen:



und dass dann je ein Molekül dieses Bromides und des Brommesitylens sich unter dem Einfluss des Natriums condensiren, oder dass zunächst aus zwei Molekülen des Bromides durch das Natrium ein Molekül Bromwasserstoff abgespalten wird, welcher mit zwei Atomen Natrium und einem Molekül des gebildeten gebromten Diphenylmethanhomologen unter Austritt von 2 NaBr den betreffenden Kohlenwasserstoff bildet¹⁾.



Diese Annahme, dass ein Derivat des Diphenylmethans vorliegt, konnte wohl am besten dadurch geprüft werden, dass man in den Oxydationsproducten des Kohlenwasserstoffes das betreffende Keton oder eine Ketosäure nachzuweisen suchte. Als Grund für das Eintreten der vermutheten Reaction glaubte ich zuerst den Raumangel ansehen zu müssen, der bei der Entstehung des Dimesityls durch die Anhäufung von vier Methylgruppen in den Orthostellungen zur Verbindung der beiden Benzolkerne hervorgerufen wird, analog dem von V. Meyer und Auwers²⁾ näher untersuchten Verhalten des α -Bromisobuttersäureesters gegen Silber und Natriummalonsäureester, eine Reaction, bei der neben den zu erwartenden Alkylbernsteinsäuren auch Alkylglutarsäuren entstehen.

Da indessen die Untersuchung des oben erwähnten Körpers aus verschiedenen Gründen ziemlich viel Schwierigkeiten erwarten liess, so untersuchte ich zunächst, ob sich ähnliche isomere Körper auch aus den niederen Homologen des Brommesitylens bilden würden. Es schien mir möglich zu sein, dass auch das *o*-Bromtoluol mit Natrium zwei Isomere liefern könne, da auch beim *o*₂-Ditolyl der Raum an der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne beengt sein musste, wenn

¹⁾ Vergl. V. Meyer und Auwers, diese Berichte 23, 295 und C. Hell, diese Berichte 28, 2439.

²⁾ Diese Berichte 23, 295 u. a.

auch nicht in dem Maasse wie beim Dimesityl. Aus *p*-Bromtoluol sollte hingegen nur das *p*₂-Ditolylyl entstehen.

Um dies nun zunächst zu constatiren, behandelte ich absolut reines *p*-Jodtoluol (aus reinstem *p*-Toluidin) mit Natrium in Benzollösung. Bei Anwendung von 1 Th. Natrium, 3½ Th. *p*-Jodtoluol und 3½ Th. Benzol trat die Reaction von selbst ein. Nach eintägigem Stehenlassen und nachherigem mehrstündigen Erwärmen auf dem Wasserbad war alles Jodtoluol zersetzt. Das Reactionsproduct wurde dann mit Benzol ausgelaugt; die Rückstände vereinigt und für sich bis zum Erweichen des Glases abdestillirt und das Destillat mit dem Benzolauszug vereinigt. Ich erhielt so aus 193 g *p*-Jodtoluol 10.1 g eines zwischen 286—304° (corrig.) siedenden Productes, was einer Ausbeute von 12.5 pCt. entspricht.

Bei weiteren Synthesen wandte ich das Bromid an, welches auf dieselbe Weise dargestellt war. 1 Th. Natrium, 3 Th. *p*-Bromtoluol und 3 Th. Benzol reagirten schon nach wenigen Minuten unter Erwärmung des Kolbens. Sowie die Temperatur auf etwa 500 gestiegen ist, muss man den Kolben sofort in schon bereit gehaltenes kaltes Wasser tauchen, weil sonst die Reaction in wenigen Augenblicken nicht mehr zu mässigen ist, wodurch natürlich eine schlechte Ausbeute erzielt wird. 280 g *p*-Bromtoluol lieferten 23.1 g eines zwischen 286—304° (corrig.) siedendes Productes, was einer Ausbeute von 15.5 pCt. entspricht. Die vereinigten Producte aus dem Jodid und Bromid ergaben folgende Fractionen:

1)	95—102° (corrig.)	=	6.5 g
2)	102—115°	»	=	27.5 »
3)	115—286°	»	=	2.0 »
4)	286—304°	»	=	33.2 »
5)	304—365°	»	=	3.3 »
6)	230—250°	» (bei 7 mm Druck)	=	6.0 » ¹⁾

Die beiden ersten Fractionen waren wohl hauptsächlich wieder regenerirtes Toluol. Das von 286—304° Uebergehende erstarrte nicht vollständig, so dass wenigstens zwei Körper vorlagen. Nach wiederholtem Absaugen der ausgeschiedenen Krystalle bei —20° erhielt ich an festem Product 17.5 g, welches aus Alkohol in langen, dicken Prismen vom Schmp. 122—123° krystallisirte und durch Oxidation mit Chromsäure in Eisessig eine aus Alkohol in kleinen Krystallen sich ausscheidende Säure vom Schmp. 248—249° ergab. Diese war, da sie bei der Titration auf die Formel einer Tolylylbenzoesäure stimmte, sicherlich identisch mit der schon von Carnelley²⁾ auf

¹⁾ Wegen der Bildung des Toluols und der höher siedenden Producte siehe die folgende Abhandlung.

²⁾ Jahresberichte der Chemie 1877, 384.

dieselbe Weise dargestellten Säure. Es war also auch mein fester Kohlenwasserstoff identisch mit dem schon bekannten *p*₂-Ditolyl, dessen Constitution Doebner¹⁾ sicher festgestellt hatte.

Dass bei der Behandlung des *p*-Bromtoluols mit Natrium ein fester und ein flüssiger Kohlenwasserstoff entstehen, war übrigens, wie ich beim genaueren Durchsehen der bezüglichen Literatur fand, schon einige Male constatirt worden²⁾, jedoch abgesehen davon, dass Louguinine eine Kohlenwasserstoffbestimmung ausführte, die auf die Formel (CH)₁₂ stimmte, nicht näher untersucht.

Der von mir erhaltene flüssige Kohlenwasserstoff, der bei mehrtägigem Verweilen in Eiskochsalz trotz Einimpfens eines Krystalls von *p*₂-Ditolyl nichts Festes mehr ausschied, lieferte folgende Fractionen:

272—286° (corrig.)	. . .	=	3.0 g
286—293°	» . . .	=	10.8 »
über 293°	» . . .	=	0.5 »

Besonders die mittlere Fraction besass eine schöne blaue Fluorescenz und einen angenehmen aromatischen Geruch. Sie wurde vorläufig allein untersucht. Durch Kochen mit überschüssiger Chromsäure und Schwefelsäure in wässriger Lösung erhielt ich neben geringen Mengen eines Ketons hauptsächlich Säuren. Aus dem mit Dampf nicht flüchtigen Antheil konnte noch kein einheitlicher Körper isolirt werden. Die mit Dampf übergehende Säure enthielt *p*-Toluylsäure, charakterisirt durch die Krystallform, den Schmelzpunkt 175 bis 178° (statt 178°), sowie durch ihr mit rauchender Salpetersäure entstehendes Mononitroderivat, welches bei 184—186° schmolz (statt 188—189°).

Die Oxydation mit der zur Bildung des Ketons nöthigen Menge Chrom-Schwefelsäure ergab neben nicht näher untersuchten Säuren ein in Alkali unlösliches Oel, das durch Hydroxylamin zum Theil in ein alkalilösliches Product umgewandelt wurde. Dieses schied sich aus Aether als braune, von deutlichen Nadeln durchsetzte Masse ab. Durch Krystallisation aus Essigsäure erhielt ich dieselben Nadeln in reinerer Form und von dem Schmelzpunkt 145—150°. Näher konnte ich den Körper vorläufig nicht charakterisiren. Doch beweisen die Bildungsweise und Eigenschaften wohl zur Genüge, dass das hochschmelzende *p*-Tolylphenylketoxim vorlag, woraus sich ergibt, dass bei der Behandlung von *p*-Bromtoluol mit Natrium ausser dem *p*₂-Ditolyl noch *p*-Tolylphenylmethan gebildet wird. Ich gedenke diese Untersuchungen auf homologe Fälle auszudehnen.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 9, 271; Ann. d. Chem. 172, 117.

²⁾ Zincke, diese Berichte 4, 396; Louguinine, diese Berichte 4, 514; Doebner, diese Berichte 9, 271.