

Benzildiphenylosazon wurde das Oel noch einmal mit 4 g Phenylhydrazin in Eisessiglösung 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wodurch 0.8 g des Osazons (entsprechend 0.5 g Benzoïn) abgeschieden werden konnten. Die flüssigen Hydrazone wurden nun nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (1:5) mit Dampf behandelt. Der harzige Dampfrückstand wurde verworfen; das aus dem Dampfdestillat abfiltrirte Oel (1.5 g) schied nach längerem Abkühlen 0.25 g Desoxybenzoïn, charakterisirt durch Ueberführung in Desaurin, ab.

Die öligen Mutterlaugen lieferten nach Behandlung mit Phenylhydrazin in Eisessig 0.75 g Benzophenonphenylhydrazon, welches durch Identificirung mit einem Vergleichspräparat und durch Ueberführung in Benzophenon — Kochen mit 75-proc. Schwefelsäure unter Einleiten von Dampf — charakterisirt wurde.

158. M. Weiler: Zur Aufklärung der Fittig'schen Synthese.

3. Mittheilung. *p*-Bromtoluol und Natrium.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 9. März.)

Vor einiger Zeit¹⁾ machte ich wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Natrium auf *p*-Bromtoluol ausser dem *p-p*-Ditolyl auch das isomere *p*-Tolylphenylmethan entstehe. Die seiner Zeit nur vorläufig gegebene Mittheilung konnte wegen äusserer Umstände erst jetzt weiter ausgeführt werden.

Die Synthese verläuft in Aether oder Petroläther bei mässiger Ausbeute trotz starker Kühlung ziemlich stürmisch. Der grösste Theil des Bromides wurde deshalb in Toluollösung mit Natrium behandelt, wobei die Reaction weniger heftig und die Ausbeute besser war (bis zu 23.9 pCt. der Theorie an rohem Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 270—310°). Das früher benutzte Benzol, bei dem ähnliche Verhältnisse vorlagen, wurde vermieden, weil es möglicherweise an der Reaction theilnehmen konnte.

1621 g reines *p*-Bromtoluol lieferten 146.5 g rohen Kohlenwasserstoff (Siedepunkt 270—310° uncorr.), welcher durch Absaugen in der Kälte, öfteres Fractioniren des flüssigen Antheils und wiederholtes Absaugen in der Kälte in 49 g festes *p-p*-Ditolyl und 70 g öliges Product vom Siedepunkt 283—288° (corr.) zerlegt wurde. Ausserdem hatten sich grössere Mengen von Toluol und Kohlenwasserstoffen mit mehr als 2 Tolylresten gebildet.

Das ölige Gemisch, aus dem einen reinen Kohlenwasserstoff abzuscheiden vergeblich versucht wurde, konnte durch Behandlung mit

¹⁾ Diese Berichte 29, 111.

Chromylchlorid einerseits und mit Bichromat und Schwefelsäure andererseits aufgeklärt werden. Durch die letzte Methode wurden nach entsprechender weiterer Oxydation mit alkalischem Permanganat erhalten: *p*-Tolylphenylketon, Benzoësäure, Terephtalsäure und Isophtalsäure, *p-p*-Diphenyldicarbonsäure und die noch nicht bekannte *p-m'*-Diphenyldicarbonsäure. Hierdurch ist die Anwesenheit von *p-p*- und *p-m*-Ditolyl sowie von *p*-Tolylphenylmethan im öligen Kohlenwasserstoffgemisch bewiesen. Die Anwesenheit von Dibenzyl, auf welches in Folge der in der Mesitylenreihe erhaltenen Resultate Rücksicht genommen werden musste, war wegen der beträchtlichen Menge von Benzoësäure wahrscheinlich, doch nicht sicher, weil auch die Isomeren diese Säure in geringer Menge liefern. Die Entscheidung wurde durch Behandlung mit Chromylchlorid erbracht, dessen Einwirkung auf die in Betracht kommenden Typen zu diesem Zwecke untersucht wurde. Dasselbe reagirt mit Dibenzyl nicht nur wesentlich anders, sondern auch wesentlich langsamer, als mit den Isomeren, welche zuerst in Reaction treten. Da zur völligen Umsetzung der Kohlenwasserstoffe anscheinend etwas mehr, als die angewandten 2 Mol.-Gew. Chromylchlorid nöthig sind, so blieb ein Theil des Dibenzyls unverändert und konnte in Substanz in reinem Zustand isolirt werden.

Der Rest wurde als Benzaldehyd nachgewiesen, welcher, wie aus der vorstehenden Abhandlung ersichtlich, für das Dibenzyl charakteristisch ist.

Die isomeren Kohlenwasserstoffe entstehen bei der Synthese etwa in folgenden Verhältnissen:

p-p-Ditolyl etwa 43 pCt.; Dibenzyl etwa 2.5 pCt.; *m-p*-Ditolyl wenigstens 6.4 pCt.; *p*-Tolylphenylmethan wenigstens 1 pCt.; (wahrscheinlich jedoch bedeutend mehr).

Das *p*-Bromtoluol hat also wie ein Gemisch von *p*-Bromtoluol (zum weitaus grössten Theil), *m*-Bromtoluol und Benzylbromid reagirt. Bei dieser Annahme müsste man auch die Entstehung von *m*-Tolylphenylmethan und *m-m*-Ditolyl erwarten, jedoch beide nur in geringerer Menge, da ja die als Benzylbromid und als *m*-Bromtoluol reagirenden Moleküle immer einen grossen Ueberschuss von solchen Molekeln vorfinden mussten, die als *p*-Bromtoluol reagirten. Für die Anwesenheit von *m*-Tolylphenylmethan sprechen auch gewisse Anzeichen, indessen gelang der Nachweis, welcher später noch versucht werden soll, vorläufig noch nicht. Bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure nämlich entsteht neben dem festen *p*-Tolylphenylketon noch ein flüssiges, nicht trennbares Ketongemisch. Da Dibenzyl nach Angabe von Leppert¹⁾ unter diesen Bedingungen keine Ketone liefert, so ist das obige Gemisch vermuthlich ein Gemenge von *p*- und *m*-Tolylphenyl-

¹⁾ Diese Berichte 9, 14.

Ähnlich würden die Vorgänge bei der Bildung der Isomeren sein. Mit dieser Annahme würde sich auch die Bildung des *s*-Tetramethyldibenzyls aus Bromesitylen erklären lassen. Ferner ist ersichtlich, dass die intermediär angenommenen Bromide auch mit *p*-Bromtoluol oder mit einander in derselben Weise reagieren können, wie anfänglich das Bromtoluol. Hierdurch gelangte man zu Kohlenwasserstoffen mit drei und mehr Benzolkernen. Der überschüssige Bromwasserstoff würde dann im Verein mit Natrium andere Moleküle Bromtoluol zu Toluol reduciren. Auch dies wurde experimentell bestätigt. Schon vor einiger Zeit¹⁾ isolirte ich aus den Reactionsproducten von Brombenzol und Natrium ausser dem Diphenyl noch sechs krystallisirte und vielleicht noch mehrere flüssige Kohlenwasserstoffe mit drei und vier Benzolkernen, deren Constitution ich demnächst aufzuklären suche.

Eine andere ähnliche Erklärung für die Fittig'sche Synthese gab kürzlich Nef²⁾. Es soll sich nach derselben nicht aus je zwei, sondern aus je einem Molekül der Bromide ein Molekül HBr abspalten unter Bildung von Phenylen (resp. dessen Homologen). Dieses würde einerseits durch den aus $\text{HBr} + \text{Na}$ entstehenden freien Wasserstoff zu dem Kohlenwasserstoff der Benzolreihe reducirt, andererseits könnten sich zwei oder mehrere Phenylenreste mit je einer oder beiden freien Valenzen vereinigen unter nachfolgender Sättigung der nun noch freien Affinitäten mit Wasserstoff. Dieser Anschauung, welche zu denselben Ergebnissen wie die meinige führt, möchte ich ihrer einfacheren Formulirung wegen vorläufig den Vorzug geben.

Da beide Auffassungen eine gewisse äussere Aehnlichkeit dieses Vorganges mit den Umsetzungen der Elektrolyten bedingen, so wurden die Lösungen vor und während der Synthese mittels Wechselstrom und Telephon auf Leitfähigkeit untersucht, indessen mit negativem Erfolg.

Experimentelles.

Einwirkung von Chromylchlorid auf das flüssige Kohlenwasserstoffgemisch.

40.5 g des letzteren in 400 ccm Schwefelkohlenstoff wurden unter Eiskühlung mit 75 g frisch über Quecksilber destillirtem Chromylchlorid in 350 ccm Schwefelkohlenstoff portionenweise versetzt.

A) Das fast farblose Schwefelkohlenstofffiltrat hinterliess 12 g gelbes Oel, welches bei 17 mm destillirt unter Salzsäureentwicklung folgende Fractionen ergab:

155–210° (corr.) = 4 g farbloses Oel.

210–300° (corr.) = 4 g schwach gelbliches, zum Theil krystallinisch erstarrendes Oel. Rückstand 1 g.

¹⁾ Diese Berichte 29, 115.

²⁾ Ann. d. Chem. 298, 272.

Die zur möglichst vollständigen Salzsäureabspaltung noch zweimal unter gewöhnlichem Druck destillierte erste Fraction lieferte 2.4 g farbloses, bei 274 — 282° siedendes Oel, aus dem durch Abkühlen 0.9 g reines Dibenzyl erhalten wurde.

Ber. C 92.31, H 7.69. Gef. C 92.51, H 8.00.

Andere einheitliche Producte konnten nicht gewonnen werden.

B) Der fast schwarze Chromatniederschlag lieferte ausser 34 g mit Dampf nicht flüchtigem, braunem Harz etwas mit Bisulfit isolirbaren Aldehyd, welcher nach Behandlung mit Phenylhydrazin neben geringen Mengen leichter löslicher Hydrazone 0.2 g Benzaldehydphenylhydrazon ergab. Ausserdem wurden noch 2 g mit Dampf flüchtiger öliges Ketone erhalten, aus welchen durch Krystallisation ihrer Acetyloxime aus Alkohol wenig α -Acetyl-*p*-Tolylphenylketoxim isolirt werden konnte. Andere Producte konnten nicht abgeschieden werden.

Oxydation des flüssigen Kohlenwasserstoffgemisches mit Bichromat und Schwefelsäure.

42 g des ersteren wurden mit 32 g Kaliumbichromat, 250 ccm Wasser und 37 ccm concentrirter Schwefelsäure 50 Std. am Rückflusskühler gekocht. Die Reactionsproducte wurden durch Natronlauge in saure und neutrale getrennt, und aus den letzteren wurde durch Behandeln mit 1 g Phenylhydrazin und nachfolgende Dampfdestillation¹⁾ der nicht angegriffene Kohlenwasserstoff übergetrieben, welcher nach weiterer fünfmaliger Oxydation bis auf etwa 0.5 g oxydirt war. Die vereinigten Dampfrückstände, nicht krystallisirbare braune Harze, lieferten durch Dampfdestillation bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure 4 g ölige Ketone.

Verarbeitung der Ketone.

Durch starkes Abkühlen der concentrirten alkoholischen Lösung der Ketone schied sich nur wenig *p*-Tolylphenylketon ab. Durch Krystallisation der Acetyloxime aus Alkohol wurden 0.7 g bei 108 — 121° schmelzende Prismen erhalten, die 0.6 g reines *p*-Tolylphenylketon gaben. Aus den verseiften öligen Acetyloximen wurden noch 0.15 g *p*-Tolylphenylketoxim isolirt. Die nicht erstarrenden Oxime lieferten 3.2 g ebenfalls ölige Ketone, welche mit Bichromat und Schwefelsäure ein wegen der geringen Menge nicht trennbares Gemisch von Carbonsäuren bildeten.

Verarbeitung der Carbonsäuren.

Die vereinigten, bei der Oxydation des flüssigen Kohlenwasserstoffes erhaltenen Carbonsäuren wurden erschöpfend mit Dampf behandelt.

¹⁾ Vgl. Nef, Ann. d. Chem. 298, 236.

A) Aus dem Dampfdestillat (etwa 15 l) wurden 10 g durch Krystallisation nicht trennbare Carbonsäuren erhalten. Da Benzoë-säure durch alkalisches Permanganat auch in der Wärme nur schwer oxydirt wird, die Tolylsäuren hierdurch aber leicht in die entsprechenden Phtalsäuren übergeführt werden, wurde das Gemisch mit Permanganat — von dem fast 13 g gebraucht wurden — bis zur bleibenden Violettfärbung in alkalischer Lösung auf dem Wasserbad erwärmt (26 Std.). Die wieder abgeschiedenen Säuren gaben durch Dampfdestillation 3.4 g sogleich reine Benzoësäure. Der Destillationsrückstand wurde heiss filtrirt.

a) Die im heissen Wasser nicht gelöste Säure erwies sich als reine Terephtalsäure (3 g reiner Methylester erhalten).

b) Die von a) heiss filtrirte Flüssigkeit, welche beim Erkalten weisse undeutliche Kryställchen abschied, enthielt nur Isophtalsäure. von deren Dimethylester 0.6 g erhalten wurden. Analyse des Esters:

$C_{10}H_{10}O_4$. Ber. C 61.86, H 5.15.

Gef. » 61.41, » 5.37.

B) Die mit Bichromat und Schwefelsäure erhaltenen, mit Dampf nicht flüchtigen Carbonsäuren.

Dieselben (30 g) sollten zunächst in Carbonsäuren mit und solche ohne Carbonylgruppe geschieden werden und zwar dadurch, dass die Ester der letzteren mit Dampf flüchtig sind, was bei den Phenylhydrazonen der Ester der Ketosäuren nicht anzunehmen ist. Der Esterification mittels der Silbersalze und Jodmethyl waren wohl infolge der Schwerlöslichkeit 0.5 g Säure entgangen, welche sich nach der Esterification mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol als Gemisch von wenig *p-p*-Diphenyldicarbonsäure und viel Terephtalsäure erwiesen¹⁾.

¹⁾ Die *p-p*-Diphenyldicarbonsäure, welche sich am bequemsten in guter Ausbeute durch Oxydation des *p-p*-Ditolyls mit Bichromat und Schwefelsäure bis zur *p*-Tolyl-*p*-Benzoësäure und weitere Behandlung der letzteren mit Permanganat in alkalischer Lösung auf dem Wasserbade erhalten lässt, bildet mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol den noch nicht bekannten Dimethylester vom Schmp. 212°—213° (uncorr.). Derselbe löst sich erst in etwa 400 Theilen siedendem Methylalkohol, in kaltem fast garnicht. Beim Abkühlen farblose, irisirende, dünne Blätter. Aus Benzol, in welchem der Ester in der Hitze leicht, in der Kälte mässig löslich ist, lange, farblose Nadeln.

$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 71.11, H 5.19.

Gef. » 70.63, » 5.31.

Die constitutionelle Aehnlichkeit der Terephtalsäure und *p-p*-Diphenyldicarbonsäure äussert sich also auch in der Unschmelzbarkeit der Säuren, den

Die Ester wurden nach mehrstündigem Erwärmen mit Phenylhydrazin in methylalkoholischer Lösung unter Eisessigzusatz erschöpfend mit Wasserdampf behandelt (etwa 50 l Destillat).

I. Der mit Dampf nicht flüchtige Antheil, ein dunkelbraunes Harz, wurde nach der Behandlung mit alkoholischem Kali zur Spaltung etwaiger Phenylhydrazonsäuren längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht; die Baryumsalze der erhaltenen Säuren wurden in einen schwer und einen leicht löslichen Antheil getrennt.

1. Die aus dem schwerlöslichen Baryumsalz wieder ausgeschiedene Säure (4.5 g) wurde wieder in die Methylester verwandelt, aus denen 1 g *p-p*-Diphenyldicarbonester infolge der Schwerlöslichkeit abgeschieden werden konnte. Der Rest wurde nach Behandlung mit Phenylhydrazin wieder erschöpfend mit Dampf behandelt. Das Destillat lieferte hauptsächlich 1.5 g einer nicht trennbaren Mischung von etwa 90 pCt. *p-m*-Tolylbenzoësäure mit 10 pCt. des *p-p*-Isomeren (vgl. weiter unten). Der Destillationsrückstand ergab nur geringe Mengen bei 270° noch nicht geschmolzener stickstofffreier Carbonsäuren, die also keine der drei bekannten, viel niedriger schmelzenden Benzoylbenzoësäuren enthalten konnten.

2. Die aus den leicht löslichen Baryumsalzen wieder ausgeschiedene Säure (2,4 g) wurde ebenfalls esterificirt und dann mit Phenylhydrazin und Dampf behandelt, mit dem der grösste Theil der Ester überging. Der Rückstand lieferte auch hier nur stickstofffreie, bei 250° noch nicht geschmolzene Säure.

Die im Antheil I vermutheten Benzoylbenzoësäuren konnten also nicht nachgewiesen werden. Die Anwesenheit der carbonylfreien Säuren, deren Ester mit Dampf flüchtig sind, erklärt sich durch die infolge der langen Dampfdestillation theilweise eingetretene Verseifung zu den mit Dampf nicht flüchtigen Säuren.

II. Die mit Dampf flüchtigen Ester der ersten Hauptdestillation

bildeten ein Oel, aus dem sich durch Abkühlen 0.5 g Terephtalsäure-ester ausschieden. Die aus dem Rest erhaltene Säure (14.7 g) wurde durch die Baryumsalze in einen schwer und einen leicht löslichen Antheil geschieden.

1. Die aus dem schwer löslichen Baryumsalz regenerirte Säure gab durch mehrmalige Krystallisation aus Alkohol und aus Benzol

auffallend hohen Schmelzpunkten und der jedenfalls äusserlichen Dimorphie der Ester (beide Blätter oder Nadeln) und endlich der Schwerlöslichkeit der Säuren, Salze und Ester. Die *p-p*-Diphenyldicarbonsäure und ihre Derivate übertreffen in Schwerlöslichkeit und Schwerschmelzbarkeit weit die Terephtalsäure und ihre Abkömmlinge.

3.5 g constant bei 193—194° (uncorr.) schmelzende, weisse, glitzernde Blättchen. Da dieselben indessen schon von 184° (uncorr.) ab schwach sinterten, musste ihre Reinheit trotzdem zweifelhaft erscheinen.

$C_{14}H_{12}O_2$. Ber. C 79.25, H 5.66.

Gef. » 79.37, » 5.78.

Zur Constitutionsermittlung wurden 1.45 g der noch unbekannten Säure mit alkalischem Permanganat auf dem Wasserbade bis zur bleibenden Violettfärbung (15 Stunden) behandelt. Aus der erhaltenen Säure wurden vermitteltst des fast unlöslichen Baryumsalzes 0.15 g reine *p-p*-Diphenyldicarbonsäure abgeschieden. Das leicht lösliche Baryumsalz lieferte 1.3 g Säure, die ausschliesslich einen bei 98.5—99.5° (uncorr.) schmelzenden Methylester ergab. Aus Methylalkohol oder Ligroin, worin er in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte ziemlich schwer sich löst, fällt er in kleinen, weissen, concentrisch gruppirtten Nadelchen aus.

$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 71.11, H 5.19.

Gef. » 71.65, » 5.42.

Die aus dem reinen Ester wieder abgeschiedene Diphenyldicarbonsäure ist in kochendem Wasser unlöslich, in kochendem Aethylalkohol sehr schwer löslich. Dagegen lösen 80 ccm siedender Amylalkohol etwa 1 g Säure, die beim Erkalten fast vollkommen wieder in zu Warzen gruppirtten Nadelchen vom Schmp. 333.5—334.5° (uncorr.) ausfällt. Aceton löst die Säure ebenfalls ziemlich schwer, Nitrobenzol ziemlich leicht. Wie unten bewiesen wird, ist die bisher unbekannte Säure die *p-m'*-Diphenyldicarbonsäure. Die ursprünglich erhaltene Säure vom Schmp. 193—194° bestand also zu etwa 90 pCt. aus *p-m*-Tolylbenzoësäure (vielleicht waren beide theoretisch möglichen Formen vorhanden) und zu etwa 10 pCt. aus dem *p-p*-Isomeren.

Die aus den Mutterlaugen der Säure vom Schmp. 193—194° erhaltenen Producte gaben nach der Oxydation mit Permanganat und Trennung durch die Baryumsalze noch 0.2 g *p-p*-Diphenyldicarbonsäuredimethylester und 0.75 g seines *p-m'*-Isomeren. Die noch verbleibenden Mutterlaugenproducte wurden mit den entsprechenden von 2. vereinigt.

2. Aus den leicht löslichen Baryumsalzen (Filtrat von 1) wurden nach der Esterification 0.3 g Terephtalsäuredimethylester abgeschieden; die nicht zu reinigenden Estermutterlaugen wurden nach der Verseifung und Oxydation mit Permanganat mit den entsprechenden Mutterlaugen von 1. vereinigt.

Die erhaltene Säure konnte in einen, in heissem Wasser unlöslichen und einen, in demselben schwer löslichen Antheil zerlegt werden. Der erstere (0.3 g) war reine *p-m'*-Diphenyldicarbonsäure. Der letztere (0.4 g) schmolz bei 220—290° und gab einen theils öligen, theils festen Methylester, welcher indessen nicht gereinigt werden konnte.

Die gesuchte *m-m'*-Diphenyldicarbonsäure war deshalb, wenn überhaupt, so doch nur in Spuren vorhanden, woraus ein entsprechender Schluss auf das *m-m*-Ditolyl gemacht werden kann.

Oxydation der Diphenyldicarbonsäure

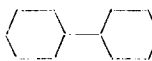

vom Schmp. 333.5—334.5° mit Chromsäure und Eisessig.

2 g dieser Säure wurden mit 9 g Chromsäure und 280 ccm Eisessig, worin sich die Säure in der Siedehitze gerade löste, bis zur fast vollkommenen Reduction der Chromsäure (12 Stunden) am Rückflusskühler gekocht. Die erhaltenen Säuren wurden aus der schwach alkalischen, 300 ccm betragenden Lösung in der Siedehitze mit verdünnter Salzsäure gefällt und heiss filtrirt. Die aus dem Filtrat erhaltene geringe Säuremenge wurde mit der entsprechenden von a) (s. unten) vereinigt; die in heissem Wasser ungelöste Säure, welche aus Terephtalsäure und dem Ausgangsmaterial bestand (1.2 g), wurde noch einmal mit 4.5 g Chromsäure in Eisessig 25 Stunden am Rückflusskühler gekocht und wie oben behandelt.

a) Die vereinigten, in heissem Wasser gelösten, beim Erkalten sich ausscheidenden Säuren (0.45 g) wurden aus der 60 ccm betragenden, schwach alkalischen Lösung in der Siedehitze mit Salzsäure ausgefällt und heiss filtrirt. Das Ungelöste (0.35 g) gab reinen Terephtalsäureester. Beim Erkalten des heissen Filtrates schieden sich 0.1 g feine Nadelchen ab, deren Methylester vollkommen identisch mit einem Vergleichspräparat von Isophtalsäuredimethylester war.

b) Die im heissen Wasser schon Anfangs nicht gelöste Säure (0.45 g) gab sogleich reinen Terephtalsäureester.

Aus 2 g der angewandten Diphenyldicarbonsäure wurden also 0.8 g Terephtalsäure und 0.1 g Isophtalsäure erhalten, wodurch die

Constitution  erwiesen ist. Bemerkenswerth ist,
 

dass bei der Oxydation der die *m*-ständige Carboxylgruppe tragende Kern weit leichter verbrannt wird als der die *p*-ständige enthaltende.

Die Verschiedenheit der *m-p'*-Diphenyldicarbonsäure von dem bei 339—341° schmelzenden *m-m'*-Isomeren, dessen Methylester ebenfalls ähnlich, bei 100—102° schmilzt (Bülow und v. Reden, diese Berichte 81, 2577) und ähnliche Löslichkeit und Krystallform besitzt, konnte dadurch erwiesen werden, dass eine Mischung meines Esters mit einem von Hrn. Bülow mir gütigst übersandten Vergleichspräparat schon bei 75—87° schmolz.