

3. Auch mehrwertige und feste, schwer lösliche Alkohole können nach der Methode verestert werden.

4. Darstellung einiger in annähernd reinem Zustande noch nicht erhaltener Ester.

Eine nachfolgende Arbeit soll die Anwendung der hier beschriebenen Methode auf verschiedene unlösliche Stoffe, wie Cellulose und Stärke, und weiter auf höher molekulare Säure-Anhydride und -Chloride, sowie Dicarbonsäureanhydride behandeln.

277. August Klages und Johannes Kessler:
Ueber asymmetrisches Diphenyl-äthylenoxyd.

(Eingegangen am 24. April 1906.)

Vor kurzem zeigte der Eine von uns¹⁾, dass Methyl-phenyl-äthylenoxyd sich leicht zu Hydratropaaldehyd umlagern lässt, und wies darauf hin, dass rein aliphatische Aethylenoxyde diese Umlagerung nicht zeigen. Inzwischen sind sehr interessante Arbeiten von Tiffeneau und Fourneau²⁾ erschienen, die diese Beobachtung erweitern. Es zeigte sich, dass gewisse Gesetzmässigkeiten bestehen, und dass auch die fetten Aethylenoxyde sich durch metallische Katalysatoren bei erhöhter Temperatur in Aldehyde umlagern lassen.

Das im Nachfolgenden beschriebene Diphenyl-äthylenoxyd lässt sich verhältnissmässig leicht durch Einwirkung verdünnter Säuren in Diphenylacetaldehyd verwandeln:



Diphenyl-äthylenoxyd ist eine gut krystallisirende, mit Wasserdämpfen flüchtige, stechend riechende Verbindung, Diphenylacetaldehyd ein farbloses, im Vacuum unzersetzt destillirendes Oel von schwachem Geruch, das alle Eigenschaften eines Aldehyds aufweist. Ueber den Diphenylacetaldehyd, der zuerst von Zincke aus Hydrobenzoïn durch Erhitzen mit Schwefelsäure bereitet wurde, finden sich neuerdings Angaben, die mit unseren Beobachtungen gut übereinstimmen³⁾. Das Oxim ist gelegentlich von Auwers dargestellt worden, Schmp. 120°. Wir fanden den Schmelzpunkt des Diphenylacetaldoxims zu 116°⁴⁾

¹⁾ Diese Berichte 38, 1969 [1905].

²⁾ Compt. rend. 140, 1458, 1595; 141, 662.

³⁾ Béhal und Sommelet, Bl. [3] 31, 307.

⁴⁾ Möglicherweise beruht die Differenz auf der Anwesenheit von Raum-oxim im Sinne des α - und β -Benzaldoxims. A. K.

as. Diphenyl-chlorhydrin, $(C_6H_5)_2.C(OH).CH_2Cl$.

Das Chlorhydrin bildet sich leicht durch Einwirkung von 3 Mol. Brombenzolmagnesium auf 1 Mol. Chloressigester. Das Reactionsproduct wurde mit Eiswasser zersetzt, die so gewonnene ätherische Lösung in der üblichen Weise gereinigt und das erhaltene gelblich gefärbte Rohöl im Vacuum destillirt. Die bei 11 mm Druck von 150—180° übergehenden Antheile wurden gesondert aufgefangen. Die Fraction erstarrte beim Erkalten zu einem festen Krystallkuchen, der auf Thon abgepresst wurde. Die erhaltenen Krystalle wurden aus Ligroïn umkrystallisirt. Das Diphenylchlorhydrin schmilzt bei 66°, ist leicht löslich in Aether und Alkohol, mässig löslich in Ligroïn. Die Dämpfe der Substanz wirken ausserordentlich reizend auf die Augenschleimhäute.

0.165 g Subst.: 0.1404 g AgCl.

$C_{14}H_{13}OCl$. Ber. Cl 15.69. Gef. Cl 15.58.

Mit einer Lösung von Diäthylamin in Alkohol reagirt das Chlorhydrin bei längerem Erhitzen auf 100°. Die Ausbeute an Diäthylaminomethyl-diphenylcarbinol, $(C_2H_5)_2N.CH_2.C(OH)(C_6H_5)_2$, ist aber gering. Als Nebenproduct entsteht bei dieser Reaction eine stickstofffreie Substanz vom Schmp. 154—155°, die noch untersucht werden soll. Die Base ist ein farbloses, im Vacuum unzersetzt destillirendes Oel von schwachen Geruch. Sie erstarrt zu farblosen Krystallblättern, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmp. 49°.

0.1322 g Subst.: 6 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{18}H_{23}ON$. Ber. N 5.2. Gef. N 5.29.

Das Pikrat der Base schmolz bei 140°.

0.1405 g Subst.: 13.7 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{74}H_{26}O_8N_4$. Ber. N 11.22. Gef. N 11.27.

as. Diphenyl-äthylenoxyd, $(C_6H_5)_2C \cdot CH_2 \cdot O$.

11.6 g Diphenylchlorhydrin in 30 g absolutem Alkohol wurden mit einer Lösung von 1.2 g Natrium in 20 g Alkohol versetzt. Die Abscheidung des sofort ausfallenden Niederschlages von Kochsalz wurde durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt. Die alkoholische Lösung wurde vom Kochsalz abfiltrirt und im Vacuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisirt.

Diphenyl-äthylenoxyd ist eine farblose, mit Wasserdämpfen flüchtige, stechend riechende Substanz, die an der Luft sich gelblich färbt und langsam verharzt. Schmp. 56°. Es ist leicht löslich in Alkohol,

Benzol und Aceton. Beim Erhitzen mit Bisulfitlösung lagert es sich in die Bisulfitverbindung des Diphenylacetaldehyds um.

0.1345 g Sbst.: 0.4232 g CO₂, 0.0788 g H₂O.

C₁₄H₁₂O. Ber. C 85.71, H 6.12.

Gef. » 85.81, » 6.31.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode.

0.421 g Sbst. in 100 g Benzol: 0.114°. — 2.686 g Sbst. in 100 g Benzol: 0.718°.

C₁₄H₂₀O. Ber. Mol.-Gew. 196. Gef. Mol.-Gew. 195, 198.

Diphenyl-acetaldehyd.

10 g des Diphenyläthylenoxyds wurden mit einem Ueberschuss von concentrirter Bisulfitlösung $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Beim Abkühlen der Flüssigkeit erstarrte plötzlich auf Zusatz von etwas Aether der Kolbeninhalt unter Erwärmen zu einem Salzbrei, der sich als die Bisulfitverbindung des Diphenylacetaldehyds erwies. Durch Kochen mit sehr verdünnter Pottaschelösung oder besser durch verdünnte Schwefelsäure lässt sich daraus der Aldehyd abscheiden. Er wurde mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen mit Glaubersalz im Vacuum destillirt. Farbloses Oel von schwachem Geruch, Sdp. 166° bei 9 mm Druck.

0.2187 g Sbst.: 0.6917 g CO₂, 0.1227 g H₂O.

C₁₄H₁₂O. Ber. C 85.71, H 6.13.

Gef. » 86.12, » 6.23.

$d_4^{21} = 1.1061$ } Mol.-R. 60.15.

$n_D^{21} = 1.5920$ } gef. 59.96.

Wäscht man das rohe Diphenyläthylenoxyd, um es von Salzen zu befreien, mit verdünnter Essigsäure und destillirt die mit Aether aufgenommene Substanz im Vacuum, so wandelt sich das Äthylenoxyd ebenfalls in Diphenylacetaldehyd um.

Zu einer alkoholisch-wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (2 Mol.) wurde eine alkoholische Lösung von 1 Mol. des Diphenylacetaldehyds gesetzt und darauf Pottasche im Ueberschuss hinzugegeben. Nach einer Stunde wurde das Oxim mit Wasser ausgefällt und der feste Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt des Roh-Oxims 98°, zweimal aus Ligroin umkrystallisirt 106°.

0.1524 g Sbst.: 8.4 ccm N (14°, 756 mm).

C₁₄H₁₃ON. Ber. N 6.33. Gef. N 6.45.

Das Semicarbazon des Diphenylacetaldehyds entsteht besonders leicht, wenn man eine nach Thiele bereitete Lösung von

freiem Semicarbazid mit einer alkoholischen Lösung des Aldehyds versetzt. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 160°.

0.0633 g Sbst.: 9 ccm N (11°, 758 mm).

$C_{15}H_{15}ON_3$. Ber. N 17.0. Gef. N 16.69.

Das Diphenylacetaldehydazid entsteht als farblose, schwer lösliche Substanz bei längerem Schütteln des Aldehyds mit einer wässrigen, schwach angesäuerten Hydrazinsulfatlösung. Aus Alkohol erhält man es in kleinen, farblosen Krystallen. Schmp. 165°; schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroin.

0.188 g Sbst.: 12 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{28}H_{24}N_2$. Ber. N 7.22. Gef. N 7.21.

Zu erwähnen wäre noch das Benzhydrazon des Diphenylacetaldehyds, $(C_6H_5)_2CH.CH:N.NH.CO.C_6H_5$, das sich sehr leicht bildet und gut krystallisirt. Atlasglänzende, in Alkohol in der Wärme leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 182°.

0.1364 g Sbst.: 10.8 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{21}H_{18}N_2O$. Ber. N 8.91. Gef. N 9.1.

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.

278. G. Bredig und W. Fraenkel:
Ueber antikatalytische Wirkungen des Wassers.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 26. April 1906.)

Die unlängst in diesen »Berichten« veröffentlichte, wichtige und interessante Arbeit von Heinr. Goldschmidt und Einar Sunde über den grossen, verzögernden Einfluss sehr kleiner Wassermengen auf die Geschwindigkeit der Esterbildung¹⁾ veranlasst uns, auf einen ähnlichen Fall von verzögernder Wirkung sehr kleiner Wassermengen im absoluten Alkohol bei einer anderen Reaction²⁾ hinzuweisen, welchen wir eben festgestellt hatten, als die schöne Arbeit von Goldschmidt und Sunde erschien.

¹⁾ H. Goldschmidt und Sunde, diese Berichte 39, 711 [1906].

²⁾ Vergl. auch die sich daran anschliessende Notiz von R. Wegscheider, diese Berichte 39, 1055 [1906].