

Sie löst sich in Alkalien und Ammoniakflüssigkeit und wird durch Säuren wieder gefällt. Sie ist unlöslich in Aether, Petroläther und Benzol, wenig löslich in Wasser, leicht in siedendem Weingeist. Die Krystalle schmelzen bei 223° unter Zersetzung.

0.118 g Sbst.: 27.6 ccm N (14°, 756 mm.)

$C_9H_8N_4O_2$. Ber. N 27.45. Gef. N 27.37.

1-Phenyl-3-oxy-4,4-diäthyl-5-pyrazolonimid,

$(C_2H_5)_2C \text{---} C:NH$

$HO \cdot C : N \cdot N \cdot C_6H_5$

Die Darstellung vom Cyandiäthylessigester ausgehend, entspricht genau den beim Phenylloxypyrazolonimid angegebenen Vorschriften. Die Substanz ist in Säuren und Alkalien löslich, sie ist unlöslich bezw. schwer löslich in Aether, Essigäther und Petroläther, von Weingeist wird sie schon in der Kälte leicht aufgenommen. Aus heissem Wasser krystallisirt das Phenyloxydiäthylpyrazolonimid in harten, gut ausgebildeten Krystallen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 211—213° schmelzen. Sie werden durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren nicht verändert.

0.1219 g Sbst.: 0.2602 g CO_2 , 0.0849 g H_2O . — 0.1697 g Sbst.: 23.4 ccm N (16°, 747.5 mm). — 0.1450 g Sbst.: 20.2 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{13}H_{17}N_3O + 2aq$. Ber. C 58.43, H 7.86, N 15.73.

Gef. » 58.21, » 7.74, » 15.80, 15.90.

364. R. Stoermer: Synthese von Aldehyden und Ketonen aus *asym.* disubstituirten Aethylenglykolen und deren Aethern.

(Mitarbeiter: E. Freiherr Schenck zu Schweinsberg, Fr. Sibbern-Sibbers, P. Riebel.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 22. Juni 1906.)

Die in Heft 9 der Berichte soeben erschienene Mittheilung von C. Paal und E. Weidenkaff¹⁾, »Ueber *asym.* Diphenyläthylendioxyd und Diphenyläthylenglykol« giebt mir Veranlassung, über eine Reihe von Arbeiten zu berichten, die — vor mehreren Jahren schon begonnen — sich z. Th. mit dem gleichen Gegenstand befassen, aber noch nicht vollständig abgeschlossen sind. Auch die kurz vorher mitgetheilte Arbeit von A. Klages und Kessler²⁾ behandelt den einen der hier-

¹⁾ Diese Berichte 39, 2062 [1906]. ²⁾ Diese Berichte 39, 1753 [1906].

her gehörigen Aldehyde, den Diphenylacetaldehyd, der durch Umlagerung aus dem isomeren Diphenyläthylenoxyd erhalten wurde. Die Arbeit meines Mitarbeiters Frhr. Schenck zu Schweinsberg¹⁾, dem die Darstellung der Alkyl- und Phenyl-Aether der *asymm.* Dialkyl- und Diaryl-Glykole übertragen war, war nahezu abgeschlossen, als die Publicationen von Béhal und Sommelet²⁾ erschienen, die das gleiche Gebiet behandelten. Die von ihnen mitgetheilten Thatsachen decken sich grösstentheils mit den Beobachtungen Schenck's; ich kann daher ziemlich kurz darüber hinweggehen. Der Gedanke, der uns leitete, war der, Phenoxy- und Aethoxy-Essigester mit Organomagnesiumverbindungen in Glykoläther zu verwandeln und nach der Verseifung dieser durch Wasserabspaltung aus den gewonnenen Glykolen die Aldehyde darzustellen. Beide Ester geben in guter Ausbeute die gewünschten Glykoläther, aber die Ueberführung in die Aldehyde verläuft sehr ungleich. Die Phenyläther, z. B. $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2.O.C_6H_5$ (aus Phenoxyessigester und Phenylmagnesiumbromid), geben beim Kochen mit 20-proc. Schwefelsäure³⁾ kaum Spuren des Aldehyds, die Aethyläther dagegen, z. B. $(C_2H_5)_2C(OH).CH_2.O.C_2H_5$, diesen sehr leicht in beträchtlichen Mengen.

Da die Herstellung der Phenyläther mit Hilfe des leicht zugänglichen Phenoxyessigesters erheblich billiger ist, als die des Monoäthyläthers aus dem Aethoxyessigester, so wurde versucht, den Phenoxyrest durch den Aethoxyrest oder die Hydroxylgruppe zu ersetzen, was durch Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Druck gelingt. Man erhält z. B. aus dem obigen Phoxymethyldiphenylcarbinol so ein Gemisch der beiden Verbindungen:

$(C_6H_5)_2C(OH).CH_2.O.C_2H_5$ und $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2.OH$,
aus denen beiden durch Erhitzen mit 20-proc. Schwefelsäure Diphenylacetaldehyd leicht gewonnen werden kann.

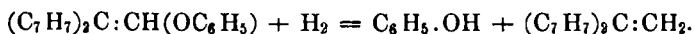
Die Einwirkung des Magnesium-*p*-bromtoluols auf Phenoxyessigester verläuft anders als die des Magnesiumbrombenzols; man erhält kein Carbinol, sondern — wie so oft — eine ungesättigte Verbindung, das Di-*p*-tolylphenoxyäthylen, $(C_7H_7)_2C:CH.O.C_6H_5$. Ersetzt man hierin durch Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Druck die Phenoxy- durch die Aethoxy-Gruppe, so kann aus dem entstandenen Aethoxydi-*p*-tolyläthylen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure leicht der Ditolylacetaldehyd erhalten werden. Bei der genaueren Untersuchung der Producte, die die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das genannte Phenoxyditolyläthylen ergibt, fand Hr. Sibbern-

¹⁾ Dissert. Rostock 1905.

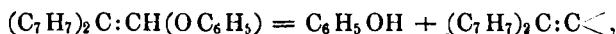
²⁾ Compt. rend. 138, 89 und Bull. Soc. chim. [3] 31, 300 [1904].

³⁾ Béhal und Sommelet verwandten Oxalsäure.

Sibbers auch *asymm.* Ditolyläthylen, das seine Entstehung nur einem Reduktionsprocess verdanken kann:



Stoermer und Biesenbach¹⁾ fanden bereits, dass das Phenoxystyrol, $C_6H_5.CH:CH.OC_6H_5$, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Druck neben anderen Producten Phenol und Styrol ergibt. Die damals zuletzt gegebene Erklärung dieses Processes findet durch die oben genannte Beobachtung nun volle Bestätigung, da, falls die Phenolabsaltung etwa in dem Sinne vor sich gegangen wäre:

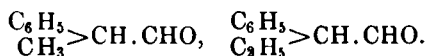


ein Tolankörper, $C_7H_7.C:C.C_7H_7$, oder ein durch Reduction daraus sich bildendes Stilben hätte entstehen müssen.

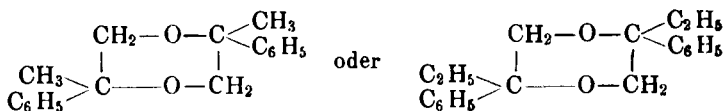
Die Synthese des *asymm.* Diphenyläthylenglykols, die Paal und Weidenkaff soeben mit Hilfe von Glykolsäureester und Brombenzolmagnesium realisiert haben, liess sich in sehr einfacher Weise auch mit Hilfe von Benzoylcarbinol bewerkstelligen:



Durch die Verbesserung der Darstellung dieses Ketonalkohols, der nunmehr bequem zugänglich ist, war es möglich geworden, auch eine Reihe von Alkylaryläthylenglykolen zu gewinnen, die beim Erhitzen mit verdünnten Säuren die zugehörigen, z. Th. sonst wohl nur schwer zugänglichen Aldehyde lieferten, so z. B.



Der erste dieser Aldehyde, der Hydratopaaldehyd, ist vor kurzem auch von Klages²⁾ aus dem *asymm.* Phenylmethyläthylenoxyd erhalten worden, und ähnliche monomolekulare Oxyde hat Tiffeneau³⁾ beschrieben, die alle mehr oder weniger leicht sich zu Aldehyden umlagern lassen. Bei der Einwirkung von aliphatischen Organomagnesiumverbindungen auf Benzoylcarbinol entstehen nun analoge bimolekulare Oxyde, wie



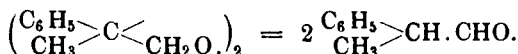
Diese Oxyde, die durch ihre gelbe Farbe ausgezeichnet sind und durch Bisulfit nicht verändert werden, lassen sich

¹⁾ Diese Berichte 38, 1958 [1905].

²⁾ Diese Berichte 38, 1969 [1905].

³⁾ Compt. rend. 140, 1458 [1905].

durch Erhitzen mit sehr schwach saurem Wasser auf 180° fast glatt in die zugehörigen Aldehyde umwandeln:



Rein aromatische, disubstituirte Oxyde dieser Art sind vorläufig nicht erhalten worden. Ein Analogon dieser Substanzen scheint in dem α -Pinakolin des Styrolenalkohols vorzuliegen, das Zincke¹⁾ beschrieben hat und dessen Molekulargrösse er aus dem hohen Siedepunkte folgerte. Bei den obigen Verbindungen wurde die doppelte Molekulargrösse durch Molekulargewichtsbestimmung festgestellt.

In analoger Weise wie die Phenyläther der disubstituirten Aethylen-glykole, wurde von Hrn. P. Riebel aus α -Phenoxypropionsäureester mit Phenylmagnesiumbromid der Phenyläther des Diphenylpropylen-glykols erhalten, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3$, der zum Diphenyl-aceton führen musste. Das durch Einwirkung von alkoholischem Kali darauf unter Druck entstehende Product war ein Gemisch verschiedener schwer zu trennender Substanzen, unter denen die Aethoxyverbin-dung durch ihre Ueberführung in Diphenylaceton und, dann vor allem ein schön krystallisirender Körper, das Diphenylpropylenoxyd,

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$, nachgewiesen werden konnte. Dies Oxyd kann, ohne dass eine Umlagerung zum Diphenylaceton eintritt, unter gewöhnlichem Druck destillirt werden, wie das in ähnlicher Weise auch für andere Oxyde, z. B. das Methyläthyläthylenoxyd von Fourneau und Tiffeneau²⁾, angegeben worden ist.

In sehr einfacher Weise erhielt dann Hr. Riebel durch Einwirkung von Arylmagnesiumbromid auf Milchsäureester die gesuchten Propylen-glykole, die zum Theil schon bei der Zersetzung der Magnesiumver-bindungen sofort in die Diarylacetone übergehen.

Phenyläther des *asymm.* Diphenyläthylenglykols,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OC}_6\text{H}_5$ (v. Schenck.)

Dieser Glykoläther entsteht in einer Ausbeute von 71 pCt. bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Phenoxyessigester und scheidet sich nach dem Verdunsten der Aetherlösung in grossen, rhombischen Krystallen vom Schmp. 101° aus, die aus Alkohol um-krystallisirt werden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 216, 300 [1883]. Auch die gelbliche Farbe des α -Pina-kolins wurde von Zincke erwähnt.

²⁾ Compt. rend. 140, 1595 [1905].

0.1693 g Sbst.: 0.5116 g CO₂, 0.0980 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₂. Ber. C 82.7, H 6.2.

Gef. » 82.4, » 6.5.

Erhitzt man dies Carbinol (15 g) mit Kali (15 g) und Alkohol (75 g) im kupfernen Autoclaven 20 Stunden auf 200°, so erhält man beim Ausäthern des stark alkalischen Reactionsproductes ein dickflüssiges Oel, aus dem sich bei längerem Stehen weisse Nadeln abscheiden, deren Menge durch Zusatz von Ligroïn vergrössert wird. Durch eiskaltes Ligroïn lassen sich diese Nadeln leicht von dem Oel trennen, das durch die Analyse und die Synthese (aus Aethoxyessigester und Magnesiumbrombenzol) sich als der Aethyläther des Diphenyläthylenglykols zu erkennen gab.

0.1300 g Sbst.: 0.3786 g CO₂, 0.0892 g H₂O.

C₁₆H₁₈O₂. Ber. C 79.3, H 7.4.

Gef. » 79.4, » 7.7.

Dies und das synthetische Product siedet bei 28 mm Druck bei 205–206°, Béhal und Sommelet (loc. cit.) geben 209–210° bei 29 mm an.

Der in Ligroïn unlösliche Körper, der von Hrn. Sibbers¹⁾ genauer untersucht wurde, erwies sich nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als Diphenyläthylenglykol. Die durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von heissem Ligroïn mit wenig Benzol gereinigten Krystalle schmolzen bei 122° (Paal 121°).

0.2351 g Sbst.: 0.6788 g CO₂, 0.1398 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂. Ber. C 78.5, H 6.5.

Gef. » 78.7, » 6.6.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.4486 g gaben in 9.532 g Alkohol eine Siedepunktserhöhung von 0.27°.

Mol.-Gew. Ber. 214. Gef. 215.

Durch Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid im Oelbade liess sich das Diacetat darstellen, das nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol farblose, rhombische Täfelchen vom Schmp. 145.5° ergab.

0.1791 g Sbst.: 0.477 g CO₂, 0.0962 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₄. Ber. C 72.5, H 6.0.

Gef. » 72.6, » 5.9.

Da für die weitere Untersuchung grössere Mengen des Diphenyläthylenglykols erforderlich waren, so wurden, ehe das Verfahren mit Hülfe von Benzoylcarbinol ausgearbeitet war, die Bedingungen von Hrn. Sibbers genau ermittelt, unter denen das Glykol aus der Phenoxyverbindung am besten entstand. Es ergab sich, dass das zuerst angewandte Verhältniss von Kali zu der Phenoxyverbindung (s. o.) durchaus nicht das günstigste war und dass

¹⁾ Die Dissertation des Hrn. Sibbern-Sibbers ist im Druck befindlich.

ein so grosser Ueberschuss auf die Entstehung des Glykols nachtheilig einwirkte, indem dessen Menge zu Gunsten der Aethoxyverbindung stark zurückging. Als das günstigste Verhältniss wurde ermittelt auf 15 g des Phenyläthers 1.5—2 Mol. Kalihydrat (4.5—6 g) und 30 cem Alkohol bei einer Umsetzungstemperatur von 200—220°. Ausbeute ca. $\frac{1}{3}$ Glykol und $\frac{2}{3}$ Aethoxyverbindung.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass das reine Glykol thatsächlich durch Erhitzen mit alkoholischem Kali für sich theilweise in die Aethoxyverbindung übergeführt werden konnte.

Umwandelung des Diphenyläthylenglykols und seines Aethyläthers in Diphenylacetaldehyd, (v. Schenck, Sibbers).

Erhitzt man beide Substanzen mit verdünnter (20-procentiger) Schwefelsäure, so werden beide, aber verschieden leicht, in Diphenylacetaldehyd umgewandelt. Die Aethoxyverbindung geht selbst nach achtestündigem Kochen am Rückflusskühler nicht vollständig, sondern nur zu $\frac{2}{3}$ der erwarteten Menge in den Aldehyd über (gewogen als Bisulfiterverbindung), während das Glykol (2.1 g) schon nach vierstündigem Erhitzen die theoretische Menge (3.2 g Bisulfiterverb.) ergab¹⁾. Der Schmelzpunkt des Oxims wurde, wie Auwers²⁾ angiebt, zu 120° gefunden, der des Semicarbazons, das auch Klages darstellte, zu 162° (Klages 160°). Dies ist leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem, in Wasser und in Aether.

0.2161 g Subst.: 0.563 g CO₂, 0.1129 g H₂O.

C₁₅H₁₅N₃O. Ber. C 71.1, H 5.9.

Gef. » 71.1, » 5.8.

Erhitzt man das Diphenyläthylenglykol trocken für sich, so entsteht gleichfalls etwas des Aldehyds, man beobachtet aber zunächst das Auftreten von Formaldehyd, der sofort am Geruch kenntlich ist:



Das hiernach entstehende Benzhydrol zersetzt sich aber bekanntlich bei hoher Temperatur weiter zu Benzophenon und Diphenylmethan, die beide in reinem Zustande isolirt werden konnten.

Diphenyläthylenglykol aus Benzoylcarbinol (Fr. Sibbers).

Das für diese und die späteren Umsetzungen benötigte Benzoylcarbinol wurde nach folgender verbesserten Methode dargestellt und in sehr guter Ausbeute erhalten.

¹⁾ Eine noch vortheilhaftere Methode, die Aethoxyverbindung oder ein Gemisch dieser mit dem Glykol in Diphenylacetaldehyd überzuführen, siehe unten bei dem Oxyd des Methylphenyläthylenglykols.

²⁾ Diese Berichte 24, 1780 [1891].

kein Spectrum mehr sichtbar ist. Ebenso ist es offenbar, dass die relative Stärke der einzelnen Linien in keiner Weise ein Maass für die Menge des durch dieselben charakterisirten Elementes ist.

Es bleibt noch die Frage zu erörtern, ob das Verschwinden einzelner Linien, während andere unverändert bleiben, ein Beweis dafür ist, dass die Verunreinigung, die das Spectrum erzeugt, zerlegbar ist.

Auch diese Frage muss entschieden verneint werden.

Zunächst hatten wir seiner Zeit gezeigt, dass das Lösungsmittel einen grossen Einfluss auf die beobachteten Spectren hatte. Die Spectren des Neodym- und Erbium-Sulfates zeigten im Baryumsulfat als Lösungsmittel eine Reihe von Linien, die im Calcium- und Yttrium-Sulfat fehlten, andere Linien traten zurück und zeigten wesentlich verschiedene Intensität.

Nun ändert sich selbstverständlich mit dem Maass des Fractionirens auch das Lösungsmittel, und es ist leicht möglich, dass dadurch eine starke Verschiebung in der relativen Intensität der Linien eintritt.

Noch mehr aber als die Aenderung des Lösungsmittels, ist die Anreicherung der einen bunten Erde gegenüber der anderen von grossem Einfluss auf das Aussehen der Spectren.

Wie wir in unserer Arbeit zeigen konnten, beeinflussen sich die Zusätze gegenseitig sehr stark in ihrer relativen Leuchtkraft und der Intensität einzelner Spectrallinien. So wurde, um nur ein Beispiel zu nennen, durch Zusatz von einem Procent Neodymsulfat zu Yttriumsulfat fast das gesammte, in demselben sichtbare Erbiomspectrum zum Verschwinden gebracht. Vollständig aber verschwanden die Banden λ 436—433 und λ 442¹⁾, ebenso wie die Banden λ 486—470 und 457—450. Es lässt sich von den Ersteren zweifellos nicht mit Bestimmtheit sagen, ob sie dem Erbium zugehören oder nicht, eben so wenig aber kann man nach dem vorstehend Gesagten aus ihrem Ausbleiben oder Erscheinen darauf schliessen, dass sie einem gesonderten, am allerwenigsten aber, dass sie einem noch unbekannten Element angehören.

Es ist also klar, dass die Phosphoreszenzspectra ein zur Charakterisirung eines Elementes wenig geeignetes Mittel darstellen, und es darf daher von neuen Elementen erst dann gesprochen werden, wenn dieselben durch chemische Reactionen, durch Constanz des

¹⁾ Dieses sind gerade die beiden von Crookes dem Ionium zugeschriebenen Banden; sie sind in der Abhandlung von Baur und Marc, loc. cit., nicht mit in die Spectraltafel eingezeichnet, wohl aber in meiner erwähnten Dissertation. Die Banden, die Crookes für Victorium und Incognitum angiebt, sind von uns nicht beobachtet worden, da sie im unsichtbaren Theile des Spectrums liegen.

einer Ausbeute von ca. 65 pCt. statt des erwarteten Carbinols das Phenoxyditolyläthylen, auch wenn man zur Zersetzung der Magnesiumverbindung Essigsäure anwendet. Dies Aethylen bildet farblose Nadeln vom Schmp. 122°, die ziemlich schwer löslich sind in Alkohol, leicht in Aether, ziemlich leicht in Ligoän.

0.2215 g Sbst.: 0.7146 g CO₂, 0.1294 g H₂O.

C₂₂H₂₀O. Ber. C 88.0, H 6.7 (Aethylen).

C₂₂H₂₂O₂. » » 83.0, » 6.9 (Carbinol).

Gef. » 87.99, » 6.4.

Verdünnte Permanganatlösung wird durch die Verbindung nach kurzer Zeit missfarbig.

Erhitzt man die Verbindung (7.5 g) mit alkoholischem Kali (2.8 g Kali in 50 ccm Alkohol) im Autoclaven auf 200—210°, so findet keine Umsetzung statt. Erst wenn die Temperatur auf 240° gesteigert und 12 Stunden dabei erhalten wird, ist die Zersetzung nahezu vollständig, wie sich aus der Bestimmung der Menge des abgeschiedenen Phenols ergibt. Bei der Aufarbeitung des alkal unlöslichen Reactionsproductes werden von 6.8 g Rohöl 3.4 g einer farblosen, lichtbrechenden Flüssigkeit vom Sdp. 186° bei 20 mm und 2.9 g eines ebenfalls farblosen Oels vom Sdp. 209° bei 20 mm Druck erhalten. Die Erstere stellte sich als identisch heraus mit dem schon lange bekannten Ditolyläthylen¹⁾, da es bei der Oxydation mit wässriger Chromsäure Ditolylketon vom Schmp. 93° und dieses das Oxim²⁾ vom Schmp. 163° ergab.

0.1918 g Sbst.: 0.6484 g CO₂, 0.1378 g H₂O.

C₁₆H₁₆. Ber. C 92.3, H 7.7 (Ditolyläthylen).

Gef. » 92.2, » 7.9.

Die höher siedende Fraction erwies sich als das Aethoxyditolyläthylen, (C₇H₇)₂C:CH.OC₂H₅. Ausbeute 46 pCt.

0.2851 g Sbst.: 0.8945 g CO₂, 0.2067 g H₂O.

C₁₈H₂₀O. Ber. C 85.7, H 7.9.

Gef. » 85.6, » 8.1.

Erhitzt man das Aethoxyditolyläthylen längere Zeit mit 20-procentiger Schwefelsäure, so erhält man nur sehr geringe Mengen Ditolylacetaldehyd; ersetzt man aber die Schwefelsäure durch 20-procentige Salzsäure, so erhält man nach vierstündigem Kochen reichliche Mengen des gesuchten Aldehyds, der durch die Bisulfitverbindung abgeschieden und gereinigt wird. Hieraus gewinnt man durch Soda den Aldehyd als farbloses, schwach riechendes Oel vom Sdp. 213° bei

¹⁾ Hepp, diese Berichte 7, 1413 [1874].

²⁾ Goldschmidt, diese Berichte 23, 2747 [1890].

26 mm Druck. Ausbeute ca. 50 pCt. Der Ditolylacetaldehyd ($p\text{-C}_7\text{H}_7$)₂CH.CHO reducirt leicht Fehling'sche und Silber-Lösung und giebt ein gut krystallisirendes Oxim und Semicarbazon.

0.2458 g Sbst.: 0.7698 g CO₂, 0.1586 g H₂O.

C₁₆H₁₆O. Ber. C 85.7, H 7.1.

Gef. » 85.4, » 7.2.

Das Oxim, erhalten durch Stehenlassen einer alkoholischen Lösung des Aldehyds mit Hydroxylamin, fällt zunächst ölig aus, erstarrt aber nach längerem Stehen und giebt nach dem Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol feine, farblose Nadeln vom Schmp. 126.5°, leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in Ligoïn.

0.1191 g Sbst.: 6.3 ccm N (22°, 764 mm).

C₁₆H₁₇ON. Ber. N 5.9. Gef. N 6.0.

Das Semicarbazon, in ähnlicher Weise durch Kochen in alkoholischer Lösung gewonnen, muss zur Reinigung mehrfach mit Ligoïn und wenig Aether gewaschen und unter Zusatz von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisiert werden. Es bildet dann feine, farblose Nadeln vom Schmp. 185°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol, schwer in Gasolin und Ligoïn.

0.1192 g Sbst.: 16 ccm N (23°, 759 mm).

C₁₇H₁₉ON₃. Ber. N 14.9. Gef. N 15.1.

Lässt man Magnesium-*o*-Bromtoluol auf Phenoxyessigester einwirken, so erhält man im Gegensatz zu der *p*-Verbindung in normaler Weise ein Carbinol, das Di-*o*-tolyl-phenoxyethyl-carbinol, ($o\text{-C}_7\text{H}_7$)₂C(OH).CH₂.OC₆H₅, das aber noch nicht weiter untersucht ist. Es ist ziemlich leicht löslich in Ligoïn, Benzol, Aether und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. Es bildet farblose Nadeln vom Schmp. 130°. Ausbeute gering.

0.1752 g Sbst.: 0.5338 g CO₂, 0.1138 g H₂O.

C₂₂H₂₂O₂. Ber. C 83.0, H 6.9.

Gef. » 83.1, » 7.2.

Phenyläther des *asymm.* Dimethyläthylenglykols [Dimethyl-phenoxyethyl-carbinol, (CH₃)₂C(OH).CH₂.OC₆H₅].
(v. Schenck.)

Die Darstellung verläuft genau so, wie bei der Diphenylverbindung; man erhält den Aether in einer Ausbeute von 70 pCt. der Theorie als ein farbloses, süsslich riechendes Oel vom Sdp. 119° bei 16 mm und 231° bei gewöhnlichem Druck. In organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1689 g Sbst.: 0.4468 g CO₂, 0.1283 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.3, H 8.4.

Gef. » 72.2, » 8.5.

Das Phenylurethan dieses Carbinols krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 70°.

0.1950 g Sbst.: 8.4 ccm N (14°, 750 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N$. Ber. N 4.9. Gef. N 5.0.

Erhitzt man den Phenyläther mit überschüssigem, alkoholischem Kali im Autoclaven auf 200°, so entsteht der Aethyläther, $(CH_3)_2C(OH).CH_2.OC_2H_5$, als ein bei 127—129° siedendes, pfefferminz-ähnlich riechendes Oel, das in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht und auch in Wasser ziemlich löslich ist. Dieselbe Verbindung wurde auch aus Aethoxyessigester und Magnesiumjodmethyl erhalten und später auch von Behal und Sommelet (loc. cit.) beschrieben, die den Sdp. 129° angaben. Während die französischen Forscher Oxalsäure zur Umwandlung in Isobutyraldehyd anwandten, haben wir den Aldehyd durch halbstündiges Kochen mit 20-procentiger Schwefelsäure leicht in guter Ausbeute erhalten. Er siedete bei 61° und lieferte ein in farnblattähnlichen, weissen Blättchen krystallisirendes Semicarbazon vom Schmp. 125.5° (Béhal und Sommelet 126°).

0.1366 g Sbst.: 39 ccm N (17°, 748 mm).

$C_5H_{11}ON_3$. Ber. N 32.6. Gef. N 32.6.

Der Phenyläther und Aethyläther des *asymm.* Diäthyläthylenglykols, $(C_2H_5)_2C(OH).CH_2.OC_6H_5$ (bezw. OC_2H_5), wurde in analoger Weise dargestellt und in sehr guter Ausbeute erhalten. Wir haben den bereits veröffentlichten Angaben der französischen Chemiker nur hinzuzufügen, dass der Phenyläther auch unter gewöhnlichem Druck bei 259—260° destillirt werden kann und ein Phenylurethan vom Schmp. 98° giebt, das aus Ligroin in büschelförmigen, feinen Nadeln krystallisirt.

0.1646 g Sbst.: 6.6 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{19}H_{23}O_3N$. Ber. N 4.5. Gef. N 4.6.

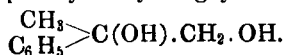
Der damals noch unbekannte Diäthylacetaldehyd, $(C_2H_5)_2CH.CHO$, wurde in sehr guter Ausbeute aus dem Aethoxycarbinol durch einstündiges Kochen mit 20-procentiger Schwefelsäure dargestellt. Sdp. 117—119° (Béhal und Sommelet 117—118°).

0.1160 g Sbst.: 0.3058 g CO_2 , 0.1262 g H_2O .

$C_6H_{12}O$. Ber. C 72.0, H 12.8.

Gef. » 71.9, » 12.2.

asymm. Methylphenyläthylenglykol (Fr. Sibbers),



Man bringt 25 g Jodmethyl mit 4.3 g Magnesium und 150 ccm Aether in Lösung und giebt diese Lösung, ohne zu kühlen und die Aetherdämpfe zu verdichten, unter häufigem Schütteln zu 11 g fein

zerriebenen Benzoylcarbinol. Nach zwölfstündigem Stehen zersetzt man die Magnesiumverbindung durch Eiswasser und Essigsäure, trennt die Schichten und zieht die wässrige Lösung noch wiederholt mit Aether aus. Der gesammte Aetherrückstand wird längere Zeit mit Bisulfitlösung geschüttelt und die entstandene Bisulfitverbindung des unveränderten Benzoylcarbinols nach 12 Stunden abgesogen und mit Aether ausgewaschen. Das wässrige, bisulfitthaltige Filtrat wird wieder öfters mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand, ein gelbliches Oel, mit Wasser extrahirt. Dabei löst sich das Methylphenylglykol auf und kann so von dem gleichzeitig entstandenen Oxyd getrennt werden. Der wässrigen Lösung entzieht man das Glykol wiederum durch Aether und erhält so schwach gelb gefärbte Krystalle, die auf Thon mit Lignoïn gewaschen und aus Lignoïn und Aether umkrystallisirt werden. Das Methylphenyläthylenglykol bildet farblose Nadeln vom Schmp. 44.5° und siedet bei 25 mm Druck bei $158-160^{\circ}$. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, schwer in Lignoïn. Ausbeute 7.5 pCt.

0.2758 g Sbst.: 0.7208 g CO_2 , 0.1958 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 71.1, H 7.9.

Gef. » 71.3, » 7.9

Durch Erhitzen auf dem Wasserbade verändert sich das Glykol nicht, Kochen mit verdünnter Salzsäure oder 20-procentiger Schwefelsäure führt es zu $\frac{2}{3}$ in Hydratropaaldehyd, zu $\frac{1}{3}$ in das schon bei der obigen Darstellung als Nebenproduct entstehende Oxyd über. Beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht ein bald krystallinisch erstarrendes Monobenzoat, das, aus Aether und Lignoïn umkrystallisirt, farblose Nadeln bildet. Der Schmelzpunkt ist nicht bestimmbar, weil das Benzoat 1 Mol. Wasser enthält, das es beim Erhitzen, wie beim Liegen im Exsiccator abgiebt, wobei es zu einem Oel zerfließt.

0.2554 g Sbst.: 0.6654 g CO_2 , 0.1526 g H_2O . — 0.2493 g Sbst. verloren beim Trocknen bei 105° 0.0162 g an Gewicht.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 70.1, H 6.6, H_2O 6.6.

Gef. » 70.1, » 6.6, » 6.5.

Phenylcyanat wirkt auf das Glykol bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, beim Erhitzen wirkt es wasserabspaltend.

Das Anhydrid des Glykols, $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ¹⁾.
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_3)\text{C} - \text{O} \cdot \text{CH}_2$

Dieser Aether des Methylphenyläthylenglykols bildet die Hauptmenge des Reactionsproductes, das bei der oben gegebenen Darstel-

¹⁾ Diese Formel kann natürlich auch durch eine andere ähnliche ersetzt werden.

lung des Glykols erhalten wird, und entsteht in einer Ausbeute von 25 pCt. Durch seine Unlöslichkeit in Wasser ist es von dem Glykol leicht trennbar; nach dem Destilliren erhält man es als strohgelbes, geruchloses Oel, das bei 15 mm Druck bei 194° siedet. Trotz öfter wiederholten Destillirens auch bei sehr niederem Druck (6 mm) bleibt die gelbe Farbe bestehen, scheint also der Verbindung eigenthümlich zu sein. Sie wurde ebenso bei dem unten beschriebenen Homologen beobachtet.

0.2936 g Sbst.: 0.8674 g CO₂, 0.2001 g H₂O.

C₉H₁₀O (C₁₈H₂₀O₂). Ber. C 80.6, H 7.5.

Gef. » 80.6, » 7.6.

Das Oxyd ist von dem vor kurzem von Klages¹⁾ beschriebenen Methylphenyläthylendioxyd vollkommen verschieden, wie sich schon aus dem Siedepunkt ergibt. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger in Benzol ergab folgendes Resultat:

0.4962 g Sbst. in 11.304 g Benzol gaben eine Siedepunkterhöhung von 0.2°.

Ber. Mol.-Gew. 268. Gef. Mol.-Gew. 257.

Die Bemühungen, dies Oxyd nach der bisher eingehaltenen Methode in den Aldehyd zu spalten, waren anfangs nicht von Erfolg. 20-procentige Schwefelsäure ist auch bei längerem Kochen ohne Einwirkung, ebenso concentrirte Salzsäure, die aber im Einschlussrohr bei 100° den Aldehyd, allerdings unter starker Verharzung, liefert. Man erhält aber ausgezeichnete Ausbeute, wenn man 10 g des Oxyds (oder auch des Glykols) mit 25 ccm Wasser und 6 Tropfen concentrirter Salzsäure im Rohr 3 Stdn. auf 180° erhitzt. Das erhaltene Oel besteht zu $\frac{3}{4}$ aus dem gewünschten Hydratropaaldehyd, der Rest ist meist unverändertes Oxyd. Diese Arbeitsmethode hat sich auch bei allen anderen Glykolen, ihren Aethyläthern etc. sehr gut bewährt. Für die Aethoxycarbinole braucht man etwas mehr Salzsäure, nämlich ein Molekül, die mit Wasser sehr stark verdünnt wird. Der erhaltene Hydratropaaldehyd besass die bereits bekannten Eigenschaften, Sdp. 203°, Schmp. des Semicarbazons²⁾ 153°.

Aethylphenyläthylenglykol, (C₆H₅)(C₂H₅)C(OH).CH₂.OH,
(Fr. Sibbers).

Auch bei der Herstellung dieser Verbindung erwies es sich als nothwendig, die Magnesiumlösung (2 Mol.) zu dem trocknen oder in wenig wasserfreiem Benzol suspendirten Benzoylcarbinol ohne Küh-

¹⁾ Diese Berichte 38, 1969 [1905].

²⁾ Claisen, diese Berichte 38, 693 [1905].

lung zufließen zu lassen. Beim umgekehrten Verfahren sinkt die Ausbeute an Glykol beträchtlich, während die des bimolekularen Oxyds wächst. Lässt man die Magnesiumlösung zum Benzoylcarbinol zufließen, so erhält man an Glykol 15.4 pCt., an Oxyd 29.8 pCt.; verfährt man umgekehrt, so bildet das Glykol 9.4 pCt., das Oxyd 41.2 pCt. der Ausbeute. Will man nur den zugehörigen Aldehyd gewinnen, so empfiehlt sich also letzteres Verfahren. Die Trennung der beiden Verbindungen erfolgt wiederum auf Grund der Löslichkeit des Glykols in Wasser.

Das Aethylphenyläthylenglykol siedet bei 20 mm Druck bei 158—161°, bildet farblose Nadeln vom Schmp. 56° und ist in Aether, Alkohol und Wasser leicht, in Gasolin schwer löslich.

0.2210 g Subst.: 0.5840 g CO₂, 0.1642 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.3, H 8.4.

Gef. » 72.1, » 8.2.

Das bimolekulare Oxyd bildet ein gelbes, dickes, geruchloses Öl, das bei 20 mm Druck bei 221—223° siedet, ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und ist in organischen Solventien leicht, nicht in Wasser löslich.

0.2255 g Subst.: 0.6681 g CO₂, 0.1620 g H₂O.

C₂₀H₂₄O₂. Ber. C 81.1, H 8.10.

Gef. » 80.8, » 7.97.

0.817 g Subst. gaben in 12.53 g Benzol eine Siedepunkterhöhung von 0.6°.

Mol.-Gew. Ber. 296. Gef. 290.

α -Phenylbutyraldehyd, C₆H₅.CH(C₂H₅).CHO.

Dieser Aldehyd wird am bequemsten aus dem Gemisch des Aethylphenyläthylenglykols und seines Oxyds nach der oben angegebenen Methode gewonnen, indem man 10 g davon mit 25 ccm Wasser und 6 Tropfen concentrirter Salzsäure drei Stunden auf 180° erhitzt. Er bildet, aus der Bisulfidverbindung abgeschieden, ein farbloses, dünnflüssiges, stark und angenehm riechendes Öl, das bei 15 mm Druck bei 104—106°, bei gewöhnlichem Druck bei 211° siedet.

0.2112 g Subst.: 0.6246 g CO₂, 0.1561 g H₂O.

C₁₀H₁₂O. Ber. C 81.8, H 8.2.

Gef. » 80.7, » 8.2.

Das Oxim ist ölig, das Semicarbazon hingegen, das am bequemsten aus der Bisulfidverbindung direkt durch Hinzufügen von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat dargestellt wird, fest und krystallinisch. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem Aether und Benzol. Schmp. 155°.

0.1017 g Subst.: 18.3 ccm N (20°, 759 mm Druck).

C₁₁H₁₅ON₃. Ber. N 20.5. Gef. N 20.6.

Phenyläther des *asymm.* Diphenylpropylenglykols,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3$,
 (P. Riebel).

Dieser Aether entsteht leicht bei der Einwirkung von Magnesiumbrombenzol auf α -Phenoxypropionsäureesters nach der gewöhnlichen Methode und bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol weisse Krystalle vom Schmp. 136° . Leicht löslich in Aether, Ligroin, Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol.

0.1586 g Subst.: 0.4828 g CO_2 , 0.0927 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. C 82.9, H 6.6.

Gef. » 82.97, » 9.5.

Es wurde erwartet, dass beim Verseifen des Glykoläthers mit alkoholischem Kali unter Druck (bei 220°) auch hier das Diphenylpropylenglykol neben seinem Aethyläther gebildet werden würde. Bei der Destillation des Reactionsproductes wurde nirgends ein constanter Siedepunkt beobachtet, aber beim Stehen des erhaltenen Oeles schieden sich wie bei dem analogen Product aus dem Aethylen-glykoläther weisse Nadeln ab, deren Menge sich auf Zusatz von Ligroin noch vermehrte. Diese schön krystallisirende Substanz erwies sich nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung aber als Di-

phenylpropylenoxyd, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \end{array} \text{CH}\cdot\text{CH}_3$.

0.1512 g Subst.: 0.4752 g CO_2 , 0.0914 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 85.7, H 6.7.

Gef. » 85.6, » 6.7.

0.5364 g Subst. gaben in 12.16 g Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0.64° . — 0.4746 g Subst. in 12.71 g Benzol desgl. 0.50° .

Mol. Gew. Ber. 210, Gef. 180 und 195° .

Das Diphenylpropylenoxyd ist sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol, Chloroform, schwerer in Ligroin und Petroläther, wenig in Wasser. Es krystallisirt aus Ligroin in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 67° und destillirt bei gewöhnlichem Druck etwas oberhalb 300° unter geringer Zersetzung, aber ohne Umlagerung in das isomere Keton. Schüttelt man es mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich alsbald das ölige Chlorhydrin ab, das aromatisch riecht und, mit Kalilauge gekocht, das Oxyd regenerirt.

0.2085 g Subst.: 0.1242 g AgCl .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{OCl}$. Ber. Cl 14.5. Gef. Cl 14.8.

Auffällig ist die Beständigkeit des Oxyds gegen alkoholisches Kali bei so hoher Temperatur. Nachdem das Oel, aus dem das Oxyd durch Ligroin abgeschieden war, wiederholt fractionirt war,

krystallisirten noch grössere Mengen aus der Fraction 180—185° (bei 10 mm Druck) aus. Die Analysen der einzelnen Fractionen ergaben aber nur mittlere Werthe zwischen dem Oxyd und der erwarteten Aethoxyverbindung, die so nicht rein erhalten wurde. Das Diphenylpropylenglykol konnte nirgends nachgewiesen werden.

Erhitzt man die die Aethoxyverbindung enthaltenden Fractionen mit viel Wasser und wenigen Tropfen concentrirter Salzsäure auf 180° und behandelt das entstandene Oel mit Hydroxylamin, so kann direct das Oxim des Diphenylacetons erhalten werden, das in seinem Schmp. 165° mit dem unten beschriebenen völlig übereinstimmt. Auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure resultirte das Diphenylaceton von Schmp 45°, das mit Hülfe der Bisulfitverbindung isolirt wurde.

Diphenylpropylenglykol und seine Umwandlung in
asymm. Diphenylaceton (P. Riebel).

Die aus 12.3 g Magnesium und 79.8 g Brombenzol und Aether erhaltene Lösung lässt man tropfenweise zu 30 g Milchsäureester, in Aether gelöst, unter starker Kühlung zulaufen, zersetzt die Magnesiumverbindung mit Essigsäure und Wasser und schüttelt die ätherische Lösung mit Natronlauge aus. Der Aetherrückstand, der beim Abkühlen grossentheils krystallinisch wird, wird auf Thon abgepresst und aus Lignoïn umkrystallisirt. Das so erhaltene Diphenylpropylenglykol, $(C_6H_5)_2C(OH).CH(OH).CH_3$, bildet grosse, lange Nadeln vom Schmp. 96.5°. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser, woraus es in feinen, weissen Nadeln krystallisirt.

0.1545 g Subst.: 0.4470 g CO_2 , 0.1014 g H_2O .

$C_{15}H_{16}O_2$. Ber. C 78.9, H 7.0.

Gef. » 78.9, » 7.3.

Kocht man das Glykol mit der 10-fachen Menge Acetanhydrid 6 Stunden am Rückflusskühler, so erhält man das Diacetat vom Schmp. 153°, das aus Lignoïn umkrystallisirt wird.

0.1047 g Subst.: 0.2816 g CO_2 , 0.0650 g H_2O .

$C_{19}H_{20}O_4$. Ber. C 73.1, H 6.4.

Gef. » 73.3, » 6.9.

Für die Darstellung des *asymm.* Diphenylacetons, $(C_6H_5)_2CH.CO.CH_3$, erwies sich die oben angegebene Methode des Erhitzens des Glykols mit viel Wasser und wenigen Tropfen concentrirter Salzsäure auf 180° (3 Stunden) als sehr brauchbar. Das entstandene röthliche Oel wird bald fest und ist leicht aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren. Die Ausbeute ist quantitativ. Bei den ersten Ver-

suchen besass der mehrfach umkrystallisirte Körper den Schmp. 46° , bei allen späteren wurde stets der Schmp. 61° beobachtet. Der erstere Schmelzpunkt war, wie oben erwähnt, auch dem Keton eigen, das vorher aus dem Diphenylpropylenglykoläthyläther mit verdünnter Schwefelsäure erhalten war. Nach längerem Aufbewahren zeigte die Verbindung vom Schmp. 46° aber auch denselben Schmp. 61° , sodass also Dimorphismus anzunehmen ist. Die niedriger schmelzende Form ist in Lösungsmitteln wie Ligroin, Benzol, Alkohol erheblich leichter löslich, als die hochschmelzende.

Analyse des Ketons vom Schmp. 46° : 0.1543 g Sbst: 0.4840 g CO_2 , 0.1012 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 85.7, H 6.7.

Gef. » 85.5, » 7.3.

Analyse des Ketons vom Schmp. 61° : 0.1442 g Sbst.: 0.4526 g CO_2 , 0.0914 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$. Gef. C 85.6, H 7.0.

0.5153 g des Ketons vom Schmp. 61° gab in 12.68 g Benzol eine Siedepunkterhöhung von 0.55° .

Mol.-Gew. Ber. 210. Gef. 192.

Die höher schmelzende Form des Ketons konnte auf keine Weise, weder durch Umkrystallisiren aus Lösungsmitteln, noch durch Ueberhitzung und Destillation unter gewöhnlichem Druck in die niedrig schmelzende Form wieder umgewandelt werden, die bei späteren Versuchen auch nicht wieder erhalten wurde. Doch ist die Ketonnatur dieser Letzteren erwiesen, da gelegentlich das Oxim dargestellt war, das denselben Schmelzpunkt zeigte, wie das aus der höher schmelzenden Modification.

Das Oxim, in alkoholischer Lösung durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda erhalten, bildet weisse, wollige Krystalle vom Schmp. 164.5° , die in Natronlauge löslich sind.

0.1370 g Sbst.: 7.1 ccm N (12° , 774 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}$. Ber. N 6.2. Gef. N 6.3.

Das Semicarbazon, ebenfalls in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, feine, weisse Nadeln vom Schmp. 170° .

0.1138 g Sbst.: 15.2 ccm N (18° , 765 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}_3$. Ber. N 15.7. Gef. N 15.9.

Das Phenylhydrazon, durch Kochen mit essigsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung gewonnen und aus Benzol umkrystallisirt, bildet fast weisse Nadeln vom Schmp. 131° .

0.1085 g Sbst.: 8.6 ccm N (18° , 725 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Ber. N 9.3. Gef. N 9.3.

Asymm. Di-*p*-tolylpropylenglykol, $(C_7H_7)_2C(OH).CH(OH).CH_3$,
und Ditolylaceton, $(C_7H_7)_2CH.CO.CH_3$ (P. Riebel).

Die Umsetzung des Milchsäureesters mit Magnesium-*p* bromtoluol verläuft analog der oben geschilderten. Zersetzt man die Magnesiumverbindung mit Eis und Essigsäure, so erhält man bei der Fractionirung des Productes bei sehr niederem Druck (5 mm) eine höchst siedende Fraction, die bei 210° übergeht, sehr zähflüssig ist und beim Uebergiessen mit Petroläther krystallinisch wird. Sie stellt das gesuchte Glykol dar, das nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther oder verdünntem Alkohol bei 67° schmilzt. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

0.1443 g Subst.: 0.4236 g CO_2 , 0.1072 g H_2O .

$C_{17}H_{20}O_2$. Ber. C 79.7, H 7.8.

Gef. » 80.0, » 8.2.

Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert kein Acetat, sondern unter Wasserabspaltung das Di-*p*-tolylaceton, das auch bei der Destillation aus dem Glykol schon bei einem Druck von 30 mm entsteht. Ebenso bildet es sich sofort, wenn die Magnesiumverbindung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird. Bei der Destillation des Reactionsproductes gehen zunächst neben etwas Toluol ungesättigte Verbindungen und Ditolyl (Schmp. 121°) über. Zwischen 180° und 200° destillirt bei 10 mm Druck ein Oel, das bei wiederholter Destillation bei 194° constant siedet (20 mm Druck). Ausbeute 34 pCt. Dies ölige Ditolylaceton wurde durch die Bildung eines Oxims, Semicarbazons und Phenylhydrazons näher charakterisirt.

0.1444 g Subst.: 0.4524 g CO_2 , 0.1025 g H_2O .

$C_{17}H_{18}O$. Ber. C 85.7, H 7.6.

Gef. » 85.5, » 7.9.

Das Oxim bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol feine, weisse Nadeln vom Schmp. 189° und ist in Natronlauge auffallender Weise so gut wie unlöslich, höchstens in Spuren löst es sich.

0.1034 g Subst.: 5 ccm N (13° , 761 mm).

$C_{17}H_{19}ON$. Ber. N 5.5. Gef. N 5.7.

Das Semicarbazon, ebenfalls aus verdünntem Alkohol krystallisirt, schmilzt bei 172° .

0.0595 g Subst.: 7.2 ccm N (14° , 756 mm.)

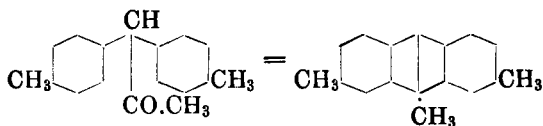
$C_{18}H_{21}ON_3$. Ber. N 14.2 Gef. N 14.1.

Das Phenylhydrazon bildet fast weisse Nadeln vom Schmp. 122° .

0.1121 g Subst.: 8 ccm N (13° , 752 mm).

$C_{23}H_{24}N_2$. Ber. N 8.5. Gef. N 8.3.

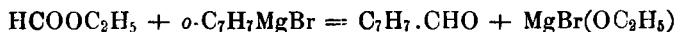
Alle Versuche, das Ditolylaceton gemäss folgendem Schema:



in ein Trimethylantracen überzuführen, verliefen leider ergebnisslos, trotz Anwendung verschiedener Condensationsmittel und Temperaturen.

Di-*o*-tolylaceton, $(o\text{-C}_7\text{H}_7)_2\text{CH.CO.CH}_3$.

Die Versuche, ein Di-*o*-tolylpropylenglykol darzustellen, sind vorläufig nicht gelungen. Bei der Zersetzung der entsprechenden Magnesiumverbindung selbst durch Essigsäure und Eis wurde aus dem intermediär gebildeten Glykol sofort Wasser abgespalten und das Keton erhalten. Das resultirende Oel gab im Vacuum bei 30 mm Druck eine Reihe von Fractionen, in deren höchster (180—220°) sich das Keton befindet. Aus den mittleren lässt sich durch Bisulfit eine geringe Menge einer Substanz ausschütteln, die nach Analyse und Verhalten *o*-Tolylaldehyd zu sein scheint und ihre Entstehung wahrscheinlich einem Zerfall des Milchsäureesters (oder vielmehr seiner Magnesiumverbindung) in Acetaldehyd und Ameisensäureester verdankt, welch' letzterer dann entsprechend der Gleichung:



reagirt haben dürfte. Die erhaltene Verbindung färbte fuchsin-schweifliche Säure intensiv roth und gab folgendes, auf *o*-Tolylaldehyd stimmende Analysenresultat:

0.1320 g Subst.: 0.3860 g CO₂, 0.0864 g H₂O.

C₈H₈O. Ber. C 80.0, H 6.6.

Gef. » 79.7, » 7.2.

Der Siedepunkt konnte wegen der zu geringen Menge nicht bestimmt werden.

Die Fraction 180—220° lieferte das *o*-Ditolylaceton, das nach wiederholter Destillation den Sdp. 198° bei 12 mm Druck zeigt. Es ist ein dickes Oel, das keine Bisulfitverbindung zu geben scheint und nur schwachen Geruch besitzt.

0.1428 g Subst.: 0.4466 g CO₂, 0.1044 g H₂O.

C₁₇H₁₈O. Ber. C 85.7, H 7.6.

Gef. » 85.3, » 7.9.

Das Oxim bildet feine, weisse Nadeln vom Schmp. 171°; das Semicarbazon ein feines, weisses Pulver, das, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 152° schmilzt.

Die Arbeit wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt; insbesondere soll die Einwirkung der aliphatischen Magnesiumverbindungen auf Milchsäureester untersucht werden.

Rostock, im Juni 1906.

365. August Klages: Ueber die Reduction partiell hydrirter Benzole.

(Eingegangen am 18. Juni 1906.)

Seit etwa zwei Jahren bin ich mit mehreren Schülern damit beschäftigt, umfassendes experimentelles Material über die Reduction von Dihydro- und Tetrahydro-Benzolen zu sammeln¹⁾. Es lag mir daran, festzustellen, ob die bei der Reduction von Aethylendoppelbindungen in der Gruppe der Styrole und Styrolene gemachten²⁾ Erfahrungen für die Reduktionsfähigkeit von Doppelbindungen cyclischer Systeme Gültigkeit besitzen.

Die Untersuchungen haben mancherlei interessante Thatsachen ergeben, über die ich später im Zusammenhang berichten werde. Wenn ich mich entschliesse, schon jetzt einen bestimmten Theil dieser Arbeiten zu publiciren, so geschieht das, um mir dadurch auf einige Zeit die Durchforschung des Gebietes zu sichern. H. Rupe und Liechtenhan³⁾ berichten nämlich in einer vorläufigen Mittheilung im Heft 5 dieser Berichte über die Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Carvon und berühren damit einen Gegenstand, der von mir seit zwei Semestern mit Hrn. Stud. Sommer bearbeitet wird.

A. Klages und Fritz Sommer: Ueber $\Delta^{2.6.8(9)}$ -Menthatriëne und ihre Umwandlung in *p*-Cymole.

Rupe und Liechtenhan liessen Jodmethylmagnesium auf Carvon einwirken, zersetzten in der üblichen Weise mit verdünnter Schwefelsäure und erhielten schliesslich nach Behandeln des jodhaltigen Rohproductes mit alkoholischem Kali nach wiederholtem Durchfractioniren einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$, für den sie wegen

¹⁾ J. Lambert, Dissert., Heidelberg 1905.

²⁾ Diese Berichte 37, 1721, 2302 [1904].

³⁾ Diese Berichte 39, 1119 [1906].