

retischen Wert (der in der Mitte liegt) abweichen und daß die Elementaranalyse der gleichen Substanz für Kohlenstoff und Wasserstoff auf 0.01 % mit der Theorie übereinstimmt.

Noch bezeichnender ist vielleicht das folgende Beispiel: Er schreibt¹⁾: »Auch Grün und Theimer haben das Dilaurochlorhydrin dargestellt. Ihre Behauptung, »daß außer Dilaurin keine Nebenprodukte entstehen«, ist nicht richtig. Auch Monolauro-chlorhydrin wird gebildet. Ich begnüge mich, dieser Angabe einfach den betreffenden Passus aus der Mitteilung von Theimer und mir gegenüber zu stellen²⁾:

Man erhält so 50 % Ausbeute und außer wenig Dilaurin keine Nebenprodukte, während nach den sonst eingehaltenen Bedingungen fast untrennbare Gemische von **Monolauro-** und **Dilauro-chlorhydrin** in Mengen von 60 — 70 % der angewandten Laurinsäure entstehen«.

Schließlich muß ich Hrn. Eldik Thiemes Behauptung, daß ich die Methode von Guth verurteile und diesbezüglich mit ihm »völlig einig« sei, entschieden zurückweisen.

Ich habe zwar die Mängel der Methoden von Krafft und Guth früher als er bemerkt und sie gelegentlich — wie es die Pflicht eines jeden Beobachters ist — erwähnt. Damit habe ich mir aber kein Richteramt angemäßt, und hätte mich — auch wenn ich die Methoden für weniger brauchbar hielte, als sie es in der Tat sind —, nicht für befugt gehalten, sie nach dem Vorgange des Hrn. Eldik Thieme zu »verurteilen« und zu »verwerfen«.

Außig a. E. Wissenschaftliches Laboratorium der Firma Georg Schicht A. G.

282. Hermann Leuchs, Johannes Wutke und Erich Gieseler: Über vier verschiedene Anhydride der Dibenzyl-essigsäure; über die katalytische Wirkung der Metaphosphorsäure auf aromatische Säurechloride.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. Juni 1913.)

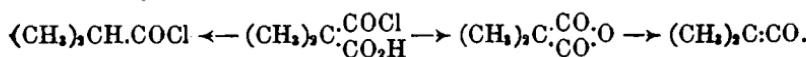
Vor längerer Zeit wurde der Versuch unternommen, die Dibenzyl-malonsäure mit Hilfe von Thionylchlorid in das entsprechende Säurechlorid zu verwandeln, das für synthetische Zwecke³⁾ benötigt wurde. Es zeigte sich jedoch, daß dabei fast ausschließlich das Dibenzyl-essigsäurechlorid erhalten wird, während das Derivat der Malonsäure nur in sehr geringer Menge entsteht. Nach einer seitdem erschienenen Arbeit von H. Staudinger und E. Ott⁴⁾

¹⁾ loc. cit. S. 294. ²⁾ B. 40, 1798 [1907].

³⁾ Vergl. B. 45, 182 [1912].

⁴⁾ B. 41, 2208 [1908].

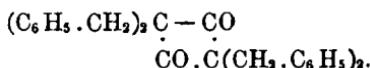
wirkt Thionylchlorid in Äther auf Malonsäure und ihre Derivate derart ein, daß sich zuerst die Halbchloride der allgemeinen Formel $R_2C₂COCl$ bilden. Diese können dann nach zwei Richtungen zerfallen; erstens durch Abspaltung von Kohlendioxyd zum einfachen oder substituierten Essigsäurechlorid; zweitens durch Austritt von Chlorwasserstoff zum inneren Anhydrid einer Malonsäure, das weiter durch Kohlendioxyd-Verlust in ein Keten übergeht, ein Fall, der bei der Dimethylmalonsäure beobachtet worden ist:



Das Keten könnte dann, soweit es sich gleichzeitig mit dem Anhydrid bildet, mit noch vorhandenem Chlorwasserstoff wieder unter Bildung des Essigsäurechlorids reagieren.

In unserem Fall scheint der Vorgang hauptsächlich in der ersten Weise, unter unmittelbarer Abspaltung von Kohlendioxyd zu verlaufen. Aber wir haben doch eine Andeutung gefunden, daß auch die zweite Reaktionsfolge sich abspielt, wenns schon in geringem Betrage, zu etwa 10%.

Neben dem Säurechlorid wurde nämlich ein chlorfreier Körper der Zusammensetzung $(C_6H_5.CH_2)_2C:CO$ erhalten, dessen Molekulargröße nach dem Ergebnis der Bestimmung jedoch zu verdoppeln ist. Er erscheint demnach als das normale Polymerisationsprodukt aus zwei Molekülen Dibenzylketen, das sich durch Zerfall des zwischen-durch entstandenen Dibenzyl-malonsäure-anhydrids gebildet haben muß. Er wäre als Tetrabenzyl-cyclobutan-dion-1.3 zu bezeichnen:



Ähnliche Derivate, wie das Tetramethyl-cyclobutan-dion-1.3¹⁾ oder der 2.4-Diäthyl-cyclobutan-dion-2.4-carbonsäureester²⁾ sind als Umwandlungsprodukte der entsprechenden Ketene bekannt.

Die Formel der Substanz wird ferner durch ihr Verhalten gegen alkoholische Natronlauge bewiesen. Sie gibt damit als 1.3-Diketon unter Aufspaltung des Ringes zunächst das nicht faßbare Salz der Tetrabenzyl-acetessigsäure, $(C_6H_5.CH_2)_2CH.CO.C(CH_2.C_6H_5)_2.CO_2H$, das sofort und ausschließlich die Ketonspaltung erleidet und neben Soda das *symm.*-Tetrabenzyl-aceton, $(C_6H_5.CH_2)_2CH.CO.CH(CH_2.C_6H_5)_2$, liefert²⁾.

¹⁾ B. 39, 969 [1906].

²⁾ B. 42, 4908 [1909].

³⁾ Vergl. B. 44, 521 [1911].

Die Hypothese über die Entstehung des vorliegenden Cyclobutan-Abkömmlings scheint weiter dadurch gestützt, daß er weder aus dem fertigen Dibenzyl-essigsäurechlorid noch aus der Dibenzyl-essigsäure mit Thionylchlorid zu gewinnen ist.

Am sichersten wäre die Frage durch die Darstellung des Dibenzylketens zu entscheiden, die übrigens auch wegen des Verhaltens des Phenyls zur Ketengruppe Interesse bieten würde. Allein schon bei der Gewinnung des α -Chlor-dibenzyl-essigsäurechlorids dürfte die Einführung der Chlors in α -Stellung ähnliche Schwierigkeiten machen, wie bei der Hydrozimtsäure, als deren α -Benzyl-Derivat die Dibenzyl-essigsäure angesehen werden kann. Man wird also wohl den Weg über das Dibenzylketon und die Dibenzylglykolsäure einschlagen müssen.

Um das vermutete erste Zwischenprodukt der Reaktion mit Thionylchlorid, das Halbchlorid der Dibenzyl-malonsäure zu fassen, untersuchten wir die Einwirkung der berechneten Menge Thionylchlorid auf die Säure in ätherischer Lösung.

Es zeigte sich jedoch, daß so die Umsetzung nicht kräftig genug ist, so daß ein Teil der Säure überhaupt nicht chloriert wird, und mit entstandenem Säurechlorid schließlich unter Bildung des gewöhnlichen Anhydrids der Dibenzyl-essigsäure ($(C_6H_5CH_2)_2CH.CO)_2O$) reagiert, wobei jedenfalls vor der Anhydridbildung Kohlendioxyd abgegeben wird.

Vom Cyclobutanderivat entstehen nur sehr geringe Mengen, so daß die Ausführung in dieser Weise keine bessere Darstellung dieses Stoffes ist.

Man hätte daran denken können, daß vielleicht das Dibenzyl-essigsäurechlorid bei hoher Temperatur unter Salzsäureabspaltung aus 2 Molekülen in den Cyclobutan-Körper übergehen würde, entweder unmittelbar, oder mit dem Dibenzylketen als Zwischenstufe; ähnlich wie das Diphenyl-acetylchlorid¹).

Dies war jedoch nicht der Fall; zwar verlor das Chlorid auf 250° erhitzt allmählich Salzsäure; aber dabei entstand in einer Ausbeute bis $\frac{2}{3}$ der berechneten ein weiterer fester Körper von der Zusammensetzung eines Anhydrids der Dibenzyl-essigsäure (1 Mol. Säure — 1 Mol. H_2O), der nach dem Schmelzpunkt (145°) und den übrigen Eigenschaften durchaus von dem Polymerisationsprodukt des Dibenzylketens verschieden war, jedoch die gleiche Molekulargröße besaß.

Die Aufklärung seiner Konstitution gelang erst, als wir eine weitere Beobachtung gemacht hatten.

Bei manchen Versuchen, bei denen wir mit Hilfe von Phosphortetrachlorid bereitetes Säurechlorid zur Abspaltung von Salzsäure

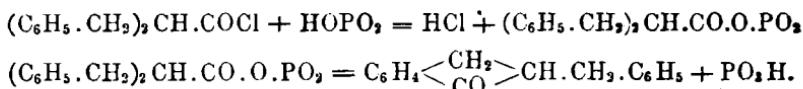
¹) B. 44, 1621 [1911].

erhitzten, wurde das feste Produkt überhaupt nicht oder nur in sehr geringer Menge erhalten. Die Ursache dieser Erscheinung ist die folgende: Wurde nicht mit einem deutlichen Überschuß von Phosphorpentachlorid gearbeitet, so wurde zwar auch Chlorierung erzielt, aber die dabei aus dem Phosphoroxychlorid entstehende Metaphosphorsäure beeinflußte bei Steigerung der Temperatur zum Zweck der Salzsäureabspaltung (oder der Destillation im Vakuum) diese katalytisch so, daß sie bei weit niedrigerer Temperatur und in anderer Weise erfolgte. Es entstand dabei nun nicht oder fast nicht mehr das Anhydrid vom Schmp. 145°, sondern ein öliges Anhydrid, das in Löslichkeit und dem Siedepunkt dem Chlorid sehr ähnlich ist und deshalb anfangs nicht als wesentlicher Bestandteil des in der angegebenen Weise bereiteten und destillierten vermeintlich reinen Säurechlorids erkannt worden war.

Dieser katalytische Einfluß der Metaphosphorsäure (oder einer andren Phosphorverbindung, die sich aus dem Oxychlorid vielleicht durch Umsetzung mit dem Carboxyl bildet), wurde noch in einem zweiten Fall beobachtet, der zeitlich dem ersten vorausging. Bei dem Versuch, auf Dibenzyl-malonsäure ein Molekül Phosphorpentachlorid in der Kälte einwirken zu lassen, um so das Halbchlorid zu bekommen, erhielten wir Dibenzyl-malonylchlorid, so daß trotz der niedrigen Temperatur auch das Phosphoroxychlorid reagiert haben mußte. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches im Vakuum erfolgte nun schon bei ziemlich niedriger Temperatur (130°) eine äußerst heftige Salzsäureabspaltung, und es wurde das normale Reaktionsprodukt, das Bis- α -hydrindon- β , β -spiran in einer Menge (34% d. Th.) gebildet, die die bei der katalytischen Zersetzung mit Aluminiumchlorid¹⁾ erzielte noch etwas übertraf.

Die experimentellen Angaben darüber werden mit andren Versuchen über das Spiran demnächst veröffentlicht werden.

Die Wirkung der Metaphosphorsäure stellt man sich am besten so vor, daß sie zunächst zur Entstehung gemischter Anhydride Anlaß gibt, die weiter in das Anhydrid der organischen Säure und Metaphosphorsäure zerfallen, worauf diese mit neuen Mengen Säurechlorid reagieren kann, z. B.:



¹⁾ B. 45, 191 [1912].

Vielleicht gelingt es, derartige Zwischenprodukte¹⁾ zu isolieren, für deren Entstehung bei der Dibenzylmalonsäure Andeutungen gefunden worden sind.

Die außerordentlich starke Wirkung der Metaphosphorsäure läßt es ratsam erscheinen, bei der Darstellung derartiger Säurechloride stets einen Überschuß von Phosphorpentachlorid zu verwenden und alle Umstände zu vermeiden, auch bei der Wahl des Lösungsmittels, die während der Reaktion oder nachher eine Teilnahme des Phosphorychlorids an der Umsetzung veranlassen können.

Was die Konstitution der beiden aus Dibenzylacetylchlorid in der Hitze erhaltenen Anhydride angebt, so ist der ölige Stoff, dem nach seinem Siedepunkt das einfache Molekulargewicht zukommt, das richtige β -Benzyl- α -hydrindon, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Er ist nach seinen Eigenschaften ein Analogon der gleichfalls flüssigen und destillierbaren Methyl-, Äthyl-, Phenyl- α -hydrindone. Er liefert ferner wie diese leicht ein Phenylhydrazon. Durch Alkali wird er nicht zur Dibenzylessigsäure aufgespalten. Mit Phosphorpentachlorid entsteht eine sauerstofffreie Substanz, deren Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{16}H_{13}Cl$ ergab. Sie bildet sich wohl durch Zerfall eines zwischendurch entstandenen Ketochlorids,



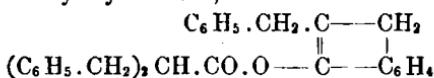
und ist als α -Chlor- β -benzyl-inden zu bezeichnen. Bei der Oxydation gibt sie Phthalsäure, Benzaldehyd und Benzoesäure.

Die Substanz lagert leicht 1 Mol. Brom an, das Dibromid entwickelt jedoch schon beim Schmelzen (97°) Bromdämpfe. Das Dibromid wird durch wasserhaltige Mittel und Wasserdampf in das β -Brom- β -benzyl- α -hydrindon verwandelt, das auch aus dem Keton mit Brom dargestellt werden konnte.

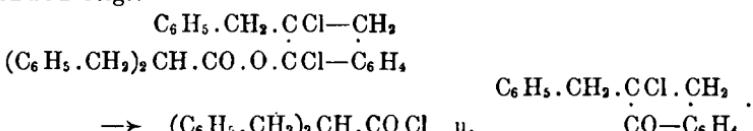
Das feste Anhydrid, $(C_{16}H_{14}O)_2$, vom Schmp. 145° zeigte bei der Oxydation ein ähnliches Verhalten, da es die gleichen Produkte lieferte. Seine Konstitution geht aus zwei Spaltungen hervor: Am besten aus der mit etwas mehr als einem Molekül alkoholischer Alkalilauge ausgeführten, die 50% Dibenzyl-essigsäure und 50% β -Benzyl-hydridon lieferte, das am Siedepunkt und der Phenylhydrazon-Bildung erkannt wurde. Danach ist der Körper das

¹⁾ Ähnliche Anhydride organischer Säuren mit Borsäure sind von A. Pictet und A. Geleznoff dargestellt worden (B. 36, 2219 [1903]). Sie sollen an geeigneten Beispielen auf die vorliegende Reaktion hin untersucht werden.

O-Dibenzyl-acetyl-Derivat des α -Oxy- β -benzyl-indens, der Enolform des β -Benzyl-hydrindons,

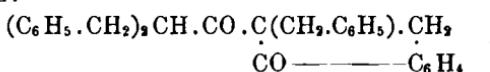


Die Spaltung mit Phosphorpentachlorid scheint in einer Anlagerung von Cl_2 an die Doppelbindung zu bestehen, der ein Zerfall in Dibenzyl-essigsäurechlorid und β -Chlor- β -benzyl- α -hydrindon folgt:



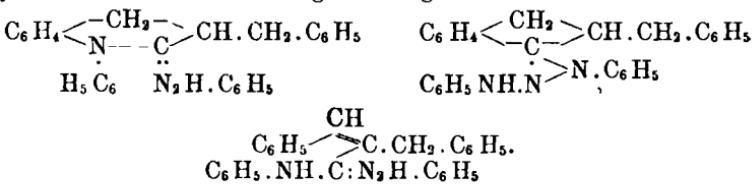
Beide Spaltprodukte wurden in annähernd der erwarteten Menge erhalten. Die Konstitution des letzteren wurde noch durch die unter bestimmten Bedingungen recht glatt erfolgende Darstellung aus β -Benzyl-hydrindon mit Chlor sichergestellt.

Daß der Eintritt des Dibenzyl-acetyl-Restes nicht in β -Stellung des Benzyl-hydrindons erfolgt ist, geht aus dem passiven Verhalten des Körpers (145°) gegen Phenylhydrazin hervor, während die Spaltungsreaktionen wohl auch mit dieser Formel eines Diketons zu vereinbaren wären:



Es ist oben erwähnt worden, daß das β -Benzyl-hydrindon ein Phenylhydrazon gibt. Seine Bildung erfolgt bei 100° . Als wir nun aber zu seiner Darstellung höher (auf 130°) erhitzten, zeigte es sich, daß an seine Stelle ein anderer Körper trat, der schön krystallisierte und einen viel höheren Schmelzpunkt besaß. Aus 2 g Keton erhielten wir 2.3 g davon.

Die Analyse ergab seine Formel zu $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_3$, und auch das ermittelte Molekulargewicht entsprach dieser Zusammensetzung. Sie unterscheidet sich von der des Phenylhydrazons durch einen Mehrgehalt von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}$, so daß das Phenylhydrazin als zweites Spaltstück NH_3 geliefert haben mußte, dessen Auftreten tatsächlich beobachtet werden konnte. Für den Eintritt des Restes $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}$ in das Phenylhydrazon bieten sich nur folgende Möglichkeiten:



Wir hoffen, durch Übertragung der Reaktion auf andre Hydrindone zu einer Entscheidung zwischen diesen Formeln zu kommen.

Dibenzyl-malonsäure und Thionylchlorid.

20 g Säure wurden mit 30 ccm Thionylchlorid auf dem Wasserbad gekocht, bis nach 10 Minuten die Gasentwicklung beendet und die Substanz gelöst war. Nach Entfernung des nicht verbrauchten Chlorids (20 ccm) im Vakuum ging das Reaktionsprodukt unter 19 mm bei 207—208° (korrig.), unter 15 mm bei 203—204° (korrig.) als dicke, gelbliche Flüssigkeit über. Dieser Siedepunkt ist beträchtlich niedriger als der des Dibenzylmalonylchlorids¹⁾: 216—218° (unkorrig.) unter 17 mm Druck. In der Tat handelt es sich um das Chlorid der Dibenzyl-essigsäure. Die Ausbeute betrug 16 g oder 88 % der Theorie; das Produkt war jedoch nicht einheitlich.

Der bei der Destillation im Kolben verbliebene Anteil wurde zur Entfernung anhaftenden Chlorids mit Petroläther gewaschen. Dieser nahm hauptsächlich Dibenzyl-malonylchlorid und wenig Dibenzyl-acetylchlorid auf, wie aus den Schmelzpunkten der bei der Amidierung erhaltenen Produkte hervorging; daneben etwa 0.1 g einer Substanz vom Schmp. 144°. Er hinterließ 0.6—1.0 g eines bei 250° schmelzenden Stoffes, von dem weitere Mengen (0.4—0.6 g) durch zwei- bis dreimalige Destillation des Säurechlorids (16 g) im Vakuum isoliert werden konnten, wobei auch etwas Produkt 144° neu entstand. Von dem nun in Petroläther klar löslichen Chlorid wurden zur Prüfung auf Einheitlichkeit 5 g in ätherischer Lösung mit trocknem Ammoniak behandelt. Die Menge des sofort ausgefallenen krystallinischen Gemisches von Amid und Salmiak und die durch Aufnehmen des Ätherrückstandes in Petroläther erhaltene war 5.4 g (ber. 5.7 g). Im Petroläther waren höchstens 0.2 g eines gelblichen Öles enthalten, das nach seinen Eigenschaften das später beschriebene β -Benzyl-hydridon war. Das krystallinische Ge- menge hinterließ beim Auswaschen mit Wasser 4.0 g Amid (ber. 4.6 g), das umkrystallisiert unscharf gegen 129°, den Schmelzpunkt des Dibenzyl-acetamids, sich verflüssigte. Die Verureinigung, die dies bewirkte, war Dibenzyl-malonsäureamid. Denn das Chlorid enthielt noch 5—10 % Dibenzylmalonylchlorid. Dieses konnte dadurch nachgewiesen werden, daß das Acetylchlorid durch Erhitzen auf 250° in der später angegebenen Weise umgewandelt wurde, während das Derivat der Malonsäure dabei unverändert bleibt.

Tetrabenzyl-cyclobutan-dion-1.3.

(Anhydrid der Dibenzyl-essigsäure, $(C_{16}H_{14}O_2)_2$).

Durch Umkrystallisieren des bei 250° schmelzenden Produkts aus viel heißem Eisessig oder besser aus 20 Raumteilen kochenden Benzols

¹⁾ B. 45, 195 [1912].

wurde es in farblosen, leichten Nadeln erhalten, die frei von Chlor waren.

$C_{23}H_{28}O_2$. Ber. C 86.50, H 6.30.
Gef. » 86.50, » 6.46.

Die Substanz schmilzt bei 249—251°. Sie sublimiert unter 18 min schon bei einer Badtemperatur von 220—230° merklich in feinen Nadeln; der eigentliche Siedepunkt scheint gegen 260° zu liegen.

Die Substanz ist in Wasser ganz, in Petroläther beinahe unlöslich; sehr schwer löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol und Äther, etwas mehr in Toluol, Benzol, ziemlich in Chloroform.

Für die Bestimmung des Molekulargewichts diente eine Lösung von 0.079 g Sbst. in 17.0 g Benzol, die eine Erniedrigung um 0.060° zeigte.

$(C_{16}H_{14}O)_2$. Mol.-Gew. Ber. 444. Gef. 374.

Sicherer geht die Molekulargröße aus der folgenden chemischen Umwandlung hervor.

synm.-Tetrabenzyl-aceton, $(C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)_2$.

0.4 g Sbst. wurden mit 400 ccm Alkohol aufgekocht, die nur einen Teil lösten. Auf Zusatz von 3 ccm *n*-Natronlauge (3 Äqu.) wurde die Flüssigkeit klar. Man dampfte den Alkohol auf dem Wasserbad völlig ab und nahm den festen Rückstand in Wasser und Chloroform auf. Die alkalische Lösung wurde nach dem Ansäuern gleichfalls mit Chloroform ausgeschüttelt, das jedoch überhaupt keinen sauren Bestandteil aufnahm.

Der erste Auszug lieferte nach dem Verdampfen 0.35 g einer neutralen Substanz; sie wurde aus 20 Raumteilen heißem Alkohol umkristallisiert. Man erhielt schöne Prismen vom Schmp. 124.5—125.5°.

0.0781 g Sbst. (über H_2SO_4 getr.): 0.2541 g CO_2 , 0.0502 g H_2O . — 0.2063 g Sbst. gaben in 8.8 g Benzol eine Depression von 0.315°.

$C_{31}H_{30}O$. Ber. C 89.00, H 7.14, Mol.-Gew. 418.
Gef. » 88.73, » 7.14, » 372.

Das Keton ist in Chloroform leicht löslich, in Aceton und Benzol ziemlich leicht, in Äther und Petroläther ziemlich löslich, in Alkohol schwer, in Wasser und Alkali nicht löslich.

[Dibenzyl-essigsäure]-anhydrid, $C_{15}H_{15}\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot C_{15}H_{15}$.

5.70 g Dibenzyl-malonsäure ($\frac{2}{100}$ Mol.) wurden in 57 ccm trockenem Äther 2 Stdn. mit 2.7 g Thionylchlorid gekocht (2.4 g gleich $\frac{2}{100}$ Mol.). Dann dampfte man den Äther auf dem Wasserbade ab und erhitzte den Rückstand im Vakuum. Bei 100—110° war Gasentwicklung zu bemerken, bei einer Badtemperatur von 300—320° unter 15 mm Druck destillierte das Produkt (Sdp. 278—280°, korr.), das, mit Petroläther angerieben, sofort erstarnte. Die Aus-

beute war 4 g (ber. 4.6 g); sie verminderte sich, wenn man Thionylchlorid länger einwirken ließ.

Das Anhydrid wurde zur Reinigung in kaltem Äther gelöst. Es blieben weniger als 0.05 g des Tetrabenzyl-cyclobutan-dions zurück. Man filtrierte, dampfte ein und krystallisierte aus heißem Ligroin um.

$C_{22}H_{30}O_3$ (462). Ber. C 83.12, H 6.49.

Gef. » 83.26, 82.92, » 7.41, 6.47.

Das Anhydrid schmilzt bei 75—76°. Es bildet schöne Prismen, die in Soda und kalten Laugen nicht löslich sind. Von organischen Mitteln nehmen es die meisten leicht auf, schwer löslich ist es in kaltem Alkohol¹⁾, Eisessig und Petroläther.

In ätherischer Lösung mit trocknem Ammoniak behandelt, lieferte es gleiche Moleküle [Dibenzyl-essigsäure]-amid (Schmp. 129°) und Ammonium-dibenzylacetat.

Das Anhydrid entsteht auch aus Dibenzyl-essigsäure mit geringen Mengen Thionylchlorid.

Dibenzyl-acetylchlorid.

30 g destillierte Dibenzyl-essigsäure lösten sich mit 30 ccm Thionylchlorid übergossen sofort auf. Man kochte eine halbe Stunde auf dem Wasserbad und destillierte dann das unveränderte Thionylchlorid (15 ccm) im Vakuum ab. Bei der Destillation im Vakuum war gegen 200° Gasentwicklung zu beobachten. Das Chlorid ging unter 15 mm bei 203—204° (korrig.) über. Die Ausbeute war 27.4 g. Der Kolbenrückstand wurde in heißem Ligroin aufgenommen, woraus sich in der Kälte 1.8 g des später beschriebenen Produkts vom Schmp. 145° ausschieden. In Lösung blieben etwa 0.5 g des Anhydrids der Dibenzyl-essigsäure vom Schmp. 76°. (Mischprobe, Krystallform, Reaktion mit Ammoniak.) Das Tetrabenzyl-cyclobutan-dion wurde nicht beobachtet, insbesondere war das destillierte Chlorid in Petroläther klar löslich. Jedoch enthielt es 2 % des ölichen β -Benzylhydridons, das nach der Behandlung des Chlorids mit Ammoniak als allein in Petroläther löslicher Bestandteil zurückblieb.

Zur Gewinnung eines analysenreinen Präparats wurde das Chlorid im hohen Vakuum unter 0.25 mm fraktioniert: Badtemperatur 170—180°, Siedepunkt um 150°.

0.2323 g Sbst.: 0.1275 g AgCl. — 0.1671 g Sbst.: 0.0919 g AgCl.

$C_{16}H_{15}OCl$ (258.5). Ber. Cl 13.73. Gef. Cl 13.58, 13.61.

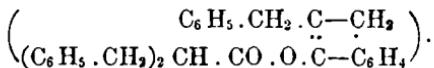
Das Chlorid stellt ein ziemlich dickflüssiges, kaum gefärbtes Öl dar, das sich mit allen organischen Mitteln mischt. Wir haben es nie

¹⁾ Es kann daraus ebenso wie das Diphenylessigsäure-anhydrid umkristallisiert werden. (Vergl. H. Staudinger, B. 38, 1738 [1905].)

in fester Form bekommen. Die Angabe von W. Schneidewind¹⁾, der das Chlorid als hellgelbe Krystallmasse beschreibt, dürfte deshalb unzutreffend sein, zumal Schneidewind keine Analyse seines Produkts ausgeführt hat.

O-[Dibenzyl-acetyl]- α -oxy- β -benzyl-inden.

(Anhydrid der Dibenzyl-essigsäure, $(C_{16}H_{14}O)_2$.)



Das erwähnte Produkt vom Schmp. 145° entsteht durch Salzsäureabspaltung aus dem Dibenzyl-acetylchlorid. Es lässt sich in größerer Menge nach folgender Vorschrift gewinnen:

20 g Chlorid wurden im schwachen Vakuum 1 Std. auf $245-255^\circ$ erhitzt, wobei Chlorwasserstoffentwicklung zu bemerken war. Dann destillierte man bei der gleichen Badtemperatur, aber möglichst niedrigem Druck ab. Menge des Destillats 4 g.

Den Rückstand spülte man mit Chloroform aus dem Kolben, verdampfte und versetzte mit Petroläther. Das so abgeschiedene krystallisierte Reaktionsprodukt schmolz gegen 145° . Die Ausbeute war 8-9 g.

Das Destillat und das Petroläther-Filtrat enthielt noch etwa 4 g unverändertes Chlorid, wie die Einwirkung von Ammoniak zeigte; daneben waren 4 g dunkle, harzige, nicht destillierbare Produkte entstanden. Die Ausbeute, auf verbrauchtes Chlorid berechnet, war $\frac{2}{3}$ der Theorie.

Für die Analyse wurden die Krystalle zweimal aus je vier Teilen heißem Benzol umkrystallisiert. Man erhielt glänzende, farblose, vier- oder sechseitige Blättchen vom Schmp. $144-145^\circ$.

$C_{32}H_{28}O_2$. Ber. C 86.50, H 6.30.

Gef. » 86.61, 85.75, 86.45, » 6.16, 6.40, 6.33.

Die Substanz ist nicht löslich in Wasser, schwer in Petroläther und kaltem Alkohol (in der Hitze etwa 1:100), ziemlich leicht in Aceton, Essigester, Eisessig, Benzol, sehr leicht in Chloroform. Bei der Destillation im Vakuum zersetzt sie sich fast völlig. 30 % werden als Dibenzyl-essigsäure isoliert.

Zur Bestimmung des Molekulargewichts diente die Lösung in Benzol.

0.0761 g Sbst. und 0.244 g Sbst. gaben in 8.8 g Benzol eine Erniedrigung von 0.112° und 0.350° .

$C_{32}H_{28}O_2$. Mol.-Gew. Ber. 444. Gef. 386, 396.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

1 g Substanz wurde in 5 ccm Phenylhydrazin bei 100° gelöst und nach Zugabe von 0.2 g geschmolzenem Natriumacetat 2 Stdn. im lose verschlossenen Rohr im Wasserbad erwärmt. Wasserabspaltung war nicht zu bemerken.

1) B. 21, 1328 [1888].

Die Reaktionsmasse gab mit Äther verdünnt Krystalle: Menge des Niederschlages 0.8 g. Nach dem Ausschütteln des Äthers mit verdünnter Schwefelsäure wurden noch 0.35 g gewonnen. Der Niederschlag lieferte, mit Wasser gewaschen, 0.95 g unverändertes Ausgangsmaterial.

Oxydation.

Die Behandlung von 1 g Substanz in 30 ccm kochendem Aceton mit $1\frac{1}{2}$ g Kaliumpermanganat gab als Oxydationsprodukte Phthalsäure, Benzaldehyd und Benzoesäure.

Verseifung des Esters $C_{32}H_{28}O_2$.

4 g reiner Ester wurden in 500 ccm kochendem, gewöhnlichem Alkohol gelöst. Dazu gab man 1.3 ccm 7.5-n. Kalilauge (1.1 Äq.) und dampfte die gelblich gewordene Lösung in $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbad zur Trockne, wobei sich von dem schwer löslichen Ausgangsmaterial nichts mehr abschied. Den Rückstand nahm man in Wasser und Chloroform auf. Die wäßrige, alkalische Schicht gab beim Übersäuern einen zuerst ölichen, bald fest werdenden Niederschlag (2 g), der, aus heißem Ligroin umgelöst, Krystallform und Schmelzpunkt der Dibenzyl-essigsäure zeigte (Mischprobe).

Das Chloroform enthielt ein gelbliches Öl, das bei der Destillation unter 18 mm bei 213—214° überging: Menge 1.9 g. Es war in Petroläther schwer löslich und gab mit Phenylhydrazin und Natriumacetat, in der später angegebenen Weise behandelt, unter Wasserabspaltung das Phenylhydrazon des β -Benzyl-hydrindons. Dadurch wird das Vorliegen dieses Körpers, dessen Eigenschaften das Öl zeigte, bestätigt.

Spaltung des Esters durch Phosphorpentachlorid.

3 g Ester wurden in 3 ccm Chloroform suspendiert und mit 1.7 g Phosphorpentachlorid (ber. 1.41 g) zusammengebracht. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad verschwand der Niederschlag in 10 Minuten, worauf man im Vakuum die Phosphorchloride verdampfte, zuletzt bei einer Badtemperatur von 160°. Das bleibende gelbliche Öl nahm man in Petroläther auf, aus dem bald 1.4 g eines gegen 70° schmelzenden Stoffes sich abschieden.

Das im Petroläther enthaltene Produkt wurde im Vakuum destilliert. Es gingen 1.5 g als gelbes Öl über, das den Siedepunkt und die sonstigen Eigenschaften des Dibenzyl-acetylchlorids zeigte. In Übereinstimmung damit lieferte es mit Ammoniak Salmiak und das Amid der Dibenzyl-essigsäure.

β-Chlor-β-benzyl-hydridon.

Das feste Spaltprodukt wurde zur Analyse aus heißem Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert und in farblosen, länglichen Blättchen von schönem Glanz erhalten, die bei 74—75° schmolzen.

0.1996 g Sbst.: 0.5483 g CO₂, 0.0893 g H₂O. — 0.1753 g Sbst.: 0.0981 g AgCl.

C₁₆H₁₃OCl (256.5). Ber. C 74.85, H 5.07, Cl 13.84.

Gef. » 74.92, » 5.02, » 13.84.

Bestimmung des Molekulargewichts:

0.631 g Sbst. erniedrigten den Gefrierpunkt von 8.8 g Benzol um 1.34°.

C₁₆H₁₃OCl. Mol.-Gew. Ber. 256.5. Gef. 268.

Die Substanz ist in organischen Mitteln leicht löslich, schwer nur in Petroläther und Ligroin. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt sie eine gelbe Lösung, mit alkoholischen Laugen eine blaugrüne.

Darstellung von C₁₆H₁₃OCl aus *β*-Benzyl-hydridon.

5 g des Ketons wurden in 15 ccm trockenem Chloroform 1½ Stunden lang in hellem Tageslicht mit trockenem Chlor behandelt. Dann verdampfte man auf dem Wasserbad und brachte den Rückstand durch Impfen und Anreiben mit Petroläther zur Krystallisation. Ausbeute 4.7 g oder 80 % der berechneten. Die gerinigte Substanz schmolz wie der oben beschriebene Körper C₁₆H₁₃OCl bei 75° (Mischprobe).

Darstellung des Dibenzyl-acetylchlorids mit Hilfe von Phosphorpentachlorid.

Bei einem Versuch wurden aus 54 g Dibenzyl-essigsäure und 50 g Pentachlorid (ber. 47 g) 51—52 g des Säurechlorids (ber. 56.3 g) erhalten; daneben 1.6 g des bei 145° schmelzenden Esters, jedoch nicht das Tetrabenzyl-cyclobutandion vom Schmp. 250°.

Anders war aber das Ergebnis bei Versuchen, wo nicht genügend Pentachlorid vorhanden war. Dann erhielt man bei der Fraktionierung im Vakuum eine lebhafte Gasentwicklung und ein höher als das Chlorid siedendes, chlorfreies Öl.

β-Benzyl-hydridon.

Zur Darstellung des erwähnten Öles wurden 21 g reine destillierte Dibenzyl-essigsäure mit 20 ccm Chloroform übergossen und mit 16.6 g Phosphorpentachlorid (ber. 18.4) ohne Kühlung versetzt. Nachdem dieses verschwunden war, dampfte man im Vakuum ab und erhielt den Rückstand ebenfalls im Vakuum 20 Minuten auf 200—250°. Dabei fand eine lebhafte Abspaltung von Chlorwasserstoff statt, nach deren Beendigung die neue Substanz unter 13 mm von 207—212° überdestillierte. Ihre Menge war 16.6 g (ber. 19.4). Der Rückstand im Kolben war ein in heißem Ligroin zumeist lösliches, daraus

nicht krystallisierendes Harz. Das Destillat wurde zur Reinigung in ätherisches Ammoniak (100 mm) eingetragen und der entstandene Niederschlag nach Zusatz des gleichen Volumen Petroläther abfiltriert. Menge: 3.2 g. Er war in Wasser leicht löslich und gab, mit Salpetersäure versetzt, eine Fällung von Dibenzyl-essigsäure, stellte also ihr Ammoniumsalz dar. Das Filtrat von der Säure gab nur 0.1 g Chlorsilber. Die Anwesenheit der ziemlich schwer flüchtigen Dibenzyl-essigsäure im Destillat ist wohl so zu erklären, daß übergegangenes Säurechlorid durch im späteren Verlauf der Reaktion abgespaltenes Wasser verseift worden ist.

Das im Äther-Petroläther gelöst gebliebene Öl wurde wieder destilliert. Unter 20 mm gingen 12.5 g bei $223\frac{1}{2}$ — $224\frac{1}{2}$ ° (korrig.) über. Die Substanz war frei von Chlor und Stickstoff, sie bildete eine gelbliche, dicke, fast geruchlose Flüssigkeit, die sich mit allen organischen Mitteln leicht mischte, ausgenommen Petroläther, von dem 10—15 Tle. nötig waren.

$C_{16}H_{14}O$ (222). Ber. C 86.50, H 6.30.
Gef. » 86.31, 86.34, » 6.55, 6.35.

β -Benzyl-hydridon und Natronlauge.

Eine Mischung von 1.2 g Keton mit 50 ccm gewöhnlichem Alkohol und 0.65 ccm 10-n. Natronlauge (1.2 Mol.) wurde in $\frac{3}{4}$ Stdn. auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Wasser und Petroläther aufgenommen. Dieser enthielt unverändertes Keton, während die alkalische Schicht bei Zusatz von Säure geringe Mengen eines ölichen Niederschlags ausschied, der jedoch nicht mit Dibenzyllessigsäure identifiziert werden konnte. Die vorläufige Angabe¹⁾ über die Spaltung des β -Benzyl-hydridons bezog sich auf den polymeren Ester vom Schmp. 145°, der damals als das einfache Keton angesehen wurde; sie ist nach vorstehendem Versuch unzutreffend.

β -Benzyl-hydridon und Phosphorpentachlorid: β -Benzyl- α -chlor-inden.

5 g Keton wurden mit 5 g Pentachlorid (ber. 4.7 g) zusammengebracht. Die einsetzende Salzsäureentwicklung führte man durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende. Durch Destillation im Vakuum entfernte man dann Phosphoroxy- und überschüssiges Penta-chlorid, worauf unter 12 mm von 210—220° ein gelbes Öl überging, das bald krystallinisch erstarrte. Menge: 3.7 g.

Nach zweimaligem Umlösen aus heißem, absolutem Alkohol schmolz der Stoff bei 64—65°. Der Siedepunkt unter 13 mm war bei 206° (korrig.). Für die Analyse wurde über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{16}H_{13}Cl$ (240.5). Ber. C 79.83, H 5.41, Cl 14.75.
Gef. » 79.11, 80.09, » 5.40, 5.31, » 14.57, 14.79.

¹⁾ B. 45, 192 [1912].

Die Substanz ist in Chloroform, Benzol, Aceton, Essigester sehr leicht löslich, leicht in Äther und Petroläther, ziemlich leicht in Eisessig; schwer in kaltem Alkohol, aus dem sie ebenso wie aus den drei letzten Mitteln in schönen, massiven, domatischen Prismen kry stallisiert. Ihre heiße, alkoholische Lösung gibt mit Silbernitrat keinen Niederschlag. Mit alkoholischer Kalilauge eine anfangs rotbraune, später smaragdgrüne Lösung. Mit Vitriolöl entwickelt sie bei 100° Chlorwasserstoff und gibt eine blutrote Flüssigkeit.

Die Oxydation der in Aceton gelösten Substanz mit Permanganat gab Benzoësäure, Benzaldehyd und Phthalsäure.

β-Benzyl-α-chlor-inden-α,β-dibromid.

4.8 g ($\frac{2}{100}$ Mol) des beschriebenen Stoffes wurden in 20 ccm Chloroform mit 3.5 g Brom (ber. 3.2) versetzt, das sofort ohne beträchtliche Bromwasserstoffentwicklung entfärbt wurde. Dann dunstete man bei 20° ein und rieb den farblosen, krystallisierten Rückstand mit Petroläther an. Die Ausbeute war 6.4 g (ber. 8 g). Für die Analyse löste man aus heißem Ligroin um, wobei massive, glasglänzende, sechseckige Tafeln erhalten wurden, die in Chloroform, Benzol, Essigester leicht, in Aceton, Äther schwer löslich sind.

$C_{16}H_{13}ClBr_2$ (400.5). Ber. Halogen-Ag 129.97.

Gef. " " 128.38, 130.36, 128.14.

Das Dibromid schmilzt nicht ganz scharf bei 97—98° unter Abgabe von Bromdampf. Aus wasserhaltigen Mitteln kann es nicht umkrystallisiert werden, da es als Ketohalogenid dadurch zum *β-Benzyl-β-brom-hydrindon* hydrolysiert wird.

β-Benzyl-β-brom-hydrindon.

Dieses entsteht in der oben angegebenen Weise, z. B. durch Umlösen des Dibromids aus Alkohol. Einfacher kann man es durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf das *β-Benzyl-hydrindon* in Chloroformlösung darstellen. Das Rohprodukt wurde aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge in farblosen, glänzenden, sechsseitigen Blättchen oder Prismen vom unveränderlichen Schmp. 80—81°.

$C_{16}H_{13}OBr$. Ber. Br 26.58, Mol.-Gew. 301.

Gef. " 26.88, " 287, 313 (in Benzol).

Die Substanz ist in Wasser nicht, in allen organischen Mitteln in der Hitze sehr leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine gelbe, mit alkoholischer Lauge eine blaugrüne Lösung.

*Phenylhydrazon des *β-Benzyl-hydrindons*.*

2 g des Öls wurden im lose verschlossenen Reagensrohr mit 2 g Phenylhydrazin und 0.4 g geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde im Wasser-

bad erhitzt, wobei Wasserabscheidung zu beobachten war. Das Produkt wusch man öfters mit 20-prozentiger Essigsäure und verrieb das gebliebene gelbe Harz nach dem Trocknen im Exsiccator mit Petroläther. Dabei wurde es krystallinisch, falls dies nicht schon vorher eingetreten war. Zur Analyse wurde das abfiltrierte Rohprodukt (1.4 g) aus 6 Tln. heißem, absolutem Alkohol umkristallisiert. Man erhielt 0.7 g schöne, hellgelbe, vierseitige Tafeln.

0.2013 g Sbst.: 0.6253 g CO₂, 0.1157 g H₂O. — 0.1902 g Sbst.: 15.4 ccm N (20°, 757 mm).

C₂₉H₂₀N₂ (312). Ber. C 84.61, H 6.41, N 8.97.

Gef. » 84.72, » 6.44, » 9.26.

Das Hydrazon ist in Chloroform, Benzol, Essigester sehr leicht löslich, in Äther leicht, in Eisessig, Alkohol ziemlich schwer, in Ligroin und Petroläther sehr wenig, in Wasser, Soda und verdünnten Säuren nicht löslich. Es zersetzt sich an der Luft nach einiger Zeit; ebenso beim Stehen in alkoholischer Lösung.

Im Capillarrohr erhitzt, war es gewöhnlich bei 97—99° trübe, bei 102° klar geschmolzen, jedoch wurden bei Änderung der Reaktions- und Isolierungsbedingungen bisweilen beim Umkristallisieren aus Alkohol Tetraeder vom Schmelzbereich 108—112° erhalten, die jedoch aus Ligroin umgelöst wieder Tafeln vom Schmp. 99° bildeten. Bei dem Phenylhydrazon des Hydrindons¹⁾ sind ähnliche Verschiedenheiten der Schmelzpunkte beobachtet worden, die vielleicht durch das Auftreten stereoisomerer oder polymorpher Formen veranlaßt werden.

β-Benzyl-hydrindon-phenylhydrazone und Phenylhydrazin.

2 g Keton wurden mit 8 g frisch destilliertem Phenylhydrazin 7 Stdn. im Luftbad mit Xylol als Heizflüssigkeit auf 130° erhitzt. Dann verdünnte man die rötliche Flüssigkeit, aus der sich Ammoniak entwickelt hatte, mit 50 ccm Äther. Über Nacht schieden sich 1.4 g farblose Krystalle ab. Durch längeres Erhitzen der eingedampften Mutterlauge auf 130° wurde eine zweite Krystallisation von 0.5 g und in gleicher Weise eine dritte von 0.4 g erhalten. Das letzte Filtrat enthielt kein Hydrazon mehr.

Die ganze Menge von 2.3 g wurde in 30 ccm warmem Chloroform gelöst und nach Zusatz von 30 ccm Petroläther der Krystallisation überlassen.

Man gewann den größten Teil wieder in Form kurzer, farbloser Prismen oder Tafeln, die unverändert bei 190—192° schmolzen. Für die Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet:

0.1532 g Sbst.: 0.4661 g CO₂, 0.0861 g H₂O. — 0.1124 g Sbst.: 0.3421 g CO₂, 0.0620 g H₂O. — 0.1738 g Sbst.: 15.6 ccm N (18°, 762 mm).

C₂₈H₂₅N₃ (403). Ber. C 83.38, H 6.20, N 10.42.

Gef. » 82.97, » 6.25, » 10.35.

» » 83.01, » 6.13, » —

C₂₈H₂₃N₃ (401). Ber. » 83.79, » 5.74, » 10.47.

¹⁾ Kipping, Soc. 65, 493 [1894].

0.096 g Sbst. und 0.0929 g Sbst. bewirkten in 8.8 g Benzol gelöst eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.145° und 0.136°.

Mol.-Gew. Ber. 401. Gef. 376, 388.

Die Substanz ist in heißem Eisessig leicht, in heißem Chloroform und Benzol ziemlich leicht, in Äther, Alkohol, Petroläther sehr schwer löslich. Sie wird von Sodalösung und verdünnten Säuren nicht aufgenommen.

**283. Siegfried Hilpert und Ludwig Wolf:
Antimonpentachlorid als Reagens für die Untersuchung
aromatischer Kohlenwasserstoffe.**

[Aus dem Anorganischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen am 21. Juni 1913.)

Gelegentlich einiger Versuche mit Antimonpentachlorid machten wir die Beobachtung, daß dieses in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen charakteristische Färbungen gibt, die sich unter geeigneten Bedingungen als empfindliche Reaktionen verwenden lassen. Praktisch arbeitet man am besten in der Weise, daß man die zu untersuchende Substanz (im allgemeinen sind nur geringe Mengen ca. 0.1 g anzuwenden) in 1—2 ccm Tetrachlorkohlenstoff löst und mit einem Gemisch von 1 Vol. Antimonpentachlorid und 2 Vol. Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise versetzt.

Benzol und Thiophen. Benzol rein (thiophenfrei und aus Benzoësäure) gibt mit dem Reagens je nach der Menge des Lösungsmittels gelbe bis gelbrote Farbtöne. Konzentrierte Lösungen, z. B. 1 ccm Benzol, 1 ccm Tetrachlorkohlenstoff, 1 ccm Reagens halten sich unzersetzt ungefähr 10 Minuten; dann erfolgt die Abscheidung eines hellen Niederschlages (Additionsprodukt mit Antimontrichlorid), während die Färbung der Lösung noch einige Stunden bestehen bleibt. Verdünntere Lösungen halten sich lange Zeit unzersetzt.

Handelsbenzol gibt nur momentan eine Gelbfärbung, welche sofort in schmutzig Grün umschlägt, und nach kurzer Zeit fällt ein dunkel gefärbter Niederschlag. Mit einem Benzol von bestimmtem Thiophengehalt haben wir die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion ermittelt.

Am günstigsten arbeitet man, wenn man 1 ccm des zu untersuchenden Benzols mit dem gleichen bis doppelten Volumen des Antimonpentachlorid-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisches und 1 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Bei Gegenwart von 0.3 mg Thiophen im Kubikzentimeter Benzol wird die anfangs