

Der für die Gewinnung der letzten, von uns untersuchten Säure XIII benötigte [*p*-Methyl-benzyl]-[*m*-chlor-benzyl]-malonester wurde aus [*m*-Chlor-benzyl]-malonester und *p*-Methyl-benzylbromid als hellgelbes, unter 0.3 mm bei 199–203° siedendes Öl gewonnen.

$C_{22}H_{26}O_4Cl$. Ber. C 67.92, H 6.48. Gef. C 67.61, H 6.60.

Die ihm entsprechende Dicarbonsäure erstarrt sehr langsam und schmilzt unscharf (140–156°), liefert aber nach dem Decarboxylieren bei 0.2 mm die reine [*p*-Methyl-benzyl]-[*m*-chlor-benzyl]-essigsäure, die unter 0.2 mm bei 190–192° siedet, schnell erstarrt und nach dem UmkrySTALLISIEREN aus verd. Holzgeist bei 65° schmilzt.

$C_{17}H_{17}O_4Cl$. Ber. C 70.68, H 5.94. Gef. C 70.90, H 6.10.

Das aus der Säure gewonnene Ring-Keton ist flüssig und siedet unter 0.2 mm bei 174–178°.

$C_{17}H_{15}OCl$. Ber. C 75.39, H 5.59. Gef. C 75.19, H 5.60.

Der Schmp. des Semicarbazons lag ziemlich scharf bei 235–239°, der des Oxims bei 152–159°. Zur Oxydation erwies es sich hier günstiger, mit Kaliumbichromat und 30-proz. Schwefelsäure bis zur reinen Grünfärbung (16 Stdn.) zu kochen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird soda-alkalisch gemacht, ausgeäthert und angesäuert. Der abfiltrierte Niederschlag (A) läßt beim Auskochen mit Wasser etwas Terephthalsäure ungelöst zurück, aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten in weit größerer Menge *m*-Chlorbenzoesäure (Schmp. 153°, Mischprobe) rein ab. Das Filtrat von A wurde wie in den anderen Versuchen zur Trockne gebracht und gab bei erschöpfender Extraktion mit Äther an diesen ein bei 140–190° schmelzendes Säure-Gemisch ab, in dem die Trimellitsäure gegenüber der Chlor-phthalsäure stark überwog ($C_8H_6O_6$. Ber. C 51.43, H 2.86. Gef. C 50.59, H 2.77. — $C_8H_5O_4Cl$. Ber. C 47.88, H 2.49). Der Ringschluß geht demnach vorwiegend in der Richtung des methyl-haltigen Benzolkerns.

333. A. Spilker und W. Schade: Über Anlagerungsprodukte von Styrol an aromatische Kohlenwasserstoffe.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.,
Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1932.)

Vor längeren Jahren veröffentlichte der erstere von uns in Gemeinschaft mit G. Krämer¹⁾ in diesen „Berichten“ die Ergebnisse von Untersuchungen über die bei der Einwirkung von Schwefelsäure aus Styrol und verschiedenen Benzol-Kohlenwasserstoffen entstehenden Additionsprodukte. Ausgehend von der Behandlung styrol-haltiger Rohxylol-Fractionen mit konz. Schwefelsäure, die zur Bildung einer flüssigen Verbindung von hohem Siedepunkte führte, die, wie wir weiterhin nachweisen konnten, aus je 1 Mol. Styrol und Xylol durch Anlagerung entstanden war, gingen wir dann dazu über, die Anlagerungsprodukte aus verschiedenen reinen Benzol-Kohlenwasserstoffen an Styrol darzustellen, und zwar wurden Toluol, die drei Xylole und Pseudocumol gewählt.

¹⁾ B. 23, 3169, 3269 [1890], 24, 2785 [1891].

Verschiedene Versuche, die Additionsverbindung aus Styrol und Benzol selbst darzustellen, führten zu keinem Ergebnis; ebenso gelang es damals nicht, die dargestellten Styrol-Benzole durch Oxydation, Nitrierung oder Anlagerung von Brom in bekannte Derivate überzuführen und die Konstitution der neuen Körper einwandfrei zu ermitteln. Die Tatsache, daß Benzol selbst trotz mehrfacher Versuche nicht in dieser Weise mit Styrol reagierte, und weiterhin die Möglichkeit, die Anlagerungsprodukte durch Überhitzung in Anthracen bzw. Methyl-anthracene überzuführen, bestimmte uns zunächst dazu, die neuen Verbindungen als Propan-Derivate zu formulieren. Späterhin neigten wir dann aber zu der Meinung, daß sie als unsymmetrische Derivate des Äthans anzusehen seien.

Zur endgültigen Klärung der Konstitution der Benzol-Styrol-Verbindungen führten wir nun vor kurzem nochmals einige Versuche aus. Sie erbrachten die Bestätigung, daß die aus Benzol-Kohlenwasserstoffen und Styrol durch Einwirkung von Schwefelsäure entstehenden Anlagerungsprodukte unsymmetrische Derivate des Äthans sind; die Verkettung des Styrol-Moleküls mit dem Benzol-Molekül erfolgt also in der Weise, daß das mittelständige Kohlenstoff-Atom des Styrols mit einem Kernkohlenstoff-Atom des Benzol-Kohlenwasserstoffes in Bindung tritt. Das Wasserstoff-Atom des letzteren wandert gleichzeitig an das endständige Kohlenstoff-Atom des Styrols.

Die bereits in der ersten Veröffentlichung beschriebenen Additions-Verbindungen konnten zum Teil durch Oxydation mittels Beckmannscher Chromsäure-Mischung in bekannte Oxydationsprodukte übergeführt werden, die dann in einigen Fällen noch auf anderem Wege dargestellt wurden und auf diese Weise eine Identifizierung ermöglichten. Ferner gelang es uns jetzt auch, Benzol selbst an Styrol anzulagern, und zwar dadurch, daß wir statt konz. Schwefelsäure eine etwas schwächere Säure mit einem Gehalt von 93% H_2SO_4 anwendeten und die Reaktions-Temperatur in den Grenzen 30–35° hielten. Die Bildung von Meta-styrol trat dann nur in geringem Maße ein. Die Reaktionsfähigkeit des Benzols mit Styrol erwies sich aber auf jeden Fall erheblich geringer als die seiner Homologen; sie nimmt mit steigender Zahl der vorhandenen Methylgruppen wesentlich zu.

Sämtliche damals dargestellten Additionsprodukte wurden aus reinen Benzolen erneut dargestellt und nach der Reinigung der Oxydation unterworfen. Außerdem wurden noch einige Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Ringen in gleicher Weise an Styrol angelagert, und zwar Naphthalin, Hydrinden und Tetrahydro-naphthalin.

Beschreibung der Versuche.

Benzol-Styrol = α, α -Diphenyl-äthan.

40 g Styrol und 40 g Schwefelsäure mit einem Gehalt von 93% H_2SO_4 wurden im Verlaufe von etwa 2 Stdn. bei einer Temperatur von 30–35° getrennt in 500 g Rein-Benzol unter gutem Rühren eingetropft. Nach etwa 1-stdg. Stehen wurde die Säure-Schicht von der Benzol-Schicht abgetrennt und letztere mit Wasser und Natronlauge (spezif. Gew. 1.1) neutral gewaschen. Das überschüssige Benzol wurde dann durch Destillation abgetrennt und das zurückbleibende Öl durch 2-malige Fraktionierung im Vakuum mittels gut wirkender Kolonne unter Abtrennung von Vor- und Nachläufen

weiter gereinigt. Auf diese Weise wurde eine Mittelfraktion erhalten, die sich als reines Benzol-Styrol erwies. Aus 40 g Styrol wurden 18 g Additionsprodukt (ca. 25% d. Th.) erhalten vom Sdp. 148° (15 mm) und 285–286° (755 mm). Das Benzol-Styrol ist ein farbloses, in der Kälte nicht erstarrendes Öl; $d_4^{20} = 0.9997$.

0.1375 g Sbst.: 0.4649 g CO₂, 0.0935 g H₂O.

C₁₄H₁₄. Ber. C 92.30, H 7.70. Gef. C 92.21, H 7.61.

Die Oxydation mit Chromsäure-Mischung ergab Benzophenon vom Schmp. 48°, das durch die Mischprobe mit Benzophenon von Kahlbaum, die keine Erniedrigung ergab, und die aus beiden Ketonen dargestellten Semicarbazone, die ebenfalls den gleichen Schmp. und Misch-Schmp. von 167° zeigten, identifiziert wurde.

Zum weiteren Vergleich wurde das α, α -Diphenyl-äthan noch nach der Methode von Silva²⁾ durch Einwirkung von Äthylidenchlorid auf Benzol mittels Aluminiumchlorids dargestellt. Es erwies sich mit dem aus Benzol und Styrol dargestellten Körper identisch. Die Addition des Benzols an Styrol kann daher nur in der beschriebenen Weise erfolgt sein.

Die Anlagerungsprodukte der homologen Benzole wurden entsprechend den ursprünglichen Vorschriften dargestellt, nur erwies es sich auch bei diesen Reaktionen als vorteilhaft, statt konz. Schwefelsäure die vorerwähnte verdünntere Säure anzuwenden.

Die Additionsprodukte wurden in gleicher Weise mittels Beckmannscher Chromsäure-Mischung oxydiert. Dabei wurden erhalten aus:

Toluol-Styrol	<i>p</i> -Benzoyl-benzoesäure	Schmp. 194°,
<i>o</i> -Xylol-Styrol	4-Benzoyl-phthalsäure	„ 204°,
<i>m</i> -Xylol-Styrol	4-Benzoyl-isophthalsäure	„ 280°,
<i>p</i> -Xylol-Styrol	5-Benzoyl-terephthalsäure	„ 285°.

Bei der Oxydation des Pseudocumol-Styrols konnte bei der großen Zahl der Oxydationsprodukte nur in geringer Menge eine 3-basische Säure vom Schmp. 208° erhalten werden. Wahrscheinlich dürfte nach dem Ergebnis der Elementaranalyse die Verbindung als das α -Phenyl- α -[2.4.5-tricarboxy-phenyl]-äthan anzusprechen sein.

0.1755 g Sbst.: 0.4205 g CO₂, 0.0621 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₆. Ber. C 64.95, H 4.49. Gef. C 65.35, H 3.96.

Naphthalin-Styrol = α -Phenyl- α -naphthyl-äthan.

80 g Naphthalin wurden in 400 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und zu dieser Lösung im Verlaufe von 1 Stde. bei einer Temperatur von 30–35° 40 g Styrol und 40 g 93-proz. Schwefelsäure unter gutem Rühren getrennt zugegossen. Nach dem Absitzen wurde die Säure abgetrennt und das gebildete Naphthalin-Styrol in gleicher Weise, wie beim Benzol-Styrol beschrieben, isoliert und gereinigt. Nach 2-maliger Fraktionierung im Vakuum begann das Naphthalin-Styrol, teilweise krystallinisch zu erstarren. Die Krystalle wurden abgetrennt; durch Auskühlen bei –20° konnten aus der Mutterlauge noch weitere Anteile zur Krystallisation gebracht werden. Aus 40 g Styrol wurden 48 g Öl und daraus 20 g in krystallisierter Form erhalten. Nach

²⁾ Bull. Soc. chim. France [2] 41, 448.

2-maligem Umlösen aus Benzin schmolzen die Krystalle bei 69° . Sdp.₁₅ 220 bis 222° .

0.1419 g Subst.: 0.4840 g CO₂, 0.0884 g H₂O.

C₁₈H₁₆. Ber. C 93.05, H 6.95. Gef. C 93.02, H 6.97.

Die Oxydation des Naphthalin-Styrols (fest) mit Chromsäure ergab in geringer Menge einen Körper, der nach dem Umlösen aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisierte, die bei 81° schmolzen. Er konnte als β -Benzoylnaphthalin identifiziert werden.

Letzteres wurde ferner dargestellt durch Kondensation von Naphthalin und Benzoylchlorid mittels Aluminiumchlorids³⁾ und Trennung der beiden Isomeren über die Pikrinsäure-Verbindung⁴⁾. Nach dem Abspalten des Pikrinsäure-Restes durch Kochen mit Natronlauge und nochmaligem Umlösen aus Alkohol schmolz die β -Verbindung bei 82° . Die Mischprobe mit dem aus Naphthalin-Styrol gewonnenen Benzoylnaphthalin ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Die öligen Anteile, die auch nach längerem Stehen bei niedriger Temperatur nicht krystallisierten, dürften ein Gemisch von viel α - und wenig β -Naphthalin-Styrol darstellen. Das Öl siedet bei $221-224^{\circ}$ (15 mm). Eine weitere Untersuchung bzw. Reinigung des Öles wurde nicht ausgeführt; es ist aber mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß das α -Naphthalin-Styrol flüssig ist.

0.1356 g Subst.: 0.4612 g CO₂, 0.0852 g H₂O.

C₁₈H₁₆. Ber. C 93.05, H 6.95. Gef. C 92.76, H 7.03.

Weiterhin wurden noch dargestellt die Additionsverbindungen des Hydrindens und Tetrahydro-naphthalins mit Styrol. Letztere ist bereits von J. v. Braun und Kirschbaum⁵⁾ dargestellt und beschrieben worden. Beide Additionsprodukte sind schwach gelb gefärbte Öle, die in der Kälte nicht erstarren. Das Hydrinden-Styrol siedet bei $198-201^{\circ}$ (18 mm), das Tetralin-Styrol bei $216-218^{\circ}$ (18 mm).

334. L. Schmid und F. Tadros: Die Konstitution des Farbstoffs von *Robinia pseudacacia*.

[Aus d. II. Chem. Univers.-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1932.)

Im Vorjahre berichteten L. Schmid und K. Pietsch¹⁾ über die Reindarstellung dieses Holzfarbstoffes, für den die Formel C₁₅H₁₀O₇ aufgestellt werden konnte. 5 OH-Gruppen sind methylierbar und acetylierbar. Als Spaltprodukt nach alkalischem Abbau war β -Resorcylsäure nachzuweisen. Inzwischen ist eine Mitteilung von K. Brass und H. Kranz²⁾ erschienen, die eine ausführliche Beschreibung in Aussicht stellt. Ohne diese abwarten zu können, seien unsere inzwischen abgeschlossenen Versuche mitgeteilt. Die Reduktion Fehlingscher Lösung in der Wärme ist dem Farbstoff eigentümlich und nicht durch Zucker bedingt; ferner sei erwähnt, daß im Hochvakuum bei 70° 1 Mol. Krystallwasser abgegeben wird, und daß in den Äther-

³⁾ Roux, Ann. Chim. Phys. [6] 12, 338.

⁴⁾ Rousset, Bull. Soc. chim. France [3] 15, 71. ⁵⁾ B. 54, 609 [1921].

¹⁾ Monatsh. Chem. 57, 305 [1931].

²⁾ Naturwiss. 1932, 673.