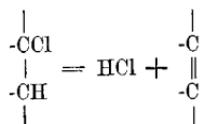


Die früheren Angaben über Chlorsubstitutionsproducte des Acetons sind, soweit dieselben durch directe Chlorirung des Acetons dargestellt wurden, zum grössten Theil unrichtig, weil neben den chlorirten Acetonen auch Condensationsproducte des Acetons und Chlorsubstitutionsproducte der letzteren entstehen, welche durch fractionirte Destillation nicht von einander getrennt werden können. Die auch in Beilstein's Handbuch (3. Auflage) erwähnten polymeren Dichloracetone existiren nicht.

IV. Ueber die Darstellung
von Diphenylacetaldehyd und eine neue Synthese
von Tolanderivaten;
von *Paul Fritsch*.

Die Condensationsproducte von Mono- und Trichloraldehyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen geben, wie v. Baeyer und seine Schüler gefunden haben, beim Kochen mit alkoholischem Kali ein Molekül HCl ab unter Bildung der entsprechenden Aethylenderivate nach der Gleichung

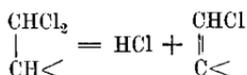


Von Condensationsproducten des Dichloraldehyds hat v. Baeyer¹⁾ nur das Diphenyldichloräthan kurz erwähnt.

Nachdem es gelungen war reines Dichloracetal in beliebig grossen Mengen zu gewinnen, lag es nahe, Condensationsproducte desselben mit aromatischen Kohlenwasserstoffen darzustellen und deren Reactionen zu studiren.

Zunächst sollten dieselben — unsymmetrisch substituirte Dichloräthane — durch Kochen mit alkoholischem Kali in Monochloräthylenderivate verwandelt werden nach der Gleichung

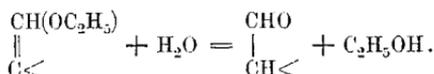
¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 223.



Aehnlich wie Jutz²⁾ durch Erhitzen von ω -Chlorstyrol mit alkoholischem Natriumäthylat Phenylvinyläther



erhielt, sollten die Monochloräthylenderivate, der gleichen Reaction unterzogen, disubstituirte Vinyläther und letztere bei Behandlung mit Säuren die entsprechenden Aldehyde ergeben nach der Gleichung



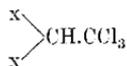
Die gedachten Reactionen haben sich nur zum Theil verwirklichen lassen.

Während aus Diphenylmonochloräthylen beim Erhitzen mit Natriumalkoholatlösung auf 180—190° als Hauptproduct Diphenylvinyläther, welcher leicht in Alkohol und Diphenylacetaldehyd gespalten werden kann, als Nebenproduct Tolan entsteht, liefern Ditolyl-, Dianisyl- und Diphenetylmonochloräthylen, der gleichen Reaction unterzogen, keinen Vinyläther, sondern nur die entsprechenden Tolanabkömmlinge.

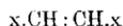
Umlagerungen von asymmetrischen Aethanderivaten in symmetrische Aethylenderivate sind bereits mehrfach beobachtet worden. So erhielt Hepp³⁾ Stilben durch trockne Destillation von Diphenylmonochloräthan



und Elbs⁴⁾ fand, dass Abkömmlinge des Diphenyltrichloräthans



durch Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Zinkstaub in Stilbenderivate



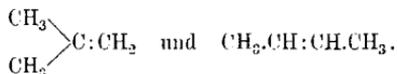
²⁾ Inaug.-Dissert. von Georg W. Jutz, Zürich 1882: „Ueber Bildungs- und Zersetzungsweisen einiger Derivate der Zimmtsäure“.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 1409.

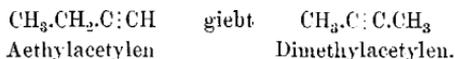
⁴⁾ Journ. f. pract. Chem. (2) **47**, 44.

umgewandelt werden können, wobei Reduction und Umlagerung stattfindet.

Auch in der Fettreihe sind solche Umlagerungen beobachtet worden. Durch Wasserabspaltung entstehen aus dem Isobutylalkohol unsymmetrisches und symmetrisches Dimethyläthylen



Acetylderivate, welche einen primären Alkylrest enthalten, werden nach Faworsky's Beobachtungen⁵⁾ durch Erhitzen mit alkoholischem Alkali oder Natriumalkoholatlösung auf etwa 170° isomerisirt:



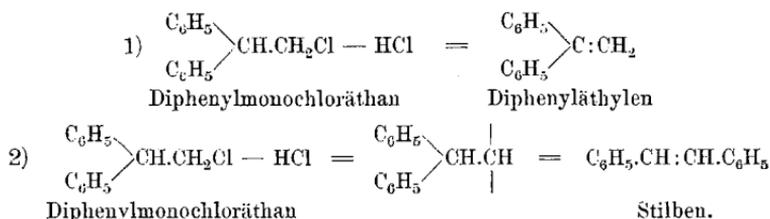
Hiernach könnte man fast versucht sein, dem Natriumalkoholat oder dem Alkohol bei der erwähnten Tolansynthese eine umlagernde Wirkung zuzuweisen; es ist aber in keiner Weise einzusehen, in welcher Richtung sich dieselbe erstrecken soll; so konnte denn auch Herr Dr. Buttenberg aus Diphenylvinyläther weder durch Erhitzen mit Alkohol noch mit Natriumalkoholatlösung auf verschieden hohe Temperaturen Tolan erhalten.

Erwägt man jedoch, dass nach den Untersuchungen von Hepp⁶⁾ das Diphenylmonochloräthan beim Kochen mit alkoholischem Kali Diphenyläthylen, bei der trocknen Destillation hingegen Stilben liefert, und dass ersteres unter keinen Umständen — auch nicht bei der Destillation durch glühende Röhren — in letzteres umgewandelt werden konnte, so wird man die verschiedene Zersetzungsweise des Diphenylmonochloräthans nur dahin erklären können, dass die Salzsäure-Abspaltung im zweiten Falle in anderem Sinne verläuft als im ersten, dass der entstehende Körper nicht beständig ist und Umlagerung

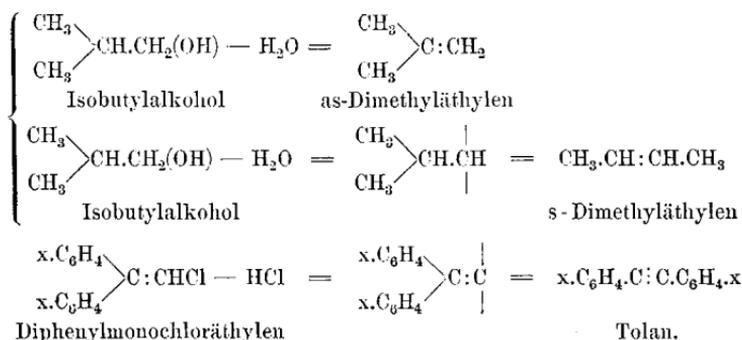
⁵⁾ Journ. f. pract. Chem. (2) **37**, 382.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1439 und **7**, 1409.

erleidet. Die folgenden Formeln werden das Gesagte veranschaulichen:



In gleichem Sinne lässt sich auch die Entstehung isomerer Butylene aus Isobutylalkohol und des Tolans und seiner Homologen aus Diphenylmonochloräthylen und Homologen desselben erklären:



Wie soll man aber das verschiedene Verhalten des Diphenylmonochloräthylens einerseits, des Ditolyl-, Dianisyl-, Diphenetylmonochloräthylens andererseits beim Erhitzen mit Natriumalkoholat zu deuten suchen? Warum giebt ersteres hauptsächlich Vinyläther neben wenig Tolan, während aus letzteren nur Tolane entstehen?

Erwägt man, dass Styrol⁷⁾ sich leicht mit Homologen des Benzols, aber nicht mit Benzol selbst condensiren lässt, dass *m*-Nitrobenzaldehyd⁸⁾ und *p*-Nitrobenzaldehyd⁹⁾ sich ebenso

⁷⁾ Krämer, Spilker und Eberhardt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3274.

⁸⁾ v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 188.

⁹⁾ Stolz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. Ref. **20**, 615.

wie die Aldehyde der Fettreihe unter dem Einflusse der concentrirten Schwefelsäure mit Benzol vereinigen, während beim Benzaldehyd dies nicht der Fall ist, so wird man den Schluss ziehen dürfen, dass sowohl bei Aldehyden wie bei aromatischen Kohlenwasserstoffen die Befähigung zur Condensation abhängig ist von dem Vorhandensein gewisser „condensationsfördernder Gruppen“. Man wird dann annehmen dürfen, dass auch zu der unter Salzsäure-Abspaltung stattfindenden Umlagerung asymmetrischer Chloräthylenderivate in symmetrische Acetylen-derivate jene Körper besonders befähigt sein werden, welche derartige condensationsfördernde Gruppen enthalten.

Was nun die Constitution der Condensationsproducte und der Tolanderivate betrifft, so ist ja bekannt, dass bei derartigen Condensationen der Eintritt des Aldehydrestes in p-Stellung zu der vorhandenen Seitenkette oder, wenn diese bereits besetzt ist, in o-Stellung zu derselben erfolgt. Daher war man auch von vornherein berechtigt, die erhaltenen Tolanderivate als p-Substitutionsproducte des Tolans zu betrachten. Bewiesen wird diese Annahme dadurch, dass das in der folgenden Abhandlung von Herrn Dr. Buttenberg beschriebene, aus Dimethyltolan durch Wasseraufnahme entstandene Product $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ identisch ist mit dem aus p-Methylbenzaldehyd dargestelltem Desoxytoluoin.

Durch die neue Synthese von Tolanderivaten wird auch die reactionsfähige Gruppe der Desoxybenzoinderivate leicht zugänglich.

Die folgenden Abhandlungen der Herren Dr. W. P. Buttenberg und Dr. H. Wiechell berichten über Darstellung und Reactionen von

p - Dimethyl-	} tolan.
p - Dimethoxy-	
p - Diäthoxy-	