

## Condensation des Dichloracetals mit Phenol und Toluol;

von *W. P. Buttenberg*.

*Diphenyldichloräthan*,  $(C_6H_5)_2=CH-CHCl_2$ .

Zu einem Gemisch von 500 g Dichloracetal und 420 g Benzol lässt man unter fortwährendem Umschwenken und Abkühlen 1500 ccm concentrirte Schwefelsäure tropfen; die Masse nimmt eine schmutzigbraune Färbung an, erwärmt sich und wird dickflüssig. Nach dem Zusatz der Schwefelsäure giesst man den Kolbeninhalt nach und nach in die fünf- bis sechsfache Menge Eiswasser; das dadurch als körnige Masse ausgeschiedene Condensationsproduct wird zur Entfernung der Schwefelsäure mehrmals mit Wasser gewaschen, darauf zur Entfernung schmieriger Producte mit  $\frac{1}{2}$  bis 1 Liter etwa 50 procentigen Alkohols in einer geräumigen Reibschale gut durchgeknetet und durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt. Es resultirte auf diese Weise ein grau gefärbtes Pulver, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in farblosen, zugespitzten Prismen vom Schmelzp.  $80^\circ$  erhalten wurde; derselbe Schmelzpunkt war, wie in einer Abhandlung von G. Goldschmidt<sup>1)</sup> erwähnt wird, auch von v. Baeyer beobachtet worden.

I. 0,3856 g gaben 0,442 AgCl.

II. 0,3346 g „ 0,3805 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{14}H_{12}Cl_2$	I.	II.
Cl	28,24	28,34	28,12

Das Diphenyldichloräthan ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroin, Chloroform, Aceton und Eisessig und zeigt sich sehr beständig gegen concentrirte Schwefelsäure. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck siedet es bei  $295-305^\circ$ ,

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1502.

zersetzt sich aber dabei unter Salzsäureabspaltung und Umwandlung in Diphenylmonochloräthylen.

Benzalchlorid wird bekanntlich durch Ueberhitzen mit Wasser oder beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure in Benzaldehyd umgewandelt. Das Diphenyldichloräthan, welches ja auch die Atomgruppierung  $\text{CHCl}_2$  enthält, gab in analoger Weise behandelt keine Spur von dem erwarteten Diphenylacetaldehyd.

*Dinitrodiphenyldichloräthan*,  $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 = \text{CH} \cdot \text{CHCl}_2$ .

10 g Diphenyldichloräthan wurden in 120 g mit Kältemischung gekühlte rauchende Salpetersäure eingetragen. Nachdem das Reaktionsgemisch etwa 24 Stunden bei  $0^\circ$  gestanden hatte, wurde dasselbe in Eiswasser eingegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und gewaschen. Zur Entfernung harzartiger Beimengungen wurde das Product mit wenig Alkohol ausgekocht und darauf aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Es wurden schwach gelb gefärbte Krystalle erhalten, welche bei  $177 - 178^\circ$  schmolzen.

- I. 0,3186 g gaben 23,2 ccm Stickgas bei  $14^\circ$  und 739 mm Druck.
- II. 0,3402 g " 24 ccm " "  $14^\circ$  " 749 mm "
- III. 0,669 g " 0,5682 AgCl.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Cl	20,79	—	—	21,00
N	8,23	8,33	8,18	—

*Diphenylmonochloräthylen*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{C} = \text{CHCl}$ .

Zur Darstellung dieses Körpers verwendet man entweder die vom Umkrystallisiren des Diphenyldichloräthans zurückgebliebenen alkoholischen Mutterlaugen oder das rohe Diphenyldichloräthan; z. B. werden 150 g des letzteren mit einer Lösung von 80 g Aetzkali in 500 ccm Alkohol acht bis zehn Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Darauf wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand zur Entfernung der anorganischen Producte im Scheidetrichter

mit lauwarmem Wasser geschüttelt. Dabei setzt sich das Diphenylmonochloräthylen als braunes Oel ab, welches man von der überstehenden Salzlösung trennt. Durch Auflösen in heissem Alkohol und langsames Erkaltenlassen erhält man lange Nadeln vom Schmelzpunkt  $42^{\circ}$ , leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Aceton. Sehr leicht lässt sich das Diphenylmonochloräthylen in ganz reinem Zustande erhalten durch Destillation des Rohproductes; es siedet bei gewöhnlichem Druck unzersetzt bei  $298^{\circ}$ , unter 39 mm Druck bei  $189^{\circ}$ .

I. 0,4146 g gaben 0,2776 AgCl.

II. 0,4582 g " 0,3031 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{14}H_{11}Cl$	I.	II.
Cl	16,52	16,55	16,36

Wurde Diphenylmonochloräthylen mit Wasser im Rohre auf  $200^{\circ}$  und mit Eisessig und verdünnter Schwefelsäure auf  $140-150^{\circ}$  erhitzt, so konnte in dem Reactionsproducte kein Aldehyd nachgewiesen werden, während das um eine Phenylgruppe ärmere Chlorstyrol



nach Jutz<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Wasser bei hoher Temperatur theilweise in Phenylacetaldehyd



übergeführt wird.

Beim Destilliren über Aetzkalk im einseitig zugeschmolzenen Verbrennungsrohre entstand neben Zersetzungsproducten Stilben, welches durch Umwandlung in sein bei  $237^{\circ}$  schmelzendes Dibromid charakterisirt wurde.

#### *Nitrirung des Diphenylmonochloräthylens.*

Durch Eintragen in gekühlte rauchende Salpetersäure, 24 stündiges Stehen bei etwa  $0^{\circ}$  und Eingiessen in Eiswasser wurde aus dem Diphenylmonochloräthylen ein Product erhalten,

<sup>2)</sup> loc. cit.

welches in der Kälte fest und pulverisirbar war, aber schon bei Handwärme erweichte und nicht in krystallisirten Zustand überführbar war. Durch Kochen mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung entstand ein in Alkohol schwer lösliches Hydrazon; durch Umkrystallisiren aus Eisessig wurde ein braunrothes, krystallinisches Pulver vom Schmelzp.  $234^{\circ}$  erhalten.

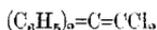
- I. 0,2368 g gaben 30,2 ccm Stickgas bei  $11^{\circ}$  und 770 mm Druck.  
 II. 0,2148 g „ 27,2 ccm Stickgas bei  $11^{\circ}$  und 767 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{19}H_{14}N_4O_4$	I.	II.
N	15,50	15,41	15,24

Der Stickstoffgehalt weist auf Dinitrobenzophenonhydrazon. Demnach wirkt die Salpetersäure auf Diphenylmonochloräthylen in dem Sinne ein, dass der Rest  $>CHCl$  abgespalten wird, während ein Benzophenonderivat, das Dinitrobenzophenon entsteht.



Eine ähnliche Beobachtung ist vor Kurzem auch im Göttinger Laboratorium gemacht worden; Lange und Zufall<sup>3)</sup> geben an, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenyldichloräthylen



Dinitrobenzophenon entsteht.

*Einwirkung von Natriumäthylat auf Diphenylmonochloräthylen.  
 Diphenylvinyläther und Tolan.*

25 g durch Destillation gereinigtes Diphenylmonochloräthylen wurden im Einschmelzrohre mit 60 ccm Natriumäthylatlösung, in 20 ccm 1 g Natrium enthaltend, etwa acht Stunden lang auf  $180$ — $200^{\circ}$  erhitzt. Der Inhalt der Röhren, in welchen kein Druck vorhanden war, wurde mit einer zur Lösung des entstandenen Chlornatriums hinreichenden Menge Wasser in eine Schale gespült und zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade erwärmt; dabei war ein eigenthümlicher, meerrettigartiger Geruch wahrzunehmen. In der rückständigen Kochsalz-

<sup>3)</sup> Diese Annalen **271**, 4.

lösung schied sich ein fast farbloses Oel ab, welches durch Ausschütteln mit Aether und Verdampfen des letzteren isolirt wurde; zur Reinigung wurde es der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen; dabei wurden zwei Fractionen gewonnen: die erste ist unter ziemlich heftigem Stossen, die zweite ruhig übergegangen, beide unter 18 mm Druck bei 178—182° siedend. Beide Destillate stellten farblose, lichtbrechende Flüssigkeiten dar, von angenehmem, aromatischem Geruch; von dem erwähnten meerrettigartigen Geruch war nichts mehr zu bemerken. Zur Analyse wurde die einige Zeit bei 100° getrocknete zweite Fraction benutzt.

I. 0,2464 g gaben 0,7728 CO<sub>2</sub> und 0,1544 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2614 g „ 0,8231 CO<sub>2</sub> „ 0,1634 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O	Gefunden	
		I.	II.
C	85,67	85,55	85,89
H	7,2	7,01	7,00

Die Reaction hatte also im Sinne folgender Gleichung stattgefunden:



In dem ersten Theile des Destillates hatten sich schon nach einem Tage Krystalle und, nach mehrwöchigem Stehen in der Kälte, lange, farblose Nadeln abgeschieden, während der zweite Theil unverändert blieb. Die abfiltrirten Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 60°; zur Analyse wurden sie aus Alkohol umkrystallisirt.

I. 0,2909 g gaben 1,0054 CO<sub>2</sub> und 0,1486 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2214 g „ 0,7662 CO<sub>2</sub> „ 0,1153 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	94,34	94,28	94,4
H	5,66	5,72	5,83

Die gefundene procentische Zusammensetzung und der Schmelzpunkt wiesen auf Tolan; zur Vergewisserung, dass wirklich dieser Kohlenstoff entstanden war, wurde das schon von

Limpricht und Schwanert<sup>4)</sup> beschriebene Dibromid dargestellt; dasselbe besass den Schmelzpunkt 205—206°.

0,1658 g gaben 0,1840 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{10}Br_2$	
Br	47,30	47,23

Bei späteren Darstellungen des Diphenylvinyläthers wurde der mit Wasser ausgespülte Röhreninhalt nach dem Verdampfen des Alkohols einige Zeit stehen gelassen; es fand dann bald eine Abscheidung von schön ausgebildeten Tolankristallen statt. Daraus geht hervor, dass der Kohlenwasserstoff nicht etwa beim Rectificiren des Diphenylvinyläthers aus letzterem entstanden war.

Die Ausbeute an Tolan betrug etwa 9 pC. vom angewandten Diphenylmonochloräthylen.

*Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf  
Diphenylvinyläther.*

Diphenylvinyläther wurde mit der gleichen Menge Alkohol verdünnt und hierzu unter fortwährendem Umschütteln das doppelte Volumen concentrirter Schwefelsäure in kleinen Portionen zugegeben; beim Eingiessen in Wasser sammelte sich auf der Oberfläche eine ölige Masse an, welche nach einiger Zeit nahezu fest wurde und — zunächst aus Eisessig, dann mehrmals aus Ligroin umkrystallisirt — durchsichtige, schwach gelb gefärbte Krystalle vom Schmelzp. 157—158° gab.

0,1556 g gaben 0,537 CO<sub>2</sub> und 0,0802 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{11}$	
C	94,34	94,14
H	5,66	5,77

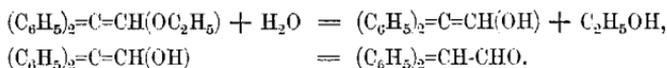
Ob der Körper wirklich nach der Formel  $C_{14}H_{10}$  oder nach einem Mehrfachen derselben zusammengesetzt ist, muss dahin-

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 348.

gestellt bleiben; zur eingehenderen Untersuchung fehlte es an Material, da die Ausbeute nur eine sehr geringe war. Ein Bromadditionsproduct konnte nicht erhalten werden.

*Darstellung von Diphenylacetaldehyd.*

In allen Fällen, in welchen Vinylalkohol  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OH})$  entstehen könnte, beobachtet man das Auftreten des durch Umlagerung aus jenem gebildeten Acetaldehyds  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . So war von vornherein zu erwarten, dass auch bei der Behandlung des Diphenylvinyläthers mit Säuren nicht der Diphenylvinylalkohol, sondern statt dessen der isomere Diphenylacetaldehyd entstehen würde nach den Gleichungen:



Eine theilweise Umwandlung des Vinyläthers in den Aldehyd findet bereits beim Erhitzen mit Wasser im Rohre auf 180 bis 200° statt; in dem Reactionsproducte konnte der Aldehyd mittelst ammoniakalischer Silberlösung und einer durch schweflige Säure gebleichten Fuchsinlösung nachgewiesen werden. Am einfachsten und glattesten gelingt die Ueberführung des Vinyläthers in den Aldehyd durch mehrstündiges Stehenlassen mit etwa dem vierfachen Volumen mit Salzsäuregas gesättigten Eisessigs. Aus dem Reactionsgemisch wird der Aldehyd durch Wasser abgeschieden und durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt; unter 28 mm Druck siedet er bei 168—172° und stellt ein schwach gelb gefärbtes Oel dar.

I. 0,2682 g gaben 0,8464  $\text{CO}_2$  und 0,149  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,2132 g „ 0,6722  $\text{CO}_2$  „ 0,1191  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
C	85,67	86,09	86,00
H	6,17	6,22	6,25

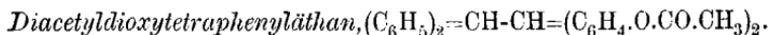
*Condensation des Diphenylacetaldehyds mit Phenolen.*

In einer Stöpselflasche mischt man 10 g Phenol, gelöst in 40 ccm HCl-Eisessig, mit 12 g Diphenylvinyläther<sup>5)</sup> und verschliesst das Gefäß; es tritt sofort Rothfärbung ein, aber selbst nach wochenlangem Stehen in der Kälte findet keine krystallinische Abscheidung statt. Das Gemisch wurde daher in kaltes Wasser eingetragen und die dabei abgeschiedene, röthliche, schmierige Masse zur Entfernung des Phenols mehrmals mit Wasser ausgekocht. Das zurückbleibende, schon bei Handwärme erweichende Harz wurde zunächst mehrmals mit warmem Benzol extrahirt und darauf aus viel Benzol umkrystallisirt. Auf diese Weise wurden Krystalle erhalten, welche nach dem Trocknen bei 100° ein röthliches Pulver vom Schmelzp. 230 bis 232° gaben.

I. 0,1932 g gaben 0,6022 CO<sub>2</sub> und 0,1046 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1624 g „ 0,5068 CO<sub>2</sub> „ 0,0904 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	85,21	85,02	85,13
H	6,05	6,06	6,23

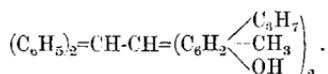


Diese Verbindung entsteht durch mehrstündiges Erwärmen des Dioxytetraphenyläthans mit überschüssigem Acetylchlorid; sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln und schmilzt bei 155°.

0,1551 g gaben 0,4563 CO<sub>2</sub> und 0,0846 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
H	5,82	6,10

<sup>5)</sup> Aus Diphenylacetaldehyd und Phenol entsteht natürlich dasselbe Condensationsproduct; da der Aldehyd aus dem Vinyläther durch HCl-Eisessig entsteht, kann man die Darstellung des Aldehyds umgehen und den Vinyläther direct zur Condensation benutzen.

*Dithymoldiphenyläthan,*

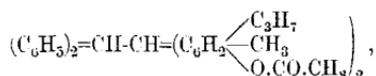
Zu einer Auflösung von 7,5 g Thymol in 5 g Diphenylvinyläther giebt man 10 ccm HCl-Eisessig. Die nach einigen Tagen abgeschiedenen Krystallmassen werden abfiltrirt, gepresst und in heissem Eisessig gelöst; man erhält so farblose Krystalle vom Schmelzp. 224°.

I. 0,1701 g gaben 0,5324 CO<sub>2</sub> und 0,1252 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2228 g „ 0,6954 CO<sub>2</sub> „ 0,1626 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	85,30	85,38	85,14
H	8,01	8,24	8,17

Das Dithymoldiphenyläthan ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in kaltem Eisessig.

*Diacetyldithymoldiphenyläthan,*

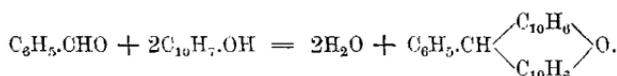
entsteht aus dem soeben beschriebenen Condensationsproducte durch Kochen mit Acetylchlorid und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 152°.

0,2318 g gaben 0,6886 CO<sub>2</sub> und 0,1607 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>38</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden	
		C	81,09
H	7,35	7,76	

*Diphenylacetaldehyd und β-Naphtol.*

Aldehyde, z. B. Benzaldehyd, vereinigen sich, wie Claisen<sup>6)</sup> gefunden hat, mit β-Naphtol im Sinne folgender Gleichung:



<sup>6)</sup> Diese Annalen **237**, 264.

Es lag nahe, zu vermuthen, dass sich der Diphenylacetaldehyd analog verhalten würde.

Zu einer Lösung von 6 g  $\beta$ -Naphthol in 20 ccm HCl-Eisessig wurden 4 g Diphenylvinyläther gegeben; am zweiten Tage war eine reichliche krystallinische Abscheidung vorhanden; durch Absaugen und Umkrystallisiren aus Alkohol wurden schöne, nadelförmige Krystalle vom Schmelzpt. 141—142° erhalten.

I.	0,2596 g	gaben	0,8470	CO <sub>2</sub>	und	0,1381	H <sub>2</sub> O.
II.	0,1984 g	"	0,6477	CO <sub>2</sub>	"	0,1043	H <sub>2</sub> O.
III.	0,2120 g	"	0,6913	CO <sub>2</sub>	"	0,1102	H <sub>2</sub> O.

Berechnet für

<u>C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O + 2C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.OH — 2H<sub>2</sub>O</u>		<u>C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O + C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.OH — H<sub>2</sub>O</u>
	C <sub>34</sub> H <sub>24</sub> O	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> O
C	91,04	89,40
H	5,39	5,63

Gefunden

	I.	II.	III.
C	89,00	89,05	88,95
H	5,95	5,88	5,82

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, schwerer in Aether, Alkohol, Eisessig.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach dem Gefrierverfahren, wobei Benzol als Lösungsmittel angewendet wurde, ergab für 0,3025 g eine Depression von 0,554°.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> O	
M	322	304

Die Condensation war also in anderem Sinne verlaufen, als erwartet worden war; nicht zwei, sondern nur ein Molekül  $\beta$ -Naphthol war in Reaction getreten. Um Gewissheit zu erlangen, dass dieser Verlauf nicht der Anwendung des Diphenylvinyläthers zuzuschreiben war, wurde auch Diphenylacetaldehyd mit  $\beta$ -Naphthol condensirt; das erhaltene Product schmolz ebenfalls bei 141—142°, und mit Material von dieser Darstellung wurde Analyse III ausgeführt.

- I. 0,1100 g gaben 0,3021 CO<sub>2</sub> und 0,0625 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1410 g „ 0,3870 CO<sub>2</sub> „ 0,0822 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	74,97	74,91	74,87
H	6,29	6,36	6,52

Das *Oxim* des Desoxyanisoins, dargestellt durch Kochen des letzteren mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 125°.

0,1912 g gaben 8,9 ccm Stickgas bei 20° und 755 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>	Gefunden
N	5,17	5,29

*Anisilmonoxim*, CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(NO<sub>2</sub>)-CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OCH<sub>3</sub>.

Dasselbe wurde aus Desoxyanisoïn nach der Claisen'schen Methode<sup>2)</sup> dargestellt und durch Krystallisiren aus Alkohol in farblosen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 133° erhalten. Stierlin<sup>3)</sup>, welcher es aus Anisil und Hydroxylamin gewann, fand den Schmelzp. 130°.

0,2068 g gaben 9,5 ccm Stickgas bei 21° und 761 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub>	Gefunden
N	4,92	5,25

*Dianisyloxyäthan*, CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OCH<sub>3</sub>.

Dieser Körper, welchen man auch als *p*-Dimethoxytoluylenhydrat bezeichnen könnte, wurde durch Reduction von Desoxyanisoïn mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung dargestellt und krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 170°, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0,1872 g gaben 0,5106 CO<sub>2</sub> und 0,1213 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C	74,38	74,40
H	7,03	7,25

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 656.

<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 379.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Ditolylmonochloräthylen.

Dimethyltolan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ .

Die Ausführung des Versuches geschah wie früher beim Diphenylmonochloräthylen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man lange Nadeln vom Schmelzp.  $136^\circ$ , schwer löslich in Alkohol und Eisessig in der Kälte, leichter in Aether und Chloroform. Derselbe Schmelzpunkt wurde auch von Goldschmidt und Hepp<sup>7)</sup> beobachtet.

0,2702 g gaben 0,9248  $\text{CO}_2$  und 0,1657  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}$	
Cl	93,15	93,36
H	6,85	6,86

Die Ausbente an krystallisirtem Dimethyltolan betrug 85 pC.

Das Tetrachlorid bildet schöne trikline Krystalle und schmilzt bei  $183^\circ$ .

0,2980 g gaben 0,4938 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_4$	
Cl	40,75	40,97

Desoxytoluoin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ .

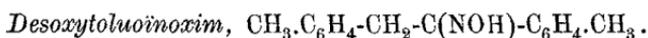
Zu einer erwärmten Lösung von 10 g Dimethyltolan in 500 g Eisessig giebt man 60 g concentrirte Schwefelsäure, welche vorher mit dem halben Volumen Wasser verdünnt worden ist, in kleinen Portionen hinzu und hält die Temperatur des Gemisches etwa 10 Stunden lang bei  $60\text{--}70^\circ$ ; beim Eingiessen in Eis scheidet sich ein voluminöser Niederschlag ab, welcher zur Entfernung der Säure mit Wasser gewaschen wird. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose Nadeln vom Schmelzp.  $102^\circ$ .

0,1734 g gaben 0,5463  $\text{CO}_2$  und 0,1152  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$	
C	85,67	85,94
H	7,19	7,43

<sup>7)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1505.

Der Körper ist identisch mit dem von Stierlin<sup>8)</sup> aus p-Methylbenzaldehyd dargestellten Desoxytoluoin.



Zur Darstellung wird Desoxytoluoin mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung im Einschmelzrohre auf 100° erhitzt; das Reactionsproduct bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol Blättchen vom Schmelzp. 128°.

0,2584 g gaben 13,6 cem Stickgas bei 21° und 754 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$	
N	5,87	5,94

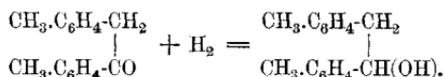
*Reduction des Desoxytoluoins,  
Ditolyl oxyäthan und zugehöriges Pinakon.*

Desoxytoluoin wird in alkoholischer Lösung mit Natrium-amalgam auf dem Wasserbade einige Stunden lang gekocht; dabei scheidet sich ein flockiger Körper aus, welcher von der alkoholischen Flüssigkeit und dem Quecksilber getrennt wird. Zum Filtrat giebt man Wasser und verdampft den Alkohol; es bleibt eine in Wasser nicht lösliche Masse zurück, welche aus Alkohol umkrystallisirt, farblose Krystalle giebt und bei 148° schmilzt.

0,1390 g gaben 0,4342 CO<sub>2</sub> und 0,1041 H<sub>2</sub>O.

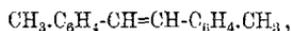
	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$	
C	84,90	85,21
H	8,02	8,38

Die Reduction hat also im Sinne folgender Gleichung stattgefunden:



<sup>8)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 383.

Wird die Eisessiglösung des Körpers mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so entsteht durch Wasserabspaltung p-Dimethylstilben,



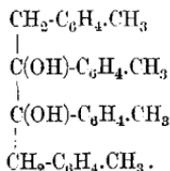
vom Schmelzp. 176—177°.

Die bei der Reduction abgeschiedenen, in Alkohol schwer löslichen Flocken gaben nach mehrmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol rein weisse Krystalle vom Schmelzp. 226°.

0,1264 g gaben 0,3967 CO<sub>2</sub> und 0,0902 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>32</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	
C	85,28	85,61
N	7,61	7,99

Das analytische Ergebniss und der hohe Schmelzpunkt machen es wahrscheinlich, dass der Körper das Pinakon von folgender Formel ist:



## Condensation des Dichloracetals mit Anisol und Phenetol;

von *H. Wiechell*.

### *Dianisyl*dichloräthan, (CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>=CH-CHCl<sub>2</sub>.

Bei der Condensation des Dichloracetals mit Anisol und Phenetol muss die Schwefelsäure mit Eisessig verdünnt werden, weil sie anderenfalls sulfurirend wirkt.

Zu einer Mischung von 90 g Dichloracetal und 120 g Anisol mit 100 g Eisessig lässt man 250 g concentrirte Schwefelsäure tropfenweise unter fortwährendem Umschütteln zufließen, indem man darauf achtet, dass die Temperatur des