

180 Elbs: Beiträge z. Kenntniss aromatischer Ketone.

3) Die Melanurensäure reagirt auf Fünffach-Chlorphosphor unter Bildung von Phosphoroxychlorid und Cyanurchlorid.

4) Gegen sonstige Agentien verhält sich die Säure sehr indifferent.

Leipzig, im August 1885.

Beiträge zur Kenntniss aromatischer Ketone.

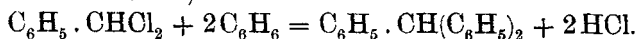
Erste Mittheilung;

von

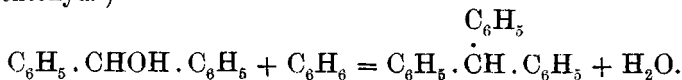
Karl Elbs.

Bei Gelegenheit der Untersuchungen über Triphenylmethan und einige seiner Homologen bedurfte ich ausser der gewöhnlichen Methode zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen der Triphenylmethangruppe — Einwirkung von Chloroform oder Chlorpikrin auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid — noch andere Verfahren, weil das ersterwähnte nur solche homologe Triphenylmethane liefert, welche am Methankohlenstoffatom 3 gleiche aromatische Reste gebunden enthalten. Von den vielen bekannten Darstellungsweisen erschienen folgende praktisch brauchbar:

1. Die Umsetzung von Benzalchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid.¹⁾



2. Die Condensation secundärer aromatischer Alkohole mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mittelst Phosphor-pentoxyd.²⁾



¹⁾ Böttinger, Ber. Berl. chem. Ges. 12, 976.

²⁾ Baeyer u. Hemilian, das. 7, 1204.

3. Die Zersetzung der β -Pinakoline durch Alkalien.¹⁾
 $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O = (C_6H_5)_3 \cdot CH + C_6H_5 \cdot COOH.$

Die erste Synthese erwies sich der schlechten Ausbeute wegen als ungeeignet. Günstigere Resultate lieferten die beiden andern. Das ursprüngliche Ausgangsmaterial für dieselben bildet das Benzophenon und seine Homologen. Zur Gewinnung dieser Ketone konnte nur die Friedel-Crafts'sche Synthese in Betracht kommen, welche schon vielfach dazu gedient hatte, jedoch ohne dass bisher in allgemeinerer Weise die günstigsten Versuchsbedingungen festgestellt und genaue, ins Einzelne gehende Angaben darüber bekannt gemacht wurden. Das nächste Ziel der Untersuchung war also, für die Darstellung der aromatischen Ketone mittelst der Reaction von Friedel und Crafts ein Verfahren auszuarbeiten, welches in weiterem Umfange zuverlässig brauchbar war. Dieses Ziel liess sich in befriedigender Weise erreichen, und da in Folge dessen eine Reihe von Ketonen in grösserer Menge zur Verfügung standen, so wurden dieselben nicht lediglich in oben erwähntem Sinne zur Synthese von Homologen des Triphenylmethans verwendet, sondern auch, sofern sie wenig oder gar nicht bekannt waren, anderweitig untersucht, so betreffs ihrer Fähigkeit, durch Condensation unter Wasseraustritt homologe Anthracene zu bilden.

Verfahren zur Darstellung der Homologen des Benzophenons.

Kohlenwasserstoff und Säurechlorid werden in äquivalenten Mengen gemischt und nöthigenfalls so viel Schwefelkohlenstoff zugesetzt, dass eine klare Lösung entsteht. In einen geräumigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben giesst man eine dem Volumen obiger Mischung entsprechende Menge Schwefelkohlenstoff, trägt ungefähr so viel Chloraluminium ein, als das Gewicht des angewandten Säurechlorids ausmacht und giebt durch den Kühler in kleinen Mengen das Gemisch zu, indem man jeweils abwartet, bis

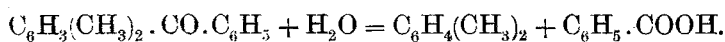
¹⁾ Thörner u. Zinke, Ber. Berl. chem. Ges. 10, 1475; 11, 65.

die unter starker Salzsäureentwicklung und freiwilliger Erwärmung vor sich gehende Reaction nachgelassen hat. Wenn alles eingetragen ist, so erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwicklung nahezu aufhört. Nach dem Erkalten giesst man durch den Kühler sehr wenig Wasser hinab und schüttelt um; nach Ablauf der stürmischen Einwirkung wiederholt man den Wasserzusatz, bis keine Reaction mehr stattfindet und destillirt hierauf mit Wasserdampf. Dadurch zersetzt sich allenfalls noch vorhandenes Säurechlorid; Schwefelkohlenstoff und noch unangegriffener Kohlenwasserstoff gehen vollständig, die aus dem Säurechlorid entstandene Säure je nach Umständen ganz oder theilweise über, während die Homologen des Benzophenons, welche nur spurenweise mit Wasserdämpfen flüchtig sind, als braungefärbte, schwere Oele oder gelbe, butterartige Massen zurückbleiben. Man giesst die überstehende wässrige Chloraluminiumlösung ab, so gut es angeht, setzt sehr verdünnte rohe Salzsäure zu und leitet nochmals $\frac{1}{2}$ Stunde lang Dampf ein; dann wird die wässrige Flüssigkeit wieder abgossen, das Keton mit Wasser gewaschen, sehr verdünnte Natronlauge zugegeben, wiederum $\frac{1}{2}$ Stunde lang Dampf eingeleitet und mit Wasser gewaschen. Man trennt nun das Keton im Scheidetrichter vom Wasser, erwärmt es, um alle Feuchtigkeit zu vertreiben, kurze Zeit auf 110° und unterwirft es der fractionirten Destillation. In Fällen, wo das Vorhandensein von Isomeren ausgeschlossen ist, bleibt schon bei der ersten Destillation der Siedepunkt fast ganz constant. Die Ausbeute an reinen Ketonen beträgt 50% — 80% der berechneten.

Alle bei der Ausführung der Synthese in Anwendung kommenden Gefässe und Substanzen müssen natürlich gut getrocknet sein. Um während der Darstellung das Eindringen von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre zu verhindern, empfiehlt es sich, in das Gasleitungsrohr, welches aus dem obern Ende des Kühlers den Chlorwasserstoff wegführt, ein Chlorcalciumrohr einzuschalten.

Die vortheilhafte Wirkung des Schwefelkohlenstoffs ist eine dreifache; fürs erste dient er als Verdünnungsmittel,

welches eine langsame, ruhige Umsetzung sichert; dann hält er beim Erwärmen auf dem Wasserbade die Temperatur stets in der für die Reaction günstigsten Höhe von etwa 50° und schliesslich verhindert er, dass bei der heftigen Einwirkung des Wassers auf die Reactionsmasse ein Theil der letzteren verharzt; specielle Versuche, wobei vor dem Wasserzusatz der Schwefelkohlenstoff abdestillirt wurde, zeigten, dass gerade der letzterwähnte Umstand recht wesentlich ist, zumal neben der Verharzung der Ketone noch eine theilweise Zersetzung eintritt. Reine Ketone, mit Chloraluminium gemischt und mit Wasser versetzt, liefern neben Harzen mehr oder weniger Kohlenwasserstoff und Säure, indem beispielsweise nach folgender Gleichung Umsetzung stattfindet:



Die Menge des Aluminiumchlorids lässt sich in manchen Fällen bis auf die Hälfte vom Gewichte des angewandten Säurechlorids ermässigen ohne Beeinträchtigung der Ausbeute. Die zur Umsetzung nöthige Zeit wechselt von $\frac{1}{2}$ bis zu 2 Tagen. Wenn die Reaction, wie es mitunter vorkommt, in der Kälte nicht sofort von selbst eintritt, so genügt eine geringe Erwärmung, um sie einzuleiten.

Ein Auskochen des Rohproduktes mit verdünnter Salzsäure ist nothwendig, um die Ketone frei von Thonerde zu erhalten; die ursprüngliche Reactionsmasse scheint nämlich die Ketone grösstentheils nicht im freien Zustande, sondern als Chloraluminiumverbindungen zu enthalten, welche allerdings sehr unbeständig sind, aber nur schwer sich vollkommen zersetzen; dazu kommt noch, dass ausgeschiedenes Thonerdehydrat mit der organischen Substanz sich zu einer emulsionsartigen Masse innig mischt, durch die Salzsäure jedoch leicht in Lösung gebracht wird. Unterwirft man ein Keton, ohne es vorher mit Salzsäure ausgekocht zu haben, der Destillation, so tritt unter Thonerdeabscheidung eine mehr oder minder beträchtliche Verkohlung ein, wodurch die Ausbeute verringert und die Reindarstellung erschwert wird. Manche Homologe des Benzophenons werden durch

heisse Salzsäure etwas angegriffen, weshalb man diese sehr verdünnt nehmen muss und das Kochen damit nicht allzu lange fortsetzen darf. Das nämliche gilt für die Natronlauge, welche man in vielen Fällen zweckmässig durch Sodaauslösung ersetzt. Der Zusatz von Alkali dient zur vollständigen Entfernung der aus den Säurechloriden herrührenden organischen Säuren, was sich durch blosses Destilliren mit Dampf nur sehr schwer erreichen lässt; bei der Darstellung symmetrischer Ketone mittelst Phosgen unterbleibt er selbstverständlich.

Was den Umfang der Brauchbarkeit dieser eben beschriebenen Darstellungsmethode anbelangt, so gibt sie sehr gute Resultate bei Benzol und seinen Homologen, weniger gute bei den complicirteren aromatischen Kohlenwasserstoffen, wo sie mitunter ganz im Stiche lässt. Im Kern halogenisirte Kohlenwasserstoffe reagiren schlecht, Nitrokörper gar nicht; im Molekül des Säurechlorids eingelagerte negative Atome oder Gruppen beeinträchtigen dagegen die Umsetzung gewöhnlich nicht.

Reduction der aromatischen Ketone zu secundären Alkoholen.

Die Verwendung von Natriumamalgam ist zur Ueberführung grösserer Mengen von Ketonen in die entsprechenden Alkohole unbequem und kostspielig; es wurde deshalb als Reduktionsmittel nach dem Vorgange von Zagumenny¹⁾ Zinkstaub und Kali angewendet. Folgendes Verfahren hat sich bewährt: 1 Theil Keton wird in 10—20 Theilen Weingeist gelöst und 5—10 Theile Zinkstaub nebst einigen Cubikcentimetern sehr concentrirter wässriger Kalilauge zugegeben. Man lässt es einige Tage an einem warmen Orte stehen unter zeitweiligem Umschütteln und Zusatz von ein paar Tropfen Kalilauge. Erwärmung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler beschleunigt zwar die Reduktion, ist aber unnöthig und insofern nachtheilig, als leicht Verunreinigung des Produktes durch braunes Harz eintritt. Um den Alko-

¹⁾ Zagumenny, Ann. Chem. Pharm. 184, 174.

hol rein zu gewinnen, giesst man die klare Lösung vom Zinkstaub ab, wäscht denselben noch mit etwas Weingeist aus und versetzt mit viel Wasser; das ausgefällte Carbinol wird destillirt oder umkrystallisirt. Da manche dieser Alkohole in Wasser merklich löslich sind, so erleidet man bei dem eben besprochenen Verfahren einen Verlust. Es lässt sich dies vermeiden, wenn man in die ursprüngliche Lösung Kohlensäure einleitet, wodurch der grösste Theil des Kalis und alles Zink als Carbonate ausgefällt werden, dann filtrirt und krystallisiren lässt oder destillirt. Man gewinnt 60% bis 80% der berechneten Menge an reinem Alkohol.

Die Condensation der secundären Alkohole mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu homologen Triphenylmethanen wurde ganz nach den von Hemilian¹⁾ veröffentlichten Angaben ausgeführt.

Darstellung der β -Pinakoline.

Die Darstellung der β -Pinakoline geschah nach der von Thörner²⁾ zur Gewinnung des β -Phenyltolylpinakolins gegebenen Vorschrift durch Kochen der Ketone mit Zink und alkoholischer Salzsäure während mehrerer Tage. Es bilden sich bei dieser Reduction ziemlich viele Nebenprodukte und da die β -Pinakoline nicht unzersetzt destillirbar sind, auch meistens nur geringe Krystallisationsfähigkeit besitzen, so ist es manchmal schwer, sie rein zu erhalten. Aus diesem Grunde stellt man Kohlenwasserstoffe der Triphenylmethangruppe fast ausnahmslos bequemer dar durch Condensation secundärer aromatischer Alkohole als durch Spaltung von β -Pinakolinen.

Synthese von Anthracenen durch Wasserabspaltung aus aromatischen Ketonen.

Unsre Kenntniss der Homologen des Anthracens ist bis jetzt noch eine ziemlich lückenhafte; es rührt dies daher, dass dieselben im Steinkohlentheer anscheinend nur in

¹⁾ Hemilian, Ber. Berl. chem. Ges. 7, 1204.

²⁾ Thörner, Ann. Chem. Pharm. 189, 110.

damit ein Weg gegeben, um von leicht zu beschaffenden aromatischen Ketonen zu homologen Anthracenen zu gelangen, deren Struktur überdies kaum zweifelhaft war, da man von dem als Ausgangsmaterial dienenden Keton her die Stellung der Seitenketten kannte, und eine Umlagerung derselben bei der Wasserabspaltung durch einfache Erhitzung unwahrscheinlich schien.

Die bis jetzt angestellten, zum Theil schon kurz veröffentlichten Untersuchungen¹⁾ lassen noch keinen sichern Schluss darüber zu, innerhalb welcher Grenzen und unter welchen Umständen die besprochene Synthese homologer Anthracene allgemein ausführbar ist. Denn während die Condensation in einzelnen Fällen leicht vor sich geht, gelingt sie in andern nicht, ohne dass sich ein Grund dafür erkennen lässt. Bei solchen Ketonen, welche durch blosses Erhitzen keine Anthracenbildung zeigen, lässt sich dieselbe auch nicht herbeiführen durch Condensationsmittel. Ohne Erfolg wurden als solche versucht: concentrirte Schwefelsäure, saures schwefelsaures Kalium, Phosphorpentoxyd, Chlorzink.

Zur Ausführung der Condensation erhitzt man die Ketone in kleinen, langhalsigen Kolben 3—6 Tage lang bis eben zum Sieden. Dann wird die feste, schwarzbraune Masse mit siedendem Alkohol ausgezogen, wobei sich allmählich alles löst bis auf einen geringen verkohlten Rückstand; die Anthracene erhält man aus der alkoholischen Lösung gewöhnlich als hellbraune krystallinische Pulver oder Krusten, welche zur Reinigung aus Schwefelkohlenstoff oder Benzol umkrystallisirt werden; am schnellsten gewinnt man kleine Mengen reiner Substanz durch vorsichtige Sublimation der unreinen, aus Alkohol abgeschiedenen Krystalle. Das Rohprodukt zu sublimiren ist unvortheilhaft, weil der grösste Theil dabei verkohlt. Die ursprünglichen alkoholischen Mutterlaugen hinterlassen beim Eindunsten beträchtliche Mengen dicker brauner Oele, welche der Hauptsache nach

¹⁾ Elbs u. Larsen, Ber. Berl. chem. Ges. 17, 2848. Claus u. Elbs, das. 18, 1797.

aus unveränderten Ketonen bestehen; man verarbeitet sie am besten ohne weitere Reinigung durch nochmaliges Erhitzen auf Anthracene.

Weitere Mittheilungen werden die speciellen Resultate der hauptsächlich in den angedeuteten Richtungen an einer Reihe von Homologen des Benzophenons ausgeführten Untersuchungen enthalten.

Freiburg, im Januar 1886.

Ueber einige Abkömmlinge des Schwefelharnstoffes;

von

G. M^s Gowan.

Im Anschluss an meine Arbeit „über Abkömmlinge der Methylsulfonsäure etc.“¹⁾ habe ich, angeregt durch eine Mittheilung des Hrn. O. Loew, Schwefelharnstoff auf Trichlormethylsulfonylchlorid einwirken lassen. Dadurch wurde ich zum Studium einiger Schwefelharnstoff-Verbindungen geführt.

Wird zu einer wässrigen Lösung von Schwefelharnstoff obiges Chlorid gefügt, so findet in der Kälte keine Reaction statt; in der Wärme aber löst sich dasselbe allmählich unter Abscheidung von Schwefel auf. Wenn dagegen eine kühle Lösung des Schwefelharnstoffs in 80—90 procent. Alkohol mit jenem Chlorid versetzt wird, so scheiden sich unter Wärmeentwicklung reichlich Nadeln aus, deren Menge durch Zusatz von Aether vermehrt wird.

Diese Verbindung ist identisch mit dem von Claus²⁾, durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelharnstoff erhaltenen Dischwefelharnstoffdichlorid: $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$. Aus Trichlormethylsulfonylchlorid stellt man dasselbe am besten durch allmähliches Zufügen von reinem Chlorid (1 Mol.) zu der

¹⁾ Dies Journ. [2] 30, 280 ff.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 139.