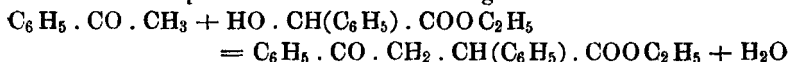


Zeit hat Klingemann <sup>1)</sup> eine ähnliche Constitution für einige andere Verbindungen beansprucht. Wie er bemerkt, gewinnt diese Ansicht an Wahrscheinlichkeit durch die von mir constatirte Zersetzung des Hydrazons des Desylacetophenons durch längeres Kochen mit Essigsäure in 1, 2, 4, 5-Tetraphenylpyrrol. Doch muss man ihm zugeben, dass die Constitution in keinem einzigen Falle auch nur mit einiger Gewissheit nachgewiesen ist. Ich bin damit beschäftigt, die Producte der trockenen Destillation dieser Hydrazone zu untersuchen, in der Hoffnung, dass dadurch etwas Licht auf das Problem geworfen werden wird.

Was nun die Verallgemeinerung der Wirkung des Cyankaliums betrifft, so wurden Versuche in sehr vielen Richtungen angestellt, und haben die Resultate in mehreren Fällen Gründe zu einer Fortsetzung derselben geliefert. Bei dem Aceton ist die Untersuchung abgeschlossen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Mittheilung beschrieben. Ueber die anderen hoffe ich bald mittheilen zu können.

Einige negative Resultate sind auch bemerkenswerth ausgefallen. Ein Versuch z. B., Phenacylphenylelessigsäureester aus Mandelsäureester und Acetophenon nach der Gleichung



zu erhalten, ist gescheitert, wahrscheinlich, weil das Cyankalium zur Verseifung des Esters verbraucht wurde. Ueberhaupt scheinen die Säureester für diese Reaction unwendbar zu sein. Ein Versuch von Knoevenagel macht es aber wahrscheinlich, dass dieselbe mit den entsprechenden Nitrilen gelingen würde.

Crawfordsville, Ind. Laboratorium des Wabash College.

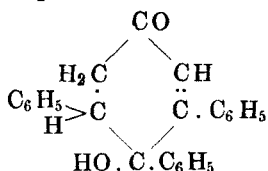
## 12. Alexander Smith: Ueber die Condensation von Aceton mit Benzoïn mittels Cyankalium.

(Eingegangen am 7. Januar.)

In der vorangehenden Mittheilung wurde die condensirende Einwirkung von Spuren von Cyankalium auf Mischungen von Acetophenon mit verschiedenen Ketolen besprochen. Da eine ähnliche Einwirkung bei Ketonen der Fettreihe auch zu erwarten war, wurde das Verhalten von Benzoïn mit Aceton untersucht. Es konnte ohne Schwierigkeit eine Substanz der Zusammensetzung  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2$  dargestellt werden. Im folgenden wird über die Bildungsweise und Eigenschaften dieses Körpers berichtet. Derselbe schien ein

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 269, 105.

## Ketoxxytriphenyltetrahydrobenzol,

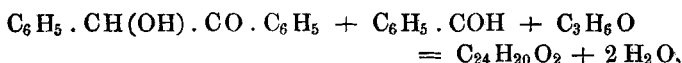


zu sein.

Am besten lässt sich diese Substanz durch Erhitzen von 15 g Benzoin und 5 g Aceton mit 30 g Alkohol, 1—2 g Wasser und 1 g Cyankalium in einem Einschmelzrohr bereiten. Die Erhitzung dauert 3—4 Stunden und die Temperatur darf dabei 110° nicht übersteigen. Wenn die Erhitzungsdauer zu lang oder die Temperatur zu hoch ist, so tritt eine Verharzung ein, welche die Reinigung etwas erschwert. Beim Erkalten findet sich das Rohr mit einer Masse langer, weisser Nadeln gefüllt, die von einer gelben Flüssigkeit durchtränkt ist. Beim Oeffnen des Rohres ist kein Druck zu bemerken. Der Rohrinhalt wird auf ein Filter gebracht und mit kaltem Alkohol und später Eisessig mehrmals gewaschen. Die zurückgebliebene Substanz kann aus Eisessig umkrystallisirt werden. Sie besteht aus langen, dünnen weissen Nadeln, die bei 248° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 4.5 g.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2$  Proc.: C 84.70, H 5.88; gef. Proc.: C 84.54, H 6.02.

Die Einwirkung war daher nach folgender Gleichung<sup>1)</sup> verlaufen:



wobei eine Spaltung eines Theiles des Benzoin's in Benzaldehyd angenommen werden muss. Spätere Versuche haben diese Annahme vollkommen bestätigt.

Die Substanz ist in kaltem Eisessig, Alkohol und Benzol unlöslich. Aus heissem Alkohol und Benzol lässt sie sich umkrystallisiren.

Japp und Raschen<sup>2)</sup> beschreiben eine Verbindung, die sie aus Benzoin und Aceton mit alkoholischer Kalilösung erhalten haben. Sie geben den Schmelzpunkt bei 249—250° an, und ihre Analysen haben zu der Formel  $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{O}_3$  geführt. Diese Verbindung haben sie<sup>3)</sup> zuerst bei Versuchen der Condensationsproducte aus Aethylalkohol und Benzoin zu erhalten, in Händen gehabt. Anfangs haben

<sup>1)</sup> vergl. Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetophenon in der vorangehenden Mittheilung.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. LVII, 1890, 783. Diese Berichte 23, Ref. 640.

<sup>3)</sup> Proc. chem. Soc. 20. Mai 1886, 203.

sie ihr die Formel  $C_{46}H_{40}O_4$  zugeschrieben, indem sie glaubten, dass sie aus Alkohol und Benzoin entstand. Später haben sie<sup>1)</sup> erkannt, dass die Reaction auf der Anwesenheit einer Verunreinigung im Alkohol beruht.

Dieser Körper ist mit dem meinigen identisch. Die Formel  $C_{34}H_{28}O_3$ , welche 84.30 pCt. Kohlenstoff und 5.78 pCt. Wasserstoff fordert, ist aber mit meiner Analyse gar nicht vereinbar. Allein ich hatte schon damals, als sie<sup>2)</sup> die Notiz darüber veröffentlichten, mehrere Derivate desselben dargestellt, welche die Formel  $C_{24}H_{20}O_2$  vollständig bestätigten. Ich habe den Körper nach ihrer Angabe dargestellt und gefunden, dass er sich in allen Beziehungen dem meinigen ähnlich verhält. Nur bei der Darstellung der unten beschriebenen acetylierten Verbindung fand ich, dass Acetylchlorid gebraucht werden musste, weil Essigsäureanhydrid und eine Spur Zinkchlorid nur sehr langsam und unvollständig einwirkten. Bei der mittels Cyankalium bereiteten Verbindung vollzieht sich die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid innerhalb zwei Stunden. Diese Abweichung beruht wohl auf einem physikalischen Aggregations-Unterschied.

Um auf die Constitution dieser Substanz etwas Licht zu werfen, wurde sie zunächst mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin behandelt.

#### Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

Ein Molekül der Substanz wurde mit drei Molekülen Hydroxylaminchlorhydrat in Alkohol unter Rückfluss gekocht. Nach einiger Zeit geht alles in Lösung und später fängt eine Ausscheidung des Oxims an. Beim Erkalten fällt dasselbe in feinen weissen Nadeln reichlich aus. Es wurde aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. In reinem Zustande schmilzt es bei  $233-234^{\circ}$ . Die Analyse giebt Zahlen, die auf ein Monoxim stimmen.

Ber. für  $C_{24}H_{21}O_2N$  Proc.: N 3.9; gef. Proc.: N 3.5.

Das Monoxim ist in warmem Alkohol, Aether und Essigsäure löslich, in Ligroin nur sehr wenig löslich.

Das Hydrazon erhält man am besten, indem man eine Mischung von 1 Mol. des Tetrahydrobenzolderivats mit 2 Mol. in Eisessig gelöstem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erwärmt. Das Product fällt beim Abkühlen in gelben Nadeln aus, die aus Eisessig umkrystallisirt werden können. Bei der Umkrystallisation geht viel verloren, wegen der Abneigung der Substanz wieder auszufallen. Nach längerem Stehen erhält man feine, gelbe Nadeln, die bei  $197^{\circ}$  schmelzen.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. XLIX, 1886, 832.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. LVII, 1890, 783.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{20}ON_2C_6H_6$  Proc.: N 6.5; gef. Proc.: N 6.3.

Es liegt also ein Monophenylhydrazon vor.

Zur weiteren Aufklärung der Constitution der Substanz wurde nun die

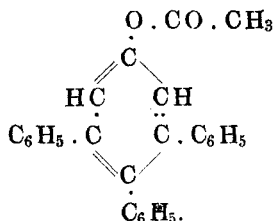
#### Einwirkung von Essigsäureanhydrid

versucht. Das Tetrahydrobenzolderivat wurde mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler zwei Stunden gekocht. Dabei wird die Einwirkung durch Hinzufügung einer Spur Zinkchlorid sehr erleichtert. Aus dem erkalteten Gemisch scheidet sich das Acetylderivat in langen Nadeln ab. Aus Eisessig umkrystallisirt schmilzt es bei  $189^{\circ}$ . Später fand ich, dass dasselbe Ziel durch Kochen des Ausgangsmaterials in Essigsäurelösung mit überschüssigem Acetylchlorid noch leichter erreicht werden kann.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{20}O_2$  Proc.: C 85.71, H 5.49; gef. Proc.: C 85.76, H 5.38.

Es hat also eine Einwirkung von Essigsäureanhydrid unter Abscheidung eines Moleküls Wasser stattgefunden.

Die Constitution des Acetylderivats scheint folgende zu sein:



Es ist also das acetylrte Triphenylphenol und in der That entsteht daraus durch Verseifung

#### Triphenylphenol, $C_6H_2(C_6H_5)_3OH$ .

Man erwärmt das Acetyltriphenylphenol mit alkoholischem Kali einige Minuten auf dem Wasserbad, setzt verdünnte Salzsäure hinzu und saugt die breiartige Masse auf einem Filter ab. Das amorphe Triphenylphenol wird aus Eisessig umkrystallisirt. Es bildet flache, federartige Nadeln, die bei  $226^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{18}O$  Proc.: C 89.44, H 5.59; gef. Proc. C 89.23, H 5.75.

Das Triphenylphenol krystallisirt aus heissem Alkohol in dicken Nadeln. Es ist in Benzol und Chloroform etwas löslich. In Kalilauge ist es merkwürdigerweise unlöslich. Dies ist aber bei mehrfach substituirten Phenolen nicht unbekannt. Das Mono- und Dibenzylthymol von Mazzara<sup>1)</sup> sind dem Triphenylphenol in dieser

<sup>1)</sup> Gazzetta 11, (1881), 350. Berichte 14, 2834.

Beziehung ähnlich. Wie diese wird es in Benzollösung von Natrium angegriffen. Es giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Mit Phenylhydrazin fand keine Einwirkung statt. Bemerkenswerth war es, dass das Acetylderivat durch dasselbe Reagens in essigsaurer Lösung einfach verseift wird.

Um den entsprechenden Kohlenwasserstoff zu erhalten, wurde das Triphenylphenol über Zinkstaub destillirt. Es entsteht dabei eine bei  $157^{\circ}$  schmelzende Verbindung die wohl das erwartete 1, 2, 3-Triphenylbenzol ist. Die Verflüchtigung von einer grossen Menge unzersetzten Triphenylphenols hat die Reinigung des Kohlenwasserstoffs ausserordentlich erschwert. Ich habe leider eine zu einer Analyse hinreichende Menge der reinen Substanz nicht erhalten können. Das reine Product ist in Benzol sehr löslich. Es krystallisirt aus Eisessig in federartigen Nadeln. Das isomere *s*-Triphenylbenzol ist von Berthold und Engler<sup>1)</sup> und später von Béhal<sup>2)</sup> dargestellt worden und schmilzt bei  $169^{\circ}$ — $170^{\circ}$ . Schmidt und Schultz<sup>3)</sup> haben bei der Bildung von Diphenyl aus Benzol ein von ihnen Benzerythren genannte Substanz erhalten, die bei  $207^{\circ}$ — $208^{\circ}$  schmolz und die Zusammensetzung  $C_{24}H_{18}O$  besass. Sie vermutheten, dass sie ein Isomeres des *s*-Triphenylbenzols sei.

#### Constitution der Substanz, $C_{24}H_{20}O_2$ .

Die oben beschriebenen Umwandlungen deuten ziemlich klar auf die angegebene Constitution hin. Die Ansicht, dass die Ringschliessung schon bei der Entstehung der Substanz  $C_{24}H_{20}O_2$  eingetreten ist, und nicht erst bei der Acetylirung derselben, wird durch folgende Thatsachen bestätigt. Der Schmelzpunkt ist sehr hoch. In Chloroformlösung nimmt sie kein Brom auf. Gegen oxydirende Mittel ist sie ausserordentlich beständig. Verschiedene Oxydationsmittel lieferten immer nur Benzoëssäure. Durch Destillation über Zinkstaub erhielt man dieselbe bei  $157^{\circ}$  schmelzende Substanz wie aus Triphenylphenol und in gleicher Menge. Es muss auch erwähnt werden, dass ich auf keine Weise ein Molekül Wasser direct und glatt abzuspalten vermochte; ein Vorgang, der, wenn obige Formel richtig ist, doch von vorne herein leicht erscheint. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird ein Theil in Triphenylphenol umgewandelt.

Was nun die Theorie der Bildung dieser Substanz betrifft, so darf man nicht sagen, dass alles ganz klar ist. Doch habe ich einige weitere Erfahrungen gemacht, welche die Aufstellung einer Theorie gestatten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 1123.

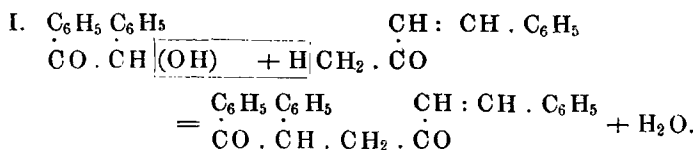
<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 144 c.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 203, 134.

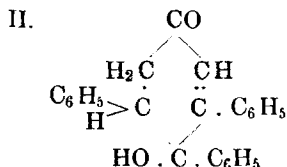
Von einer Discussion der verschiedenen Theorien der Benzoinbildung ganz abgesehen, scheint hier die Annahme zu genügen, dass Cyankalium wie schwaches Kali einwirkt. Wenn diese Theorie auch für die Benzoinbildung selbst gilt, so muss dem Benzaldehyd zunächst Wasser addirt und dann anderweitig wieder abgespalten werden.

Bei dem Acetonderivat wirkt wohl zunächst der aus Benzoin entstandene Benzaldehyd unter Bildung von Benzalaceton ein.

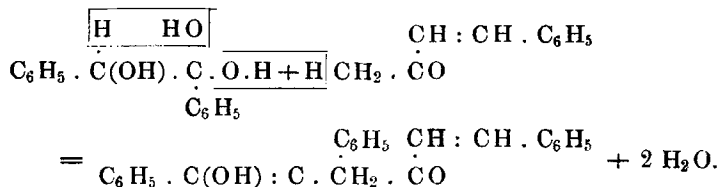
Dann reagirt damit das Benzoin in ähnlicher Weise wie bei der Bildung von Desylacetophenon.



Dann erfolgt Umlagerung und Ringschliessung und es entsteht:



Die kaliähnliche Einwirkung des Cyankaliums ist um so mehr wahrscheinlich, als, wie oben erwähnt wird, dieselbe Verbindung auch durch Condensation vermittelt verdünnter Kalilauge entsteht. Es ist natürlich möglich, auch die zweite Stufe durch Anlagerung von Wasser zu repräsentiren. In diesem Falle müsste die Bildung des Desylacetophenons durch eine ähnliche Addition erklärt werden und es käme ihm eine andere Constitution zu.

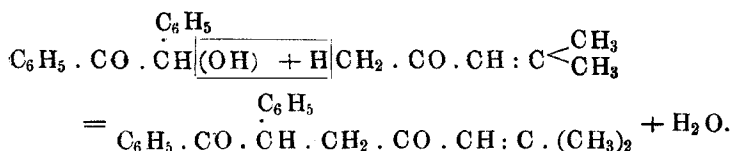


Da aber die Verbindung kein Brom aufnimmt, so halte ich die erste Annahme für die wahrscheinlichere.

Wenn nun der Verlauf der Reaction der obige war, so liesse es sich erwarten, dass Benzoin mit Benzalaceton dieselbe Verbindung liefern würde. Diese Vermuthung hat sich auch völlig bestätigt. Werden je ein Mol. Benzoin und Benzalaceton in verdünntem Alkohol mit etwas Cyankalium zwei Stunden gekocht, so fällt das Tetrahydro-

benzolderivat beim Erkalten reichlich aus. Aus Eisessig umkrystallisiert, zeigt es dieselben Eigenschaften und bildet mit Hydroxylamin ein Oxim, welches mit dem oben beschriebenen identisch ist.

Endlich wurde ein gleicher Versuch mit Benzoin und Mesityloxyd gemacht. In diesem Falle war eine Ringschliessung kaum denkbar. Die Kette sollte offen bleiben und die Reaction nach folgender Gleichung, unter Bildung von Desylmesityloxyd verlaufen.



Ganz wider Erwarten entstand in reichlicher Menge dasselbe Tetrahydrobenzolderivat wie vorher, dessen Bildung nur durch Spaltung des Mesityloxyds möglich ist. Um eine wesentliche Verunreinigung des Mesityloxyds durch Aceton auszuschliessen, wurde dasselbe vor der Benutzung fractionirt. Es wird hierdurch also eine Stütze der obigen Theorie beigebracht.

Aus dem Reactionsproduct wurde auch eine bei 110—112° schmelzende Verbindung isolirt, die wohl das erwartete Desylmesityloxyd darstellt. Diese Substanz wird gelegentlich weiter untersucht werden.

Crawfordsville, Ind. Laboratorium des Wabash College.

### 13. E. Dreher und St. v. Kostanecki: Ueber die Constitution der Monooxyxanthone.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Die von dem Einen von uns hervorgehobene Analogie zwischen den Oxyxanthonen und einigen in den Pflanzen vorkommenden gelben Farbstoffen gab Veranlassung zu einer eingehenderen Untersuchung der Hydroxylabkömmlinge des Xanthons, von denen bis vor zwei Jahren nur sehr wenige bekannt waren. Erst die von Kostanecki und Nessler<sup>1)</sup> beschriebene Darstellungsweise gab ein Mittel an die Hand, neue Oxyxanthone in grösserer Zahl zu gewinnen. Besonders liess sie sich für die Darstellung der Monooxyxanthone verwerthen, welche, wie Kostanecki und Rutishauser<sup>2)</sup> mittheilten, alle vier nach unserer Theorie vorausgesehenen in der That erhalten werden konnten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 1814.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1648.