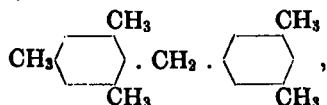


60. M. Weiler: Synthese von Homologen des Diphenylmethans durch Oxydation von Toluol und seinen Homologen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 1. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Bei der Darstellung des *s*-Dimethylbenzaldehyds durch Oxydation des Mesitylens mit mässig verdünnter Schwefelsäure und Braunstein nach dem Verfahren der Société chimique des usines du Rhône¹⁾ erhielt ich ausser dem nach den Angaben allein zu erwartenden *s*-Dimethylbenzaldehyd und der Mesitylensäure vor Allem noch Penta-methyldiphenylmethan,



identisch mit dem früher erhaltenen²⁾. Entsprechend giebt auch Toluol ausser Benzaldehyd und Benzoëssäure hauptsächlich noch *p*- und *o*-Tolylphenylmethan. Diese Resultate liessen vermuthen, dass das erste Oxydationsproduct der Alkohol sei, welcher sich unter dem Einfluss der Schwefelsäure zum Theil mit überschüssigem Kohlenwasserstoff zum Diphenylmethanhomologen condensire, zum Theil weiter zum Aldehyd und zur Säure oxydirt werde. Daraufhin unternommene Versuche, durch Verdünnung der Schwefelsäure mit Eisessig an Stelle des Wassers — entsprechend den Diphenylmethansynthesen von Baeyer und V. Meyer — die Condensation zum Hauptvorgang zu machen, waren von Erfolg gekrönt.

Aus Toluol entsteht Benzaldehyd nur in sehr geringer Menge. Der wohl als Acetat vorhandene Benzylalkohol (1.2 pCt. der Theorie) konnte in Form seiner Chlorcalciumverbindung isolirt werden. Abgesehen von den aus der Essigsäure nur schwierig abzuschheidenden Carbonsäuren und grossen Mengen hochsiedender Kohlenwasserstoffe, war das Hauptproduct ein bei 270—300° siedendes Oel (abzüglich des wiedergewonnenen Toluols 39.5 pCt. der Theorie), welches ausser geringen Mengen von Dihydroanthracen(?) (nur in Form des Anthracens isolirt) ausschliesslich aus *p*- und *o*-Tolylphenylmethan bestand. Dies wurde einerseits durch Behandlung mit Chromylchlorid, andererseits durch Oxydation mit Permanganat bewiesen.

Der mit Ersterem entstehende schwarzbraune Niederschlag lieferte, ausser Spuren von Aldehyden (vielleicht *o*- und *p*-Tolylbenzaldehyd; sicherlich kein Benzaldehyd), als Hauptproduct ein Ketongemisch, welches in *p*-Tolylphenylketon und ein Oel zerlegt wurde. Dass dieses Oel *o*-Tolylphenylketon in beträchtlicher Menge enthielt, bewies die

¹⁾ D. R.-P. 101221.

²⁾ Diese Berichte 33, 340.

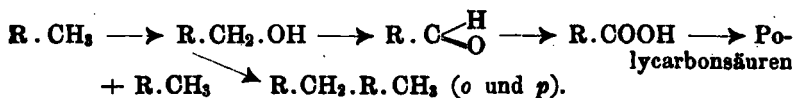
Bildung von Anthrachinon durch Erhitzen mit Bleioxyd. Die Schwefelkohlenstofflösung, in welcher die Reaction vorging, gab wenig Anthracen, vielleicht durch Oxydation von vorhandenem Dihydroanthracen entstanden, und nicht zu reinigende Oele, offenbar Gemische der obigen Ketone mit Chloriden. Da in ihnen nach der Destillation weder Dibenzyl noch Stilben nachzuweisen war, so enthielt das ursprüngliche Kohlenwasserstoffgemenge sicherlich kein Dibenzyl, welches mit Chromylchlorid als solches, als Stilben oder Benzaldehyd leicht nachweisbar ist¹⁾.

Andererseits ergab die Oxydation mit Permanganat Benzoëssäure, Terephthalsäure, *o*-Phtalsäure, *p*- und *o*-Benzoylbenzoëssäure, welche durch ihre Schmelzpunkte und die zum Theil sehr charakteristischen Reactionen identificirt wurden. Die durch ihre hervorragende Schwerlöslichkeit und ihren charakteristischen Methylester nicht zu übersehende *pp*-Diphenyldicarbonsäure, die aus *pp*-Ditolyl hätte entstehen müssen²⁾, war sicherlich nicht vorhanden.

Die entsprechenden Resultate giebt das Mesitylen. Mit Braunstein und 62-procentiger Schwefelsäure entstehen nach Abzug des wieder gewonnenen Mesitylens: 31 pCt. der Theorie *s*-Dimethylbenzaldehyd, wenigstens 3 pCt. Mesitylensäure, 0.9 pCt. eines bei 132—133° schmelzenden Kohlenwasserstoffes, vielleicht Dihydrotetramethylantracen, 11.5 pCt. der Theorie Pentamethyldiphenylmethan, sowie grössere Mengen höherer Kohlenwasserstoffe.

Mit Braunstein, Schwefelsäure und Eisessig dagegen resultirten abzüglich des regenerirten Mesitylens: Spuren von *s*-Dimethylbenzaldehyd, 13.6 pCt. der Theorie Pentamethyldiphenylmethan, 0.7 pCt. des vermuthlichen Dihydrotetramethylantracens, sowie grössere Mengen höherer Kohlenwasserstoffe. *s*-Dimethylbenzylalkohol war in keinem Falle isolirbar. Das ist dadurch erklärlich, dass er viel leichter verharzt und sich condensirt, als sein niederes Homologes. Dieses Verhalten bedingte auch den geringeren und vorsichtigeren Zusatz der Schwefelsäure bei der Reaction.

Der gesammte Vorgang ist also durch folgendes Schema darzustellen:

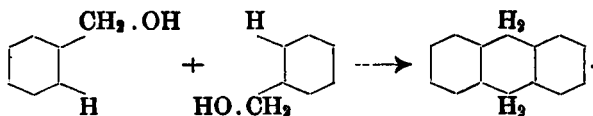


Die Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe ist erklärlich, da die Diphenylmethanhomologen sich einerseits weiter mit dem Alkohol condensiren, andererseits zu höheren Alkoholen oxydirt werden

¹⁾ Weiler, diese Berichte 82, 1054, 1059.

²⁾ Diese Berichte 32, 1061.

können, welche dann auf Kohlenwasserstoffe entsprechend wirken würden. Die Bildung des Dihydroanthracens (bezw. seines Homologen) würde auf doppelte Condensation zweier Alkoholmoleküle oder auf Oxydation des schon gebildeten *o*-Tolylphenylmethans zurückzuführen sein.



Bemerkenswerth ist, dass bei dieser Verkuppelung zweier aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Oxydation nur Diphenylmethanabkömmlinge sich bilden, dagegen nicht einmal Spuren von Dibenzyl- oder Diphenyl-Kohlenwasserstoffen. Im Gegensatz hierzu gelangten Moritz und Wolffenstein¹⁾ durch directe Oxydation von Toluol und seinen Homologen mit Persulfat, Ris und Simon²⁾, sowie Green und Wahl³⁾ durch Oxydation der *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure mit Hypochlorit oder anderen alkalischen Oxydationsmitteln zu Abkömmlingen des Dibenzyls. Andererseits findet bei der Oxydation einfacher Azofarbstoffe mit Braunstein und Schwefelsäure⁴⁾ oder Eisenchlorid⁵⁾ und auch mancher Phenole⁶⁾ directe Verkuppelung zweier aromatischen Kerne statt.

Experimentelles.

Toluol, Braunstein, Schwefelsäure und Eisessig.

Unter beständiger Eiskühlung und Bewegung auf der Schüttelmaschine während der ganzen Reaction wurde eine Mischung von 43 g Toluol, 70 ccm concentrirter Schwefelsäure und 110 ccm Eisessig portionenweise mit einer Aufschlammung von 80 g getrocknetem synthetischem Braunstein in 80 ccm Eisessig versetzt, wobei sich häufig etwas Gas (vermuthlich Sauerstoff) entwickelte. Als der Braunstein auf Zusatz von weiteren 30 ccm Schwefelsäure nach 5½ Stunden verschwunden war, fügte ich innerhalb 3½ Stunden ein Gemisch von 100 ccm concentrirter und 100 ccm rauchender Schwefelsäure (14 pCt. Schwefelsäureanhydrid) hinzu und liess über Nacht stehen. Die braune Masse wurde auf Eis gegossen, das Oel abgehoben und die saure Flüssigkeit ausgeäthert. Nach Entfernung von schwarzen Schmier und Säuren mit Kalilauge ergab zweimalige Destillation (alle Siedepunkte dieser Mittheilung sind corrigirt, die Schmelzpunkte

¹⁾ Diese Berichte 32, 432, 2531.

²⁾ Diese Berichte 30, 2618.

³⁾ Diese Berichte 30, 3097.

⁴⁾ Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R.-P. 84893 u. a.

⁵⁾ Witt und Dedichen, diese Berichte 30, 2660.

⁶⁾ Lehrbuch von Meyer-Jacobson II, 366.

uncorrigirt): 1. $105-130^{\circ} = 9.5$ g (fast Alles von $110-115^{\circ}$, also beinahe reines Toluol), 2. $130-270^{\circ} = 3$ g, 3. $270-300^{\circ} = 12.1$ g, 4. $300-360^{\circ} = 1.2$ g, 5. Rückstände = 10.5 g.

Untersuchung der 2. Fraction.

7.7 g dieser Producte gaben durch Ausschütteln mit Bisulfit u. s. w. 2.9 g sogleich reines Benzaldehydphenylhydrazon (entsprechend 1.6 g Benzaldehyd). Das nach der weiteren Verseifung etwaiger Ester mit methylalkoholischem Natron erhaltene Oel erstarrte auf Zusatz von 3 g fein gepulvertem Chlorcalcium unter Erwärmung zu einem Krystallbrei, der an Aether 2.7 g fast vollständig von $270-280^{\circ}$ siedendes Oel, identisch mit der dritten Hauptfraction, abgab. Die Chlorcalciumverbindung schied mit Wasser 1.2 g schwach gelbliches Oel vom charakteristischen Geruch des Benzylalkohols ab, dessen weitere Identificirung als *p*-Nitrobenzoyl ester leider missglückte.

Untersuchung der 3. Fraction.

Es wurde ein durch nochmalige Destillation erhaltenes Product vom Sdp. $277-295^{\circ}$ benutzt.

A) {Kohlenwasserstoff und Chromylchlorid.

14 g des Oeles in 150 ccm Schwefelkohlenstoff wurden während einer Stunde mit einer Lösung von 26 g frisch über Quecksilber destillirtem Chromylchlorid in 150 ccm Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung versetzt. Erwärmung war kaum wahrnehmbar.

a) Die Producte der Schwefelkohlenstofflösung lieferten durch Destillation ausser 0.5 g bräunlichem, öligem Rückstand 2.7 g Oel vom Sdp. $177-190^{\circ}$ bei 22 mm. Dieses gab nach halbstündigem Kochen unter gewöhnlichem Druck bis zum Aufhören der Anfangs lebhaften Salzsäureentwicklung und durch Destillation bei Atmosphärendruck: $295-310^{\circ} = 1.8$ g; $310-330^{\circ} = 0.1$ g; brauner Rückstand = 0.5 g.

Die beiden ersten Fractionen schieden zusammen 0.15 g, nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol völlig reines Anthracen aus, welches mit einem Vergleichspräparat durch den Schmelzpunkt und die anderen, physikalischen und chemischen Eigenschaften sicher identificirt wurde. Andere feste Producte schied das Oel auch beim Impfen mit Dibenzyl oder Stilben nicht ab. Brom in Schwefelkohlenstoff wurde auch nach längerer Zeit nicht entfärbt.

b) Dem schwarzbraunen Chromatniederschlag entzog Bisulfit nach der Zersetzung nur wenig Aldehyd, welcher mit Phenylhydrazin, neben wenig Oel, 0.15 g citronengelbe Prismen vom Schmp. $195-200^{\circ}$ gab. In Alkohol waren dieselben kaum, in Aether schwer, in kaltem Benzol mässig löslich; die rothbraune Schwefelsäurelösung wurde mit

Amylnitrit grünblau. Benzaldehydphenylhydrazon (Schmp. 155°) war nicht zugegen. Das vom Aldehyd befreite, schwach braune Oel (17 g) lieferte:

190—211° bei 26 mm 8 g hellgelbes Oel,
 211—360° » » » 0.5 g braunes, dickes Oel,
 Rückstand » » » 1 g braunes Harz.

Die erste Fraction schied durch Impfen 2.8 g sogleich reines *p*-Tolylphenylketon ab. Das nicht erstarrende Oel gab auch durch Ueberführung in die Oxime und ihre Acetylderivate keine gut isolirbaren Producte. Dagegen lieferte das regenerirte Ketongemisch durch Destillation über nicht zu stark erhitztem Bleioxyd ein gelbes Destillat, aus dem Alkohol und Aether wenig gelbe Nadeln von Anthrachinon abschieden, deren Menge nach Wiederholung der Operation mit dem öligen Antheil 0.22 g betrug. Der Schmelzpunkt und die anderen physikalischen Eigenschaften, sowie die charakteristischen Färbungen mit Reductionsmitteln sicherten die Identität mit einem Vergleichspräparat.

B) Kohlenwasserstoff und Permanganat.

10.9 g Kohlenwasserstoff werden mit 400 g Wasser und 119 g portionsweise zugesetztem Kaliumpermanganat unter häufigem Rühren 72 Stunden auf dem Dampfbad erhitzt. Hin und wieder zugefügte Salpetersäure neutralisirte den grössten Theil des gebildeten Kalis. Nach Abtrennung von unverändertem Ausgangsmaterial entzog Dampf der angesäuerten Lösung 1.15 g sogleich reine Benzoëssäure. Der mit Dampf nicht flüchtige Antheil wurde heiss filtrirt; das Ungelöste hinterliess nach dem Auskochen mit Alkohol 1 g reine Terephtalsäure, charakterisirt als Dimethylester. Das Gelöste wurde zusammen mit dem alkoholischen Filtrat eingedampft, mit 400 ccm Wasser ausgekocht und heiss filtrirt.

a) Dem in Wasser Ungelösten, einer Mischung von *p*-Benzoylbenzoëssäure und Terephtalsäure, konnte jene durch Wasser nicht entzogen werden, da ihre Gegenwart auch die sonst unlösliche Terephtalsäure wasserlöslich macht. Dagegen gelingt die scharfe Trennung mit kochendem Xylol, welches 0.15 g reine Terephtalsäure (charakterisirt als Dimethylester) zurückliess. Das Filtrat schied 0.25 g sogleich reine *p*-Benzoylbenzoëssäure aus, durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallform mit einem Vergleichspräparat identificirt.

b) Aus dem heissen, wässrigen Filtrat fielen beim Erkalten undeutliche Blätter aus, die durch siedendes Xylol von etwas ungelöster Terephtalsäure (?) und durch Auskochen der Calciumsalze mit 95-proc. Alkohol von etwas *p*-Benzoylbenzoëssäure (?) befreit wurden. Der aus dem alkohollöslichen Calciumsalz regenerirten Säure entzog hoch-

siedendes Ligoïn, in welchem *o*-Phtalsäure unlöslich ist, nur schwierig 0.5 g, nach einmaliger Krystallisation aus Ligoïn reine *o*-Benzoylbenzoëssäure. Dieselbe schmolz ebenso wie ein Vergleichspräparat und die Mischung beider bei 127°, die krystallwasserhaltige Säure bei 95–96°. Durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd und Sand entstanden reichliche Mengen Anthrachinon, identisch mit einem Vergleichspräparat.

c) Das auf 50 ccm eingedampfte, kalte, wässrige Filtrat von b) schied 0.1 g Säure ab, die, mit Phosphorpentoxyd und Sand erhitzt, ein mechanisch leicht trennbares Gemenge von Phtalsäureanhydrid und Anthrachinon sublimiren liess. Durch völliges Eindampfen des kalten, wässrigen Filtrats blieben 0.2 g Säure zurück, die sich schon in 1 ccm heissem Wasser, dagegen nicht in siedendem Xylol lösten. Kochen mit Acetylchlorid und nachfolgende Sublimation lieferten bei 130–131° schmelzende Nadeln von Phtalsäureanhydrid, charakterisirt durch Ueberführung in Phtalsäure und die intensive Fluoresceïn-reaction.

Mesitylen, Braunstein und verdünnte Schwefelsäure.

Eine Mischung von 115 g Mesitylen und 300 ccm 62-procentiger Schwefelsäure wurde unter fortwährendem Rühren bei mässiger Wärme innerhalb 9 Stunden mit 80 g fein pulverisirtem Braunstein versetzt¹⁾ und dann mit Dampf behandelt. Im Rückstand war wenig gefärbte Säure und ein braunes, neutrales Oel, welches bei 20 mm die Fractionen lieferte:

- 190° = 0.6 g schwach gelbliches, nicht erstarrendes Oel,
- 190–240° = 4 g grösstentheils erstarrendes, gelbliches Oel,
- 240–360° = 2.5 g » » braunes Oel.

Rückstand 2 g braunes Harz.

Das Dampfdestillat wurde getrennt in: 1.2 g Mesitylensäure, 12 g reinen *s*-Dimethylbenzaldehyd, 80 g Mesitylen, wenig über 350° und 3.5 g von 320–350° siedende Kohlenwasserstoffe, die, mit der zweiten Vacuumfraction zusammen aus Alkohol krystallisirt, 4 g Pentamethyldiphenylmethan und 0.3 g eines Kohlenwasserstoffes vom Schmelzpunkt 132–133° (vgl. unten) ergaben.

Mesitylen, Braunstein, Schwefelsäure und Eisessig.

Unter fortwährendem Schütteln und Kühlen mit Eis wurde eine Mischung von 25 g Mesitylen, 150 ccm Eisessig und 70 ccm concentrirter Schwefelsäure mit einer Aufschlammung von 32.5 g synthetischem Braunstein in 80 ccm Eisessig nach und nach versetzt. Nach 15½ Stunden, als der gesammte Braunstein verbraucht war, fügte ich

¹⁾ Besser wirkt der synthetische.

eine Mischung von 15 ccm Eisessig und 50 ccm concentrirter Schwefelsäure allmählich hinzu und nach 14-stündigem Stehen noch weitere 150 ccm concentrirter Schwefelsäure. Die stark geschwärzte Masse lieferte, am anderen Morgen in der beim Toluol angegebenen Weise verarbeitet, folgende Producte:

—190° = 3.6 g fast reines Mesitylen,

190—290° = 0.3 g,

196—220° bei 24 mm = 5.3 g einer weissen Krystallmasse,

220—270° » 24 » = 2.6 g hellbraunes, nicht erstarrendes Oel,

Rückstände: 9.5 g braunes Harz.

Die zweite Fraction enthielt keine Spur von *s*-Dimethylbenzylalkohol, sondern nur *s*-Dimethylbenzaldehyd, Mesitylen und die Kohlenwasserstoffe der dritten Fraction.

Aus dieser wurden durch häufige Krystallisation aus Alkohol unter Impfen mit Pentamethyldiphenylmethan 2.9 g desselben (Schmp. 67—68°) erhalten. Die Mutterlaugen schieden neben den flachen Nadeln häufig den schon erwähnten, bei 133° schmelzenden Kohlenwasserstoff (Blätter) ab, von dem durch mechanische Trennung und Krystallisation aus Alkohol 0.14 g gewonnen wurden. Der Rest der Fraction war ölig.

Kohlenwasserstoff vom Schmp. 132—133°.

Derselbe ist in Alkohol, aus dem er in Blättern mit quadratischer Umgrenzung, oder auch in dünnen, vierseitigen Prismen mit anscheinend domatischer Endigung krystallisirt, sowie in Aether oder Eisessig bedeutend schwerer löslich als Pentamethyldiphenylmethan. Leichter nehmen ihn Aceton oder Ligroïn auf, besonders leicht Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Er siedet unzersetzt bei 350° (corr.) unter 763 mm (Bestimmung nach Sibolowoff gleichzeitig mit Pentamethyldiphenylmethan und *s*-Tetramethyldibenzyl¹⁾, nach deren corrigirten Siedepunkten die Correction angebracht wurde). Seine nicht fluorescirende alkoholische Lösung bildet mit Pikrinsäure keine Verbindung und wird durch Eisenchlorid auch beim Kochen nicht verändert. Chromsäure in starker Essigsäure verbrennt dagegen den Kohlenwasserstoff schon bei mässiger Wärme rasch und fast vollständig. Nur wenig gelbliches, klebriges Product war fassbar, welches beim Erhitzen ein bei 95—118° schmelzendes, weisses Sublimat gab, zweifellos weder ein Anthrachinon, noch das ebenfalls mögliche Diphenyl.

Mehrere unter einander leider nicht genügend übereinstimmende Analysen des Kohlenwasserstoffes, zu deren Wiederholung das Material mangelte, liessen zwischen den drei in Betracht kommenden

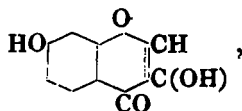
¹⁾ Diese Berichte 33, 341.

Formeln $C_{18}H_{22}$, $C_{18}H_{20}$ und $C_{18}H_{18}$ noch nicht sicher entscheiden. Indessen machen die Entstehung, der hohe Siedepunkt¹⁾, der Mangel der Fluorescenz und die Analogie mit dem beim Toluol durch weitere Oxydation nachgewiesenen Anthracen die Formel des 1,3,5,7-Tetramethyldihydroanthracens wahrscheinlich. Dass es nicht gelang, mit Chromsäure zu einem Anthrachinon zu gelangen, ist erklärlich, da hierdurch auch Mesitylen, *s*-Tetramethyldibenzyl und Pentamethyldiphenylmethan²⁾, sowie andere Kohlenwasserstoffe mit Mesitylen-structur fast völlig verbraunt werden.

61. M. Bloch und St. v. Kostanecki: Ueber das β -Methyl-3-Oxy-Pheno- γ -Pyron (β -Methyl-3-Oxychromon).

(Eingegangen am 29. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

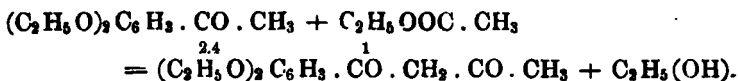
Vor einem Jahre haben Feuerstein und Kostanecki³⁾ auf analytischem Wege einen Beweis erbracht, dass das Oxydationsproduct des Brasilins von Schall und Dralle⁴⁾ thatsächlich das 3-Oxy-Pheno- γ -Pyronol,



vorstellt. Um weitere Belege für diese Auffassung zu erbringen, haben wir uns seitdem bemüht, Verbindungen zu synthetisiren, die dem Oxydationsproducte des Brasilins möglichst nahe stehen würden.

Positive Resultate erhielten wir erst, als wir die bei der Synthese des Chrysins gefundene Methode verwertheten.

Essigsäureester reagirt auf Resacetophenondiäthyläther unter Bildung eines β -Diketons.



Das entstandene 2,4-Diäthoxy-Acetylacetophenon (2,4-Diäthoxy-Benzoylacetone) geht beim kurzen Kochen mit Jodwasserstoffsäure

¹⁾ Derselbe liegt 18° höher als der des *s*-Tetramethyldibenzyls, während Dihydroanthracen 29° höher siedet als Dibenzyl. Die grössere Differenz ist durch die niedere Homologie wohl erklärlich.

²⁾ Diese Berichte 33, 340.

³⁾ Diese Berichte 32, 1025.

⁴⁾ Diese Berichte 21, 3009 und 25, 18. Ferner Schall, diese Berichte 27, 528 und 32, 1045.