

Die concentrirte Lauge von Trinitroresorcin wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt. Aus der heissen Lösung schossen in Wasser schwerlösliche Nadeln an. Sie wurden mehrfach aus Wasser umkrystallisirt und dann mit Schwefelsäure zersetzt; es schied sich eine bei 142° schmelzende Verbindung aus, welche sich leicht als *m*-Nitrobenzoesäure zu erkennen gab.

623. F. Krafft: Ueber einige hochmoleculare Benzolderivate.

(Eingegangen am 23. November.)

Die nachfolgenden Versuche wurden durch gerade reichlich vorhandenes Material veranlasst und angestellt, um die Reactionsfähigkeit hochmolecularer Fettkörper gegenüber Atomcomplexen anderen Gruppen experimentell zu prüfen und die in solchen Fällen entstehenden Producte näher kennen zu lernen. Aus einigen Beispielen lässt sich nun ersehen, dass die Einführung selbst sehr grosser gesättigter Säure- oder Alkoholradicale in's Benzol mit Leichtigkeit gelingt und dabei scharf charakterisirte und bequem zu bearbeitende Derivate entstehen.

Pentadecylphenylketon, $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Zur Darstellung dieses Ketons setzt man einer Lösung von einem Theil Palmitylchlorid $C_{15}H_{31} \cdot COCl$ in zwei Theilen Benzol sehr allmählig und unter zeitweisigem Umschütteln etwa anderthalb Theile Aluminiumchlorid zu, indem man das Reactionsgemisch, welches fortwährend Chlorwasserstoff entwickelt, anfangs abkühlt, später unter langsam gesteigertem Erwärmen desselben. Nach zwei bis drei Tagen wird die erkaltete breiige Masse in viel Wasser eingetragen und das Ganze nach Salzsäurezusatz bis zur Verjagung des Benzols erwärmt. Man erzielt schliesslich rasch eine annähernde Trennung der Reactionsproducte — bei den ersten Versuchen mit nicht sehr lange fortgesetztem Erwärmen waren dies etwa gleichviel regenerirte Palmitinsäure und neugebildetes Keton — durch Fractioniren unter ca. 15 mm, wo deren Siedepunkte um ungefähr 40° differiren. Das Rohketon wird dann zur Entfernung der noch beigemengten freien Säure in warmem Alkohol gelöst und Ammoniak sowie heisse wässrige Chlorbaryumlösung zugefügt, wodurch Baryumpalmitat und auf mehr Wasserzusatz auch das Keton selbst vollständig ausfallen. Das letztere extrahirt man nach dem Abfiltriren, Auspressen und Trocknen des Nieder-

schlags mit Aether oder warmem Alkohol und erhält es durch eine Rectification unter vermindertem Druck und einmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein. Das Pentadecylphenylketon löst sich ziemlich leicht in Aether, ebenso in warmem, dagegen sehr schwer in kaltem Alkohol. Die heiss bereitete weingeistige Lösung gesteht beim Abkühlen zu einem Krystallbrei von grossen glänzenden Blättern, während die geschmolzene oder destillierte Substanz tafelförmig erstarrt. Das reine Keton schmilzt bei 59° und siedet unter 15 mm bei 250.5 bis 251° . Die Analyse führte zu 83.52 pCt. Kohlenstoff und 11.78 pCt. Wasserstoff, die Formel $C_{22}H_{36}O$ verlangt 83.55 pCt. Kohlenstoff und 11.40 pCt. Wasserstoff.

Bei der Oxydation des Pentadecylphenylketons mit Chromsäuremischung hat man ähnlich, obwohl etwas weniger energisch zu verfahren, wie bei der Spaltung des Methylpentadecylketons (diese Berichte XII, 1671). Man erhält Benzoësäure und Pentadecylsäure, welche man durch eine Destillation im luftverdünnten Raume von einander und einem Rest des höher siedenden Ausgangsmaterials trennt. Die Benzoësäure wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, schmilzt dann sofort bei 120° und siedet unter Atmosphärendruck bei 250° . Ebenso leicht ist es, die Pentadecylsäure zu reinigen, wenn man die erwärmte Lösung in weingeistigem Ammoniak mit warmer Chlorcalciumlösung versetzt, das ausfallende Kalksalz abfiltrirt, wäscht, auspresst, trocknet und zuletzt noch zur Entfernung von Ketonspuren mit Aether behandelt. Es bleibt reiner pentadecylsaurer Kalk zurück, den man durch Erwärmen mit mässig concentrirter Salzsäure zerlegt. Die abgeschiedene Pentadecylsäure siedet, genau wie ich früher angab, unter 100 mm bei 257° und schmilzt nach einmaliger Krystallisation aus Weingeist definitiv bei 51° . Die Verbrennung gab 74.23 pCt. Kohlenstoff und 12.53 pCt. Wasserstoff; für die Formel $C_{15}H_{30}O_2$ berechnen sich 74.38 pCt. Kohlenstoff und 12.39 pCt. Wasserstoff.

Hexadecylbenzol (Cetylbenzol), $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_5$, und Octadecylbenzol, $C_{18}H_{37} \cdot C_6H_5$.

Aus Jodcetyl $C_{16}H_{33}J$, Jodbenzol und Natrium ist Hexadecylbenzol $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_5$ von Hrn. Th. Steinmann auf meine Veranlassung dargestellt und bereits einigen weiteren Versuchen unterworfen worden. Der gut krystallisirende Kohlenwasserstoff (gefunden 87.41 und 87.54 pCt. Kohlenstoff, 12.62 und 12.75 pCt. Wasserstoff; für $C_{22}H_{38}$ berechnet 87.42 pCt. Kohlenstoff und 12.58 pCt. Wasserstoff) schmilzt bei 27° und siedet unter 15 mm bei 230° . — Führt man ihn durch Auflösen in rauchender Schwefelsäure in die Monosulfosäure über und erhitzt das schwer lösliche hexadecylbenzolsulfosaure Natron $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na$ (gefunden 5.65 pCt. Natrium und 7.74 pCt.

Schwefel, berechnet 5.69 pCt. Natrium und 7.92 Schwefel) anhaltend mit Kalihydrat auf 250° , so bekommt man das schön krystallisirende, farb-, geruch- und geschmacklose Hexadecylphenol $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (gefunden 82.82 pCt. Kohlenstoff und 12.17 pCt. Wasserstoff; berechnet 83.02 pCt. Kohlenstoff und 11.95 pCt. Wasserstoff), welches bei 77.5° schmilzt und unter 16 mm bei $260 - 261^{\circ}$ siedet. — Das Hexadecylbenzol lässt sich sehr leicht nitriren und liefert ein Mononitroderivat $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (gefunden 4.34 pCt. Stickstoff; berechnet 4.03 pCt. Stickstoff) in Form eines krystallinischen Pulvers, über welches, genauere Untersuchung vorbehalten, einstweilen nur bemerkt sei, dass es nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei ca. $35 - 36^{\circ}$ schmilzt und bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in weingeistiger Lösung ein Amidohexadecylbenzol $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ liefert (gefunden 82.98 pCt. Kohlenstoff, 12.35 pCt. Wasserstoff und 4.81 pCt. Stickstoff; berechnet 83.28 pCt. Kohlenstoff, 12.30 pCt. Wasserstoff und 4.42 pCt. Stickstoff) das unter 14 mm ganz und ohne Zersetzung zwischen $254 - 255^{\circ}$ übergeht und nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei ca. 53° schmilzt: das Platindoppelsalz $(C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ (gefunden 18.6 pCt. Platin; berechnet 18.7 pCt. Platin) ist in Aether und starkem Weingeist ziemlich löslich.

Normalprimärer Octadecylalkohol aus Stearinsäure wird, wie auch seine niederen Homologen, weit besser durch Behandlung mit Jodwasserstoff, als vermittelt Jod und Phosphor in das Octadecyljodid umgewandelt. Zu dessen Gewinnung leitet man Jodwasserstoffgas in den im Wasserbad eben geschmolzenen Alkohol ein, erhitzt hierbei langsam bis zur Siedetemperatur, sättigt bei diesem Wärmegrad sowie schliesslich noch unter langsamer Abkühlung mit dem Gas und lässt dann einen Tag lang stehen; nöthigenfalls kann man die Behandlung noch ein Mal wiederholen. Das Jodid wird aus Weingeist, worin es sich in der Kälte schwer löst, umkrystallisirt und so fast ohne Verluste rein erhalten: die Analyse meines constant bei 33.5° schmelzenden Präparats gab 33.23 pCt. Jod, während die Formel $C_{18}H_{37}J = 33.34$ pCt. verlangt. — Für die Darstellung des Octadecylbenzols verdünnte ich das Jodid mit Benzol und fügte Jodbenzol und Natriumscheiben hinzu, beide im Ueberschuss, worauf nach ganz gelindem Anwärmen die Reaction rasch unter Bildung eines tiefblauen Ueberzugs auf dem Metall beginnt, um sich dann besonders leicht beim Umschütteln unter Jodnatriumablösung ohne äussere Wärmezufuhr fortzusetzen. Nach kurzer Zeit wurde im Oelbad bis auf 150° erwärmt, wobei das Benzol abdestillirt und das geschmolzene Natrium keine weitere Einwirkung mehr ausübt. Hierauf behandelt man in der Kälte mit Alkohol um das übrige Natrium, sowie mit Wasser um das Jodnatrium zu entfernen und isolirt den mit Aether aufgenommenen Kohlenwasserstoff durch zwei- bis dreimaliges Rectificiren unter ver-

mindertem Druck. Die Ausbeute betrug gegen 80 pCt. der theoretischen. Vollständig rein erhält man das Octadecylbenzol durch Auflösen in wenig Aether und Ausfällen mit Weingeist in der Kälte. Je nach der Concentration scheidet es sich dann als ein bald erstarrendes Oel oder in silberglänzenden, farb-, geschmack- und geruchlosen Blättchen aus. Die Analyse gab 87.16 pCt. Kohlenstoff und 12.96 pCt. Wasserstoff; die Formel $C_{24}H_{32}$ verlangt 87.27 pCt. Kohlenstoff und 12.73 pCt. Wasserstoff. Der Schmelzpunkt liegt bei 36° , der ganz constante Siedepunkt unter 15 mm bei 249° (Th. i. D. bis 150°). Geschmolzen erstarrt die Substanz beim Eintragen eines kleinen Krystallfragments gleich unterhalb des Schmelzpunktes wieder, sonst bedarf es gewöhnlich stärkerer Abkühlung und beobachtet man dann vorübergehende Erniedrigung der Schmelztemperatur um etwa $4-5^{\circ}$. Ein ähnliches Verhalten, wohl auf der Existenz einer labilen Modification beruhend, nahm ich auch beim Hexadecylbenzol wahr, das seinen oben angegebenen Schmelzpunkt nach der Schmelzung in der Regel erst durch Abkühlen bis auf ca. 0° wieder erhielt und damit hängt anscheinend auch das Mattwerden dieser anfänglich zu prächtigen glänzenden Tafeln erstarrenden Kohlenwasserstoffe zusammen.

Zahlreichen Agentien gegenüber erweist sich das Octadecylbenzol als ein höchst reactionsfähiger Körper. Uebergiesst man beispielsweise dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom, so findet sofort energische Einwirkung unter Entweichen von Bromwasserstoff und Schmelzung statt. Wenn man die Substanz mit dem mehrfachen Gewicht rauchender Schwefelsäure zusammenbringt und dabei die Temperatur nur wenig über den Schmelzpunkt des Octadecylbenzols steigen lässt, so vollzieht sich in wenigen Minuten glatte Umwandlung in die Sulfosäure. Giesst man hierauf vorsichtig in Eiswasser, schichtet mit Aether bis zur Auflösung der ausgeschiedenen festen Sulfosäure und fügt unter Umschütteln Chlornatriumlösung zu, so scheidet sich in grossen glänzenden Blättern das in überschüssiger Kochsalzlösung fast ganz unlösliche octadecylbenzolsulfosaure Natron aus, leicht durch successives Waschen mit Kochsalzlösung, Wasser, Alkohol und Aether zu reinigen, von der Zusammensetzung $C_{18}H_{37} \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na$ (gefunden 5.2 pCt. Natrium und 7.29 pCt. Schwefel, berechnet 5.41 pCt. Natrium und 7.41 pCt. Schwefel). Dies Salz zersetzt sich erst bei sehr hoher Temperatur ohne vorher zu schmelzen; durch zehn- bis zwölfstündiges Erhitzen mit dem etwa achtfachen Gewichte Kalihydrat auf $250-270^{\circ}$, unter anfänglichem Zusatz von wenig Wasser, wird es fast quantitativ in Octadecylphenol $C_{18}H_{37} \cdot C_6H_4 \cdot OH$ übergeführt. Das Phenol fällt als blendend weisse Masse aus, wenn man die Schmelze in warmem Wasser aufnimmt und ansäuert und ist nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol, der es beim Erkalten fast vollständig wieder in grossen glänzenden Blättern anschliessen lässt, völlig rein und seinem oben

schon genannten niederen Homologen durchaus ähnlich. Es schmilzt bei 84° und siedet ohne irgend welche Zersetzung unter 15 mm bei 277° (Th. i. D. bis 150°). Die Verbrennung gab 83.11 pCt. Kohlenstoff und 12.29 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{24}H_{42}O:83.24$ pCt. Kohlenstoff und 12.14 pCt. Wasserstoff fordert. Es mag ferner noch erwähnt werden, dass wie das Hexadecylbenzol auch das Octadecylbenzol von rauchender, auf $5-10^{\circ}$ abgekühlter Salpetersäure, in die man den geschmolzenen Kohlenwasserstoff unter Umschütteln tropfenweise einfließen lässt, mit Leichtigkeit nitriert wird. Dabei bildet sich zuerst ein braunrothes, festes Product, welches bald in das nahezu farblose Mononitroproduct (roh unscharf gegen 48° schmelzend) übergegangen ist. Dies letztere wird durch Zinn und Salzsäure in weingeistiger Lösung leicht zu einem Amidooctadecylbenzol reducirt, welches unter 15 mm vollständig bei 274° übergeht und nach bloss einmaliger Krystallisation aus Benzol bei ca. 61° schmolz; auch dieses Präparat verdient sorgfältige Reinigung und Untersuchung.

Hexyldiphenylmethan (Diphenylheptan), $C_6H_{13}.CH(C_6H_5)_2$.

Nachdem einige Versuche gezeigt hatten, dass die von mir früher beschriebenen höheren Aldehyde $C_nH_{2n}O$ und Säurechloride $C_nH_{2n-1}OCl$ sich mit aromatischen und anderen Substanzen sehr leicht umsetzen, führte Herr V. Auger auf meine Veranlassung mit Körpern von mittlerer Moleculargrösse, nämlich dem Oenanthol und Heptylchlorid einige Vorstudien aus. Seiner Arbeit (Dissert.) entnehme ich in Kürze die folgenden Notizen.

Ein Theil Oenanthylidenchlorid $C_6H_{13}.CCl_2H$ (Sdp. $65-67^{\circ}$ unter 15 mm) wird im vierfachen Gewicht Benzol gelöst, hierzu 0.2 Theile Aluminiumchlorid langsam zugefügt und nach etwa zweitägiger Chlorwasserstoffentwicklung kurze Zeit bis auf 30° erwärmt. Unter diesen Bedingungen enthält das Product ca. 40 pCt. vom Gewicht des Heptylidenchlorids an Hexyldiphenylmethan $C_6H_{13}.CH(C_6H_5)_2$, welches unter 10 mm bei 186° , unter 15 mm bei 193° siedet, durch Rectificiren gereinigt bei starker Abkühlung grosskrystallinisch erstarrt und nach dem Auspressen bei 14° schmilzt (gefunden 90.61 pCt. Kohlenstoff und 9.58 pCt. Wasserstoff; berechnet für $C_{19}H_{24} = 90.48$ pCt. Kohlenstoff und 9.52 pCt. Wasserstoff). Nitriert man, so entsteht Hexyldinitrodiphenylmethan $C_6H_{13}.CH(C_6H_4.NO_2)_2$ und bei dessen Reduction ein Hexyldiamidodiphenylmethan $C_6H_{13}.CH(C_6H_4.NH_2)_2$, aus dem man schliesslich nach dem Methylieren eine unter 16 mm bei $272-278^{\circ}$ übergehende Base erhält, die erstarrt und aus Alkohol umkrystallisirt bei 59.5° schmilzt: das Hexyltetramethyldiamidodiphenylmethan $C_6H_{13}.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$, mit 81.70 pCt. Kohlenstoff und 10.31 pCt. Wasserstoff (berechnet für

$C_{23}H_{34}N_2 = 81.65$ pCt. Kohlenstoff und 10.06 pCt. Wasserstoff). — Bequemer noch lässt sich diese letztere Base durch Condensation von Oenanthol und Dimethylanilin mit Chlorzink erhalten, obwohl bei den ersten Versuchen das Oenanthol grossentheils für sich condensirt wurde; die in verdünnten Säuren leicht lösliche und mit Hilfe von Destillation im luftverdünnten Raume sowie durch Umkrystallisiren gereinigte Base schmilzt, mit dem vorgenannten Präparate identisch, bei 59.5° und siedet unter 15 mm bei 275° (bei der Analyse fanden sich 81.60 und 81.62 pCt. Kohlenstoff, 10.46 und 10.48 pCt. Wasserstoff, 8.41 und 8.82 pCt. Stickstoff; berechnet für $C_{23}H_{34}N_2$ 81.65 pCt. Kohlenstoff, 10.06 pCt. Wasserstoff und 8.29 pCt. Stickstoff). Das Platindoppelsalz hat die Zusammensetzung $C_{23}H_{34}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ mit 26.3 pCt. Platin (berechnet 26.2 pCt. Platin) und bildet einen gelben, krystallinischen, in Wasser und Aetheralkohol sehr schwer löslichen Niederschlag. Gegen oxydirende Agentien ist diese Base sehr unbeständig.

Setzt man zu der Mischung von Heptylidenchlorid und Benzol eine wesentlich grössere Menge Aluminiumchlorid, als die oben angegebene, so macht sich dessen spaltende Thätigkeit bemerklich, indem man vorwiegend Heptylbenzol $C_7H_{15} \cdot C_6H_6$ erhält, das unter 10 mm bei 108 — 110° destillirt (gefunden 88.63 pCt. Kohlenstoff, und 11.20 pCt. Wasserstoff; berechnet für $C_{13}H_{20} = 88.64$ pCt. Kohlenstoff und 11.36 pCt. Wasserstoff). — Das diesem Kohlenwasserstoff entsprechende Hexylphenylketon $C_6H_{13} \cdot CO \cdot C_6H_5$ vom Schmelzpunkt 17° und vom Siedepunkt 155 unter 15 mm wird leicht aus Heptoylchlorid (1 Th.), Benzol (2 — 3 Th.) und Aluminiumchlorid (0.5 Th.), gewonnen: es liefert ein aus Alkohol in langen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Acetoxim $C_6H_{13} \cdot C(NO) \cdot C_6H_5$ vom Schmelzpunkt 55° (gefunden 7.05 pCt. Stickstoff, berechnet für $C_{13}H_{19}NO = 6.82$ pCt. Stickstoff).

Condensirt man Heptoylchlorid $C_6H_{13} \cdot COCl$ (Siedepunkt 77° unter 23 mm, 145° unter gew. Druck) und Dimethylanilin mit Chlorzink, so bildet sich eine bei 72.5° schmelzende und unter 15 mm bei 278° siedende Base, welche im Mittel mehrerer Analysen 82.47 pCt. Kohlenstoff, 9.71 pCt. Wasserstoff und 8.41 pCt. Stickstoff enthielt; neben dieser Base, welche sich oxydiren lässt, entsteht noch Hexyldimethylamidophenylketon $C_6H_{13} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, das ein durch viel Wasser zersetzliches Chlorhydrat besitzt (Mittel zur Trennung von der Base), bei 48.5° schmilzt und unter 20 mm bei 190° siedet (gefunden 77.29 pCt. Kohlenstoff, 10.10 pCt. Wasserstoff und 6.32 pCt. Stickstoff; berechnet für $C_{15}H_{23}NO = 77.25$ pCt. Kohlenstoff, 9.87 pCt. Wasserstoff und 6.00 pCt. Stickstoff); mit Hydroxylamin liefert dies Keton ein aus Alkohol in silberweisen glänzenden Blättchen krystallisirendes Acetoxim $C_6H_{13} \cdot C(NO) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (gefunden

11.8 pCt. Stickstoff; berechnet 11.3 pCt. Stickstoff), welches bei 99.5° schmolz. —

Die Versuche werden fortgesetzt und sollen dabei noch etwas weiter ausgedehnt werden.

Basel, Universitätslaboratorium.

624. Emil Fischer: Ueber einige Reactionen der Indole.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 25. November)

Die Aehnlichkeit des Indols mit dem Pyrrol ist so gross, dass man erwarten darf, die bei dem einen beobachteten Reactionen meist bei dem andern wiederzufinden. Die folgenden Versuche bestätigen dies für die jetzt leicht zugänglichen drei Methylindole¹⁾ welche ich vergleichsweise auf ihr Verhalten gegen Aldehyde, Säureanhydride und Diazokörper geprüft habe.

Das Methylketol wird von diesen Agentien am leichtesten angegriffen und liefert die schönsten Derivate; am nächsten steht ihm das Pr¹n-Methylindol, während das Skatol nicht allein schwieriger reagirt, sondern auch zum Theil anders constituirte Producte giebt.

Einwirkung der Aldehyde.

Erhitzt man 1 Theil Bittermandelöl mit 2 Theilen Methylketo auf dem Wasserbade, so trübt sich das Gemisch und erstarrt bald zu einer schwach röthlich gefärbten Krystallmasse. Beim Auskochen mit Alkohol wird dieselbe weiss. Die Verbindung, welche aus Aceton sehr schön krystallisirt, hat die Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot CH : (C_9H_8N)_2$ und entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute aus 1 Molekül Benzaldehyd und 2 Molekülen Methylketol durch Austritt von Wasser.

Aehnlich verläuft die Wirkung des Paraldehyds; erwärmt man denselben mit Methylketol unter Zusatz von sehr wenig Chlorzink auf dem Wasserbade, so erstarrt das Gemisch ebenfalls sehr bald. Das Product krystallisirt leicht aus heissem Alkohol oder Aceton, wurde aber noch nicht analysirt.

Die Vereinigung des Bittermandelöls mit dem Pr¹n-Methylindol vollzieht sich bei 100° äusserst langsam; setzt man aber eine kleine

¹⁾ Vergl. E. Fischer, Annal. Chem. Pharm. 236, 116.