

derivaten zu gelangen und haben diese Mittheilung nur aus dem Grunde schon jetzt gemacht, um uns die ungestörte Bearbeitung dieses Gebietes für einige Zeit zu sichern.

Herrn Dr. L. T. Thorne sprechen wir für seine Unterstützung bei dieser Arbeit unsern Dank aus.

305. W. Mann: Ueber Methyldesoxybenzoin.

(Eingegangen am 9. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Desoxybenzoin entsteht nach der Beobachtung der HHrn. Graebe und Bungener¹⁾ leicht und reichlich durch Einwirkung des Chlorids der Phenylelessigsäure auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium. Auf Veranlassung von Hrn. Professor Graebe habe ich die Aufgabe übernommen, diese Reaktion zur Darstellung einer dem Desoxybenzoin homologen Verbindung zu benutzen. Im Folgenden theile ich kurz die wesentlichsten Resultate mit. In einer ausführlichen Arbeit sollen dieselben vollständiger zusammengestellt werden.

Da über die Darstellung der Phenylelessigsäure keine genaueren Vorschriften veröffentlicht sind, so habe ich mich zuerst mit der Ermittlung der günstigsten Verhältnisse beschäftigt und bin durch eine grössere Anzahl Versuche zu folgendem Verfahren gekommen.

Darstellung der Phenylelessigsäure. Es ist wichtig, reines Cyankalium an Stelle des gewöhnlichen, welches cyansaures Kali enthält, anzuwenden. Ich habe ein als 99 procentiges Präparat als geeignet gefunden. Man löst 60 g desselben in 55 g Wasser, welche sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben befinden. Man giesst dann allmählig zu der erwärmten Lösung durch die Kühlröhre hindurch ein Gemenge von 100 g Benzylchlorid und 100 g Alkohol und erwärmt während drei Stunden auf dem Sandbad. Die obenaufschwimmende alkoholische Flüssigkeit wird von der unteren wässerigen und dem ausgeschiedenen Chlorkalium abgegossen und destillirt. Alles bis zu 236° übergehende wird zusammen aufgefangen und in einem Kolben, der mit einem aufsteigenden Kühler verbunden ist und in dem man 45 g Kalihydrat in 25 g Wasser gelöst hat, vorsichtig hineingegossen. Man erwärmt dann ebenfalls auf dem Sandbade so lange, bis keine Ammoniakentwicklung mehr wahrzunehmen ist, was nach 5—6 Stunden der Fall ist. Man destillirt dann den Alkohol ab, verjagt ihn zuletzt vollständig in einer Schale auf dem Wasserbad und fügt soviel Wasser hinzu, als nöthig ist alles Salz zu

¹⁾ Diese Berichte XII, 1079.

lösen. Man filtrirt und fällt aus dem Filtrat die Phenylessigsäure mit Salzsäure.

Die so erhaltene Phenylessigsäure wurde genau nach den Angaben von Graebe und Bungener in das entsprechende Chlorid verwandelt und dann mit Toluol und Aluminiumchlorid behandelt. Es wurde so eine reichliche Menge des

Methyldesoxybenzoin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4CH_3$, erhalten. Dasselbe krystallisirt in feinen, weissen Blättchen, schmilzt bei 107.5° . Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol und Chloroform. Ueber 360° siedet es unzersetzt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wurde ein Gemenge von Paratoluylsäure und Terephtalsäure erhalten. Die Verbindung ist daher Paratoluylbenzylketon oder Paramethyldesoxybenzoin.

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf $160-170^\circ$ verwandelt sich das Keton in Paratoluylbenzylmethan (Paramethyldibenzyl), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4CH_3$, welches bei 27° schmilzt, sich leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol und Chloroform löst und sich aus seinen Lösungen zuerst als Oel ausscheidet, welches nach und nach erstarrt und eine weisse, blättrige Masse bildet. Es siedet bei 286° (uncorr.).

Paratoluylbenzylcarbinol, $C_6H_5CH_2 \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CH \cdot OH$, entsteht aus dem Methyldesoxybenzoin durch Behandeln mit einer Lösung von Natrium in Alkohol genau wie das Toluylenhydrat aus Desoxybenzoïn nach den Angaben von Limpricht und Schwanert. Der Alkohol schmilzt bei 66° , ist in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich, krystallisirt in kleinen, warzenförmigen Anhäufungen von concentrisch angeordneten Nadeln. Er destillirt über 360° ohne Zersetzung.

Neben dem Alkohol entsteht eine Säure, deren Zusammensetzung der Formel $C_{19}H_{20}O_2$ entspricht und die als homolog mit der von Lagoumenny¹⁾ als Diäthylcarbobbenzonsäure bezeichneten Verbindung anzusehen ist. Sie krystallisirt in dünnen, weissen Nadeln, schmilzt bei 92.5° , ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und unlöslich in Wasser. Sie bildet beim Erwärmen mit in Wasser befindlichem kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Baryt Salze, die den Formeln $(C_{19}H_{19}O_2)_2Ba$ und $(C_{19}H_{19}O_2)_2Ca$ entsprechend zusammengesetzt sind.

Methylstilben (Paratoluylyphenyläthylen), $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C_6H_4CH_3$, wird durch halbstündiges Kochen des vorher erwähnten Carbinols mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure 4 Theile Wasser) erhalten. Es bildet prachtvolle, perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 117° schmelzen. Sie lösen sich nicht leicht in Alkohol, aber sehr

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 163.

leicht in Aether, Benzol und Chloroform. Das Methylstilben destillirt unzersetzt.

Ich beabsichtige noch das methyilirte Benzil darzustellen.

Mit Hülfe der Phenyllessigsäure ist es daher möglich, die Homologen der verschiedenen Körper aus der Benzylgruppe darzustellen.

Genf, Universitätslaboratorium.

306. Th. Thomsen: Das optische Drehungsvermögen des Rohrzuckers in alkalischen Lösungen.

(Eingegangen am 11. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie es aus meinen früheren Mittheilungen über das optische Drehungsvermögen (diese Berichte XIV, p. 203 und 807) hervorgehen wird, besitzen wir in der Bestimmung des Drehungsvermögens ein Mittel, um das Spiel der schwachen Affinitäten zu beleuchten, und es war desshalb zu erwarten, dass eine systematische Untersuchung alkalischer Rohrzuckerlösungen bei verschiedener Concentration und Molekularzusammensetzung über die Gleichgewichtsverhältnisse derartiger Lösungen einen Aufschluss geben würde.

Dass beim Vermischen einer Zuckerlösung mit Natronlauge ein chemischer Vorgang stattfindet, geht nicht nur aus dem Sinken des Drehungsvermögens hervor, sondern zeigt sich auch durch eine Wärmeentwicklung, welche bei concentrirten Lösungen sehr beträchtlich sein kann. Wenn man z. B. bei 20° C. 100 ccm einer 50 procentigen Zuckerlösung mit 50 ccm Natronlauge von specifischem Gewicht 1,40 vermischt, wird die Temperatur bis über 38° C. steigen, während ein entsprechender Versuch, wo die Zuckerlösung durch die darin enthaltene Wassermenge ersetzt ist, nur eine Temperatursteigerung von der halben Grösse (9° C.) giebt. Die Affinität zwischen Rohrzucker und Natron ist also nicht ganz unbeträchtlich; auch kennen wir ja eine Natriumverbindung und eine Kaliumverbindung, welche beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Rohrzucker und Alkali ausgefällt werden und nach Soubeiran ¹⁾ 1 Metallatom im Molekül enthalten. Eine solche Verbindung müsste sich wohl auch bilden, wenn man wässrige Lösungen vermischt, allein da sie in Wasser leicht löslich ist, wird es schwierig sein, ihr Dasein auf gewöhnliche chemische Weise zu constatiren. Es war zu erwarten, dass diese Verbindung in wässriger Lösung je nach dem Verdünnungsgrad mehr oder weniger dissociirt werden müsste, und es wäre auf der andern Seite möglich,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 48, 230.