

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 unsren 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 Bungener<sup>1)</sup> leicht und reichlich durch Einwirkung des Chlorids der Phenyllessigsäure 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 Phenyllessigsäure keine genaueren Vorschriften veröffentlicht sind, so habe ich mich zuerst mit der Ermittelung der günstigsten Verhältnisse beschäftigt und bin durch eine grössere Anzahl Versuche zu folgendem Verfahren gekommen.

Darstellung der Phenyllessigsäure. Es ist wichtig, reines Cyankalium an Stelle des gewöhnlichen, welches cyansaures Kali enthält, anzuwenden. Ich habe ein als 99 prozentiges 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 erwärmt Lösung durch die Kührlöhre 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 Ammoniakentwickelung 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 nötig ist alles Salz zu

<sup>1)</sup> 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

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

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

Paratoluylbenzylcarbinol,  $\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_4(CH_3) \end{matrix} \rightarrow CH \cdot OH$ , entsteht aus dem Methyldesoxybenzoin durch Behandeln mit einer Lösung von Natrium in Alkohol genau wie das Toluylhydrat aus Desoxybenzoin nach den Angaben von Limpicht und Schwanert. Der Alkohol schmilzt bei  $66^\circ$ , ist in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich, krystallisiert in kleinen, warzenförmigen Anhäufungen von concentrisch angeordneten Nadeln. Er destilliert über  $360^\circ$  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 Lagoumenny<sup>1)</sup> als Diäthylcarbobenzonsäure bezeichneten Verbindung anzusehen ist. Sie krystallisiert in dünnen, weissen Nadeln, schmilzt bei  $92.5^\circ$ , 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 (Paratoluylphenyläthylen),  $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot C_6H_4CH_3$ , wird durch halbständiges Kochen des vorher erwähnten Carbinols mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure 4 Theile Wasser) erhalten. Es bildet prachtvolle, perlmutterglänzende Blättchen, welche bei  $117^\circ$  schmelzen. Sie lösen sich nicht leicht in Alkohol, aber sehr

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 163.

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

Ich beabsichtige noch das methylirte Benzil darzustellen.

Mit Hülfe der Phenylessigsäure 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 derseliger 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 Wärmeentwickelung, 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<sup>1)</sup> 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,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 48, 230.