

welche nach der Analyse eines Barytsalzes eine Bisulfosäure ist. Beim Verschmelzen mit Kali gelang es uns aber bisher nicht, Euxanthon respektive Euxanthonssäure zu erhalten, welche nach Baeyer aus ersterem beim Schmelzen mit Kali entsteht. Wir erhielten als Produkt der Kalischmelze wesentlich Salicylsäure.

Wir sind eben damit beschäftigt, das Methylendiphenylenoxyd direkt als Ausgangsmaterial zu benutzen, und haben zu diesem Zweck dasselbe in die Bisulfosäure übergeführt, welche es vielleicht ermöglicht, zuerst die beiden Hydroxyle einzuführen und dann durch Oxydation Euxanthon zu erhalten.

#### Einwirkung von Ammoniak auf Euxanthon.

Die Schwierigkeit, Euxanthon mit Zinkstaub zu reduciren, veranlasste uns, zu versuchen, den Sauerstoff successive durch vorhergehendes Ersetzen von Stickstoff zu eliminiren. Beim Erhitzen von Euxanthon mit concentrirtem Ammoniak auf 180—200° wurde dasselbe theilweise angegriffen; das erhaltene Produkt enthält neben unveränderter Substanz einen in Salzsäure löslichen Körper, derselbe wird aus der sauren Lösung durch Alkalien als amorphes, rothbraunes Pulver niedergeschlagen, welches über 300° schmilzt; dasselbe ist ein Derivat des Euxanthon, welches ein Atom Stickstoff enthält. Wir haben es bisher nicht in genügender Menge erhalten, um es genauer zu untersuchen, beabsichtigen aber, dasselbe zum Gegenstand weiterer Versuche zu machen.

Genf, Universitätslaboratorium.

### 338. C. Söllscher: Ueber einige Homologe des Desoxybenzoïns und Benzophenons.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Im Anschluss an die Untersuchung von Herrn W. Mann über Methyl-desoxybenzoïn<sup>1)</sup> habe ich mit Hilfe desselben Verfahrens einige andere Homologe des Desoxybenzoïns dargestellt. Im Folgenden theile ich kurz die wesentlichsten Resultate mit und werde später im Anschluss an die Arbeit des Herrn Mann die Details der Untersuchung in Liebig's Annalen veröffentlichen.

Aethyl-desoxybenzoïn,  $C_6H_5 \cdot CH_2CO \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$ .

Das zur Darstellung dieses Körpers nöthige Aethylbenzol war durch Einwirkung von Chloräthyl und Chloraluminium auf siedendes

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1646.

Benzol und Fraktioniren des erhaltenen Produkts gewonnen worden. Die Benutzung der Reaktion der Herren Friedel und Craft gestattet zweifellos das Aethylbenzol leichter und bequemer zu erhalten wie die Anwendung von Brombenzol.

Aus Aethylbenzol, Chloraluminium und Phenylessigsäurechlorid erhält man, der Synthese des Desoxybenzoïn entsprechend, Aethyl-desoxybenzoïn. Letztes krystallisirt in kleinen Blättchen, welche bei  $64^{\circ}$  schmelzen, in kaltem Alkohol sehr schwer, in warmem Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind. Dasselbe siedet unzersetzt und konnte die Dampfdichte im Schwefeldampf bestimmt werden.

	Berechnet	Gefunden
Dichte	7.76.	8.03

Durch Oxydation wurde Terephtalsäure erhalten. Es gehört also das beschriebene Aethyl-desoxybenzoïn zu der Parareihe.

Durch Jodwasserstoff und Phosphor wurde bei  $190\text{--}200^{\circ}$  Aethyl-dibenzyl (Paraaethyldibenzyl)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  erhalten.

Dieser Kohlenwasserstoff ist flüssig, zeigt bläuliche Fluorescenz, siedet bei  $293\text{--}295^{\circ}$ .

Aus obigem Keton bildet sich durch Erhitzen mit alkoholischem Kalihydrat auf  $150\text{--}160^{\circ}$  der entsprechende secundäre Alkohol,  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

Derselbe ist flüssig, siedet über  $350^{\circ}$ , scheint sich dabei etwas zu zersetzen. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt er sich in Aethylstilben,



Dieser Kohlenwasserstoff krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei  $89\text{--}90^{\circ}$  löst sich sehr leicht in Aether, Benzol und siedendem Alkohol.

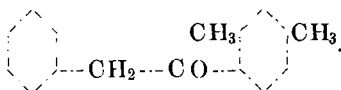
Brom verwandelt das in Aether gelöste Aethyl-desoxybenzoïn in ein zwei Atome Brom enthaltendes Substitutionsderivat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}$ .

Dasselbe krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei  $113^{\circ}$  und sind sehr schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich. Das Brom wird vollständig durch eine Lösung von salpetersaurem Silber gefällt.

Dimethyl-desoxybenzoïn,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ .

Metaxylol liefert beim Behandeln mit dem Chlorid der Phenylessigsäure und Chloraluminium ein gelbes Oel, aus dem sich nach langem Stehen eine geringe Menge eines krystallisirenden Körpers ausscheidet. Derselbe schmilzt bei  $92.5\text{--}93^{\circ}$ , löst sich leicht in Aether und heissem Alkohol. Seine Zusammensetzung entspricht obiger Formel. Die Menge erlaubte nicht die Oxydation genau zu studiren.

Das Hauptprodukt bei der erwähnten Darstellung bleibt flüssig, destillirt unzersetzt über  $350^{\circ}$  und hat gleichfalls die Zusammensetzung eines Dimethyldeoxybenzöins. Durch Oxydation erhielt ich  $\alpha$ -Xylidinsäure  $\left( C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 & 3 \\ CO_2H & 4 \\ CO_2H & 1 \end{matrix} \right)$ , woraus für das flüssige Keton sich folgende Formel ergibt:



Ausser den obigen sich von der Phenylessigsäure herleitenden Verbindungen habe ich noch die aus Aethylbenzol und Metaxylol bei Einwirkung von Chlorbenzoyl und Chloraluminium entstehenden Ketone dargestellt.

Aethylbenzophenon (Parabenzoylaethylbenzol),  
 $C_6H_5CO \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$ .

Dieser bisher nicht bekannte Keton ist flüssig, destillirt ohne Zersetzung über  $300^{\circ}$ , ist schwerer wie Wasser, ist in Alkohol, Benzol und Aether leicht löslich. Bei der Oxydation entsteht Parabenzoylbenzoesäure. Obiger Keton entspricht demnach vermuthlich dem von J. T. Walker beobachteten, aber nicht rein erhaltenen Oxydationsprodukt des Benzyläthylbenzols.

Durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor erhielt ich aus meinem Aethylbenzophenon einen flüssigen Kohlenwasserstoff,  $C_{15}H_{16}$ , welcher jedenfalls mit dem von Walker aus Aethylbenzol und Benzylchlorid dargestellten identisch ist.

Dimethylbenzophenon (Benzoylmetaxylol),  
 $C_6H_5CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ .

Dieser aus Metaxylol und Benzoylchlorid erhaltene Keton bildet gleichfalls eine über  $350^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, welche schwerer wie Wasser ist. Durch Oxydation habe ich kein bestimmtes Produkt erhalten.

Durch Reduktion erhielt ich einen Kohlenwasserstoff, der gegen  $290^{\circ}$  siedet und dieselbe Zusammensetzung,  $C_{15}H_{16}$ , besitzt, wie das von Zincke aus Metaxylol und Benzylchlorid erhaltene Benzylmetaxylol.

Gen f, Universitätslaboratorium.