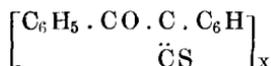


**55. Victor Meyer: Ueber schwefelhaltige
Abkömmlinge des Desoxybenzoins und seiner Analogen.**

(Eingegangen am 31. Januar.)

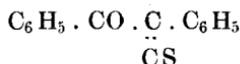
In der vorstehenden, unter meiner Leitung ausgeführten Arbeit des Hrn. Bergreen ist, neben anderen Umsetzungen des Thiophosgens, auch diejenige mit Natriumäthylat und Desoxybenzoïn beschrieben, welche zu einem Körper von der Formel



führt. Diese Substanz beansprucht ein besonderes Interesse aus verschiedenen Ursachen: Zunächst weil die beobachtete Reaction bisher die einzige ist, bei welcher die beiden Methylenwasserstoffatome des Desoxybenzoïns durch ein Kohlenstoff-haltiges Radical ersetzt werden; dann aber wegen der auffallenden und schönen Eigenschaften des Körpers. Die Substanz besitzt eine feuriggoldgelbe Farbe und gleicht, äusserlich betrachtet, den schönsten gelben organischen Farbstoffen; ihr eminent chromogener Charakter zeigt sich aber besonders deutlich in ihrem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, in welcher sie sich mit prachtvoller, tiefvioletter Farbe löst, um durch Zusatz von Wasser unverändert wieder ausgefällt zu werden. Beim Erwärmen mit Pyroschwefelsäure wird der Körper in eine gelbgefärbte Sulfosäure übergeführt, deren Baryumsalz schwer löslich ist, während die Alkalisalze sich leicht lösen. —

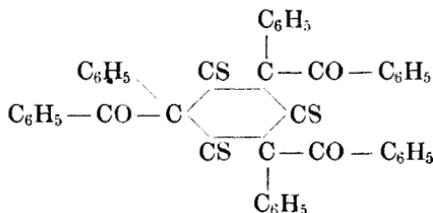
Technischer Verwendung scheint der Körper zunächst nicht zugänglich zu sein, wie Versuche ergaben, welche auf Veranlassung des Hrn. Dr. von Gerichten in den Farbwerken Höchst vorgenommen worden sind. Der Körper selbst ist zu schwer löslich, um als Farbstoff dienen zu können, aber auch seine Sulfosäure hat nur geringe Affinität zur Faser. Dagegen bietet die Substanz in theoretischer Hinsicht, ausser dem schon oben erwähnten, mancherlei Interesse. Zunächst muss ihre Farbe auffallen, die bei einem einfachen CS-Derivate des Desoxybenzoïns umsoweniger zu erwarten ist, als die von Bergreen dargestellten, ganz analogen Abkömmlinge des Malon- und Acetessigesters farblos sind; weiter ist die grosse Schwerlöslichkeit überraschend.

Aussehen und Verhalten des Körpers machen es nach alldem sehr unwahrscheinlich, dass er die einfache Formel



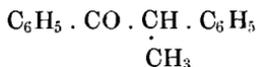
hat; vielmehr wird man eine Polymerie anzuehmen geneigt sein, und

es ist nicht unwahrscheinlich, dass der Körper als Derivat eines sechsgliedrigen Ringes als:

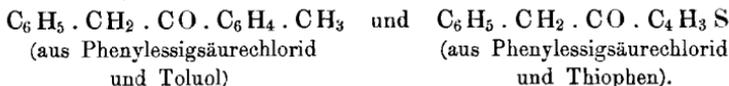


vielleicht aber auch als ein condensirtes Thiophenderivat aufzufassen ist, dessen Entstehung man sich in ähnlicher Weise vorstellen könnte, wie die Bildung der Thiazole nach der geistvollen Erklärung von Hantzsch.

Die äusserst charakteristischen Eigenschaften des Körpers haben mich veranlasst, einige Homologe und Analoge desselben darzustellen. Zunächst wurde constatirt, dass Methyldesoxybenzoïn,



wie zu erwarten, einen ähnlichen Körper nicht erzeugt. Dagegen erhält man vollständig analoge Substanzen, die ebenfalls prachttvolle Farbenreactionen mit concentrirter Schwefelsäure geben, nach Versuchen der Hrn. Frost, aus den Ketonen:

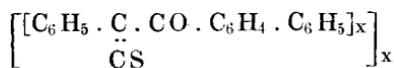


Die entstehenden Substanzen haben ganz ähnliche Eigenschaften wie der zuerst beschriebene Vertreter dieser Körperklasse; ihre Zusammensetzung ist die entsprechende. Die relativ beste —, aber ebenfalls bei weitem nicht theoretische Ausbeute erhält man bei Anwendung des Thiophen-Derivates, während in der Benzol- und Toluolreihe die erhaltenen Mengen sehr erheblich hinter den theoretisch zu erwartenden zurückbleiben.

Unter diesen Körpern ist das Thiophenderivat dasjenige, welches die schönste Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure zeigt. Die Lösung ist prachttvoll und tief violettroth gefärbt; keine der erhaltenen Schwefelsäure-Lösungen ist indessen so beständig, wie die rein violette des zuerst beschriebenen, 2 Phenyle als aromatische Gruppen enthaltenden Körpers.

Auch das phenylirte Desoxybenzoïn $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, welches Hr. Pöpcke im hiesigen Laboratorium aus Diphenyllessigsäurechlorid und Diphenyl [zum Zwecke einer anderweitigen Untersuchung]

dargestellt und untersucht hat, giebt eine entsprechende, schön gelbe Substanz von der Formel:



welche sich in concentrirter Schwefelsäure aber mit grüner Farbe löst.

Die Bildung derartiger Körper ist also eine allgemeine Eigenschaft der Desoxybenzoïne.

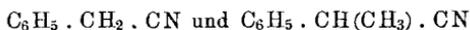
Die Substanzen sind durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet. Erwärmt man z. B. das Thiophenderivat mit rauchender Salpetersäure, so löst es sich klar auf und auf Zusatz von Wasser werden gelbe Flocken gefällt, welche dem ursprünglichen Körper äusserlich vollkommen gleichen, indessen ein Nitroderivat desselben sind, das mit concentrirter Schwefelsäure keine Farbenreaction mehr zeigt.

Die Moleculargrösse der Substanzen auf dem gewöhnlichen Wege zu bestimmen, ist leider durch ihre physikalischen Eigenschaften ausgeschlossen, dagegen erscheint es möglich, dass die Moleculargewichtsbestimmung nach der Methode von Raoult, welche bei niedriger Temperatur vorgenommen wird, das Ziel wird erreichen lassen.

Ich bin zur Zeit durch andere Arbeiten so sehr in Anspruch genommen, dass ich die hier kurz beschriebenen Körper bisher einem näheren Studium nicht habe unterziehen können. Ich hoffe, dass mir dies später möglich sein wird, wollte indessen die Veröffentlichung dieser Notiz nicht länger verschieben, da die betreffenden Substanzen schon seit geraumer Zeit aufgefunden und in meinem Laboratorium oftmals dargestellt worden sind. Dies geschah namentlich, wenn es sich um Unterscheidung des primären von einem secundären Desoxybenzoïn handelte. Bei der grossen Aehnlichkeit, welche z. B. das Desoxybenzoïn selbst mit seinem nächsten, im Methylen substituirt Homologen zeigt, ist das total verschiedene Verhalten beider gegen Thiophosgen wohl das bequemste Mittel, um beide rasch und sicher zu unterscheiden ¹⁾.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Um das primäre von den secundären Benzylecyaniden zu unterscheiden, um z. B. die sehr ähnlichen und auch bei ziemlich nahe liegenden Temperaturen siedenden Nitrile der Phenyllessigsäure und Hydratropasäure:



zu erkennen — eine Aufgabe, die sich mir in der letzten sehr häufig stellte — ist das Thiophosgen nicht geeignet, doch bietet hier, wie ich gefunden habe,