

239. V. Pöpcke: Ueber die Substituierbarkeit des Benzoïns und einiger Analogen des Desoxybenzoïns und Benzylcyanids.

(Eingegangen am 3. April.)

Bereits im vorigen Jahrgange dieser Berichte hat Hr. Prof. V. Meyer ¹⁾ in einer Abhandlung »über die negative Natur organischer Radicale« kurz mitgetheilt, dass Versuche im Gange seien, eine Reihe dem Benzylcyanid und Desoxybenzoïn homologer Körper auf die Acidität der Wasserstoffatome ihrer Methylengruppen zu prüfen, und dass auch das Benzoïn in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen sei.

Dieselben sind inzwischen zum Abschluss gelangt, und die Resultate derselben mögen hier in Kürze folgen.

I. Substitution der drei isomeren Tolylycyanide.

Zunächst wurden einige Versuche mit den drei isomeren Tolylycyaniden angestellt, um festzustellen, welchen Einfluss eine Methylgruppe im Benzolkern durch ihre verschiedene Stellung gegenüber der Methylengruppe bei der Substituierung etwa ausüben würde. Die Anstellung dieser Versuche war nothwendig geworden, nachdem sich gezeigt hatte, dass z. B. der Eintritt einer Methylgruppe in die Methylengruppe des Desoxybenzoïns dessen Substituierbarkeit räthselhafterweise aufhebt; es war daher zu prüfen, wie in anderer, möglichst verschiedenartiger Stellung eingeführte Methylgruppen wirken würden.

Die drei genannten Verbindungen wurden aus den drei Xylole durch Vermittelung der Tolylbromide in der Weise dargestellt, dass die Einwirkungsproducte von Brom auf die Kohlenwasserstoffe direct mit der entsprechenden Menge Cyankali umgesetzt wurden, um so möglichst die Berührung mit den die Augen ausserordentlich angreifenden Dämpfen der Tolylbromide zu vermeiden.

Die Ausbeute betrug in allen Fällen circa 80 pCt. von dem angewandten Gewicht der Kohlenwasserstoffe.

Alle drei Isomeren erwiesen sich bei der Behandlung mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid der Substitution zugänglich, und der Verlauf der Reaction war in allen drei Versuchsreihen der nämliche, nur war die Ausbeute an benzyliertem Cyanid in der Orthoreihe etwas geringer als in den isomeren.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

Ein Molekül des betreffenden Tolylycyanids wurde zu einer Lösung von einem Molekül Natrium in der zehnfachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gesetzt, wobei eine intensive Braunfärbung eintrat. Nachdem das Gemisch kurze Zeit erwärmt war, wurden anderthalb

¹⁾ Diese Berichte XX, 2944.

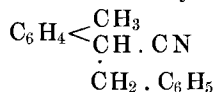
Moleküle Benzylchlorid portionsweise hinzugesetzt. Manchmal trat hierbei die Reaction von selbst ein, zuweilen musste sie aber durch Erwärmen eingeleitet werden. Immerhin darf man das Chlorid nur in kleinen Portionen zusetzen, da sonst die Reaction zuweilen so stürmisch wird, dass der ganze Inhalt des Kolbens herausgeschleudert wird.

Nach etwa einer Stunde zeigte die Flüssigkeit neutrale Reaction und am Boden des Gefässes hatte sich Kochsalz reichlich abgeschieden.

Das Product wurde darauf mit Wasser versetzt, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung gut mit verdünnter Salzsäure gewaschen, um als Nebenproduct auftretende Amide zu entfernen, der Aether verjagt und das hinterbleibende Oel fractionirt.

Es wurden so neben unverändertem Benzylchlorid viel Benzyläthyläther und ein weingelbes Oel erhalten, das in allen drei Fällen circa 100° höher siedete als die Ausgangssubstanz und das gesuchte benzylirte Cyanid darstellte.

Benzylirtes *m*-Tolylycyanid



Diese Verbindung bildete anfangs ein bei 350—360° unter geringer Zersetzung siedendes Oel, das durch Nichts zum Krystallisiren gebracht werden konnte, bis es nach Verlauf eines halben Jahres plötzlich erstarrte. Die Krystalle wurden abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie bilden schöne, rechteckige Tafeln, welche bei 53° schmelzen.

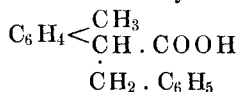
Dass der Körper das erwartete *m*-Tolylycyanid war, wurde durch eine Stickstoffbestimmung erwiesen.

0.3180 g Substanz gaben 18.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 747 mm Druck.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₅ N	Gefunden
N 6.34	6.57 pCt.

Durch Verseifen mit Alkali erhält man aus dem Cyanid die

benzylirte *m*-Toluylessigsäure



Dieselbe wurde in bekannter Weise isolirt und bildete anfangs ein braunes Oel, das nach vierzehntägigem Stehen erstarrte. Durch Abpressen und Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle konnte die Säure leicht rein weiss erhalten werden, doch behielt sie

die unangenehme Eigenschaft, sich aus allen Lösungsmitteln als Oel abzuscheiden, um erst nach mehreren Tagen wieder zu einer strahligh krystallinischen, weissen, glasharten Masse zu erstarren. Sie besass indessen einen constanten Schmelzpunkt von $79-80^{\circ}$, während die entsprechende Toluyllessigsäure bei 61° schmilzt. Die Säure löst sich leicht in Alkalien und Ammoniumcarbonat.

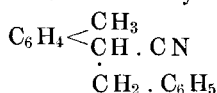
Silbersalz.

Das Silbersalz wurde durch Umsetzung des Ammonsalzes mit Silbernitrat als weisser, käsiger Niederschlag erhalten, der mit Wasser andauernd ausgewaschen werden muss. Das Salz gleicht äusserlich vollkommen dem Chlorsilber, färbt sich am Licht rasch violett und ist in Wasser völlig unlöslich.

0.3825 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.1197 g Silber.

Berechnet für $C_{16}H_{15}AgO_2$	Gefunden
Ag 31.12	31.29 pCt.

Benzylirtes *o*-Tolyleyanid



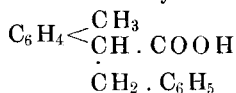
wurde in ganz analoger Weise als weingelbes Oel gewonnen, welches bis jetzt nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, unter gewöhnlichem Druck zwischen $340-350^{\circ}$ nicht ganz unzersetzt siedet, im Vacuum jedoch völlig unzersetzt übergeht.

0.2853 g Substanz gaben 15.5 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 753 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N$	Gefunden
N 6.34	6.27 pCt.

Durch Verseifung des Cyanids wurde die

benzylirte *o*-Toluyllessigsäure



gewonnen, welche anfangs ebenfalls ein braunes Oel bildete, jedoch nach wenigen Tagen erstarrte und durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden konnte.

Man erhält die Säure auf diese Weise in auffallend grossen, schön ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 95.5° , während die entsprechende Toluyllessigsäure bei $88-89^{\circ}$ schmilzt.

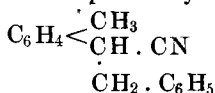
Silbersalz.

Das Silbersalz wurde in derselben Weise gewonnen, wie dasjenige der isomeren Säure, und gleicht demselben in jeder Beziehung.

0.5271 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.1646 g Silber.

Berechnet für $C_{16}H_{15}AgO_2$	Gefunden
Ag 31.12	31.23 pCt.

Benzylirtes *p*-Tolylecyanid



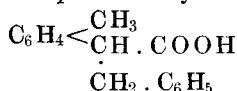
wurde in analoger Weise wie die Isomeren gewonnen; der oberhalb 300° übergehende Antheil des Reaktionsgemisches erstarrte jedoch sofort in der Vorlage und konnte durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, langen, weissen Nadeln erhalten werden, die bei 79° schmelzen, in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol leicht, in kaltem weniger löslich sind.

0.2547 g Substanz gaben 14.4 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 741 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N$	Gefunden
N 6.34	6.33 pCt.

Durch Verseifen der Verbindung erhält man auch die entsprechende Säure; die

Benzylirte *p*-Toluylessigsäure



Auch diese Säure wurde anfangs als braunes Oel gewonnen, welches jedoch nach kurzer Zeit erstarrte und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in kleine Krystallwarzen übergeführt wurde, die bei 105° schmolzen, während der Schmelzpunkt der entsprechenden Toluylsäure bei 91° liegt. In Alkohol und Aether ist der Körper leicht löslich.

Das

Silbersalz

gleichet den Salzen der isomeren Säuren vollkommen.

0.4830 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.1509 g Silber.

Berechnet für $C_{16}H_{15}AgO_2$	Gefunden
Ag 31.12	31.25 pCt.

Man sieht aus diesen Versuchen, dass die Stellung der Methylgruppe ohne Einfluss auf die Substituierbarkeit der Tolylycyanide ist.

Die Einführung einer zweiten Alkylgruppe in das Cyanid gelang nicht, in völliger Uebereinstimmung mit der Beobachtung von A. Meyer, dass auch im Benzylcyanid sich nur ein Methylenwasserstoff durch Benzyl ersetzen lässt.

II. Versuche zur Substituierung des Benzoïns.

Ein naher Verwandter des Desoxybenzoïns ist das Benzoïn,



welches sich von ersterem nur dadurch unterscheidet, dass in ihm ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Hydroxyl ersetzt ist.

Es war zu erwarten, dass durch die schwachsaure Hydroxylgruppe die Acidität des zweiten Methylenwasserstoffatoms erhöht würde, statt dessen ergab sich aus den nachfolgenden Versuchen unzweifelhaft, dass dies nicht nur nicht der Fall ist, sondern dass durch den Eintritt der Hydroxylgruppe die Substituierbarkeit des Desoxybenzoïns — im hier gebrauchten Sinne — gänzlich aufgehoben ist, genau so wie es nach Oelkers nicht möglich ist, nach Einführung eines Alkyls in das Desoxybenzoïn auch das zweite Wasserstoffatom der Methylengruppe durch ein organisches Radical zu ersetzen.

Natriumalkoholat konnte auf zwei verschiedene Weisen auf Benzoïn wirken, indem entweder der Körper



oder aber



gebildet wurde, welche dann durch Halogenalkyle in die Verbindungen



beziehungsweise



umgewandelt werden konnten. Es konnten aber auch beide Reactionen gleichzeitig stattfinden und zur Bildung zweifach substituierter Benzoïne von der Form



führen.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden 3 g Benzoïn in 30 g siedendem absoluten Alkohol gelöst und 0.46 g Natrium in 5 g absolutem Alkohol in der Hitze zugefügt.

Es trat augenblicklich eine intensiv braunviolette Färbung ein, und die heisse Lösung erstarrte in wenigen Sekunden zu einem dicken, bläulichen Brei, der beim Kochen krystallinische Structur annahm und sich rasch entfärbte, um bei der Berührung mit der Luft sofort wieder blaugrau anzulaufen.

Es hatte demnach augenscheinlich eine Einwirkung des Natriumalkoholats auf das Benzoïn stattgefunden.

Das Reaktionsgemisch wurde mit 5 g Isobutylbromid versetzt und gekocht, aber weder verschwand die alkalische Reaction, noch änderte der Krystallbrei sein Aussehen im geringsten. Von Zeit zu Zeit herausgenommene Proben regenerirten auf Zusatz von Wasser stets

unverändertes Benzoïn. Je länger jedoch das Kochen fortgesetzt wurde, desto unreiner erwies sich das letztere. Diese Verunreinigung konnte leicht durch Eindampfen des Reactionsgemisches und Ausschütteln mit Aether isolirt werden, da das an Natrium gebundene Benzoïn von letzterem nicht aufgenommen wird.

Das erhaltene Product erwies sich nach Analyse und Schmelzpunkt als nicht ganz reines Benzil.

Demnach war keine der erwarteten Reactionen eingetreten, sondern es hatte nur unter dem Einfluss des Natriumalkoholats eine Oxydation des Benzoïns zu Benzil stattgefunden.

Eine Wiederholung des Versuches, wobei die Lösung so stark verdünnt wurde, dass die Natriumverbindung des Benzoïns nicht ausfiel, hatte keinen besseren Erfolg.

Um den oxydirenden Einfluss des Natriumalkoholats auszuschliessen, wurde versucht, metallisches Natrium direct in einer siedenden Lösung von Benzoïn in Benzol aufzulösen, um dann auf die entstandene Natriumverbindung mit einem Alkylbromid einzuwirken. Der Versuch misslang jedoch, da sich das Natrium sofort mit einer dichten Schicht von Benzoïnnatrium überzog und dadurch jede weitere Einwirkung verhindert wurde.

Augenscheinlich waren die bisher mitgetheilten Versuche an dem eigenthümlichen Verhalten der Natriumverbindung des Benzoïns gegen Halogenalkyle gescheitert. Die Natur dieser Natriumverbindung festzustellen gelang nicht, da mehrere Alkalibestimmungen, die mit dem durch Auswaschen mit Aether leicht zu isolirenden Körper unternommen wurden, völlig von einander abweichende Resultate ergaben. In allen Fällen wurde jedoch der Natriumgehalt ganz bedeutend höher gefunden als der Verbindung



deren Bildung doch am wahrscheinlichsten war, zukommt. Möglicherweise geht daher obiger Körper theilweise additionelle Verbindungen mit Natriumalkoholat ein.

Um diesem störenden Umstande zu begegnen, lag es nahe, nicht von dem Benzoïn selbst, sondern von einem Aether oder Ester desselben auszugehen. Da die Ester bekannt und leicht darzustellen sind, so wurde ihnen der Vorzug gegeben.

Für den Versuch wurde der nach der Vorschrift von Zinin ¹⁾ sehr bequem zu gewinnende Acetylerster gewählt, der übrigens nicht, wie in der Literatur angegeben ist, bei 75°, sondern bei 83° schmilzt. Dieser Schmelzpunkt wurde bei wiederholter Darstellung und Reinigung stets wiedergefunden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 104, 120.

Der Substitutionsversuch wurde analog den früheren vorgenommen, jedoch wurde dabei der Essigester auf Zusatz von Natriumalkoholat fast augenblicklich vollkommen verseift, weswegen auch auf diesem Wege kein Resultat zu erlangen war.

Unter diesen Umständen bot die Anwendung eines Alkyläthers des Benzoïns mehr Aussicht auf Erfolg.

Limpricht¹⁾ giebt bereits an, den Aethyläther des Benzoïns durch Erhitzen von Benzoïn mit alkoholischer Kalilauge erhalten zu haben, diese Reaction ist aber so eigenthümlich und überdies der Aether, falls er sich wirklich auf diese Weise bilden sollte, so schwierig zu isoliren, dass es sich empfahl, einen anderen Weg zur Gewinnung eines Aethers, und zwar des Isobutyläthers, einzuschlagen.

Je 10 g Benzoïn, 2.5 g Natrium, in 20 g Alkohol gelöst, und 20 g Isobutylbromid wurden im zugeschmolzenen Rohr vier Stunden auf 150° erhitzt. Das Reactionsproduct bestand aus einem krystallinischen und einem öligen Theil, welcher letzterer mit Aether aufgenommen wurde. Der zurückbleibende krystallinische Körper besass das Aussehen und den Schmelzpunkt des Benzoïns, seine Lösung in Alkohol erstarrte mit Natriumalkoholat, und mit Acetylchlorid gab er schon bei längerem Stehen in der Kälte das bei 83° schmelzende Acetylderivat des Benzoïns. Die Substanz war mithin unverändertes Benzoïn.

Die ätherische Lösung des Oeles wurde fractionirt, der über 300° siedende Antheil gesondert aufgefangen und in eine Kältemischung gestellt, wobei nach einiger Zeit noch eine grosse Menge Benzoïn auskrystallisirte. Um das Oel möglichst vollkommen von letzterem zu trennen, wurde das Gemisch mit der dreifachen Menge Ligroïn verdünnt und bei Winterkälte längere Zeit sich selbst überlassen. Da das Benzoïn in stark abgekühltem Ligroïn äusserst wenig löslich ist, so gelang es auf diese Weise, dasselbe bis auf geringe Spuren zu entfernen. Die hinterbleibende Lösung wurde darauf im Vacuum fractionirt und so ein schwach weingelbes Oel isolirt, das bei 110 mm Druck zwischen 240—245° unzersetzt sidete, das spec. Gewicht 1.1 besass und auf keine Weise zum Erstarren gebracht werden konnte.

Da der Körper wahrscheinlich nicht absolut chemisch rein war, so wurde von einer directen Analyse abgesehen, jedoch nach der Vorschrift, welche V. Meyer und H. Goldschmidt für die Darstellung des Benzoïnoxims gegeben haben, sein

Hydroxylaminderivat

gewonnen und, obwohl dasselbe gleichfalls ein Oel bildete, der Stickstoffgehalt desselben bestimmt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 65.

0.3823 g Substanz gaben 15.2 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 734 mm Druck.

Ber. für $C_{18}H_{21}NO_2$	Gefunden
N 4.95	4.58 pCt.

Um schliesslich die Natur des Aethers ganz sicher zu stellen, wurde derselbe durch sechsständiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° gespalten. Hierbei entstand einerseits Benzil, — bekanntlich das Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Benzoin, — andererseits ein äusserst leicht flüchtiges Oel, welches deutlich den Geruch der Halogenalkylverbindungen besass.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass das Einwirkungsproduct von Isobutylbromid und Natriumalkoholat auf Benzoin wirklich der Benzoinbutyläther war.

Dieser Aether wurde nun in der oben beschriebenen Weise mit Benzylchlorid und Natriumalkoholat behandelt, das resultirende Product zeigte jedoch dieselbe Beschaffenheit und den gleichen Siedepunkt wie der Ausgangskörper.

Auch in diesem Falle war demnach die Substitution nicht gelungen, und es kann angesichts der mitgetheilten Versuche nicht bezweifelt werden, dass sich der Methylenwasserstoff des Benzoin durch Alkyle und ähnliche organische Radicale nicht ersetzen lässt.

III. Substitution einiger dem Desoxybenzoin analoger Ketone.

Wie mehrfach erwähnt, lässt sich im Desoxybenzoin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch organische Radicale, wie z. B. Benzyl ersetzen. Um die Frage zu entscheiden, ob diese Eigenschaft allen Ketonen zukomme, in denen sich eine Methylengruppe zwischen einer Carbonyl- und einer Phenylgruppe befindet, wurden folgende Ketone einer diesbezüglichen Untersuchung unterworfen:

Diphenylbenzylketon, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$;

Naphtylbenzylketon, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$;

Fluorylbenzylketon, $C_{13}H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$;

Acenaphtylbenzylketon, $C_{12}H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Sämmtliche Ketone wurden aus Phenylessigsäurechlorid und dementsprechenden Kohlenwasserstoff mit Hülfe der Friedel-Crafts'schen Synthese gewonnen. Es wurde ein Molekül des Säurechlorids und ein Molekül Kohlenwasserstoff in Schwefelkohlenstoff gelöst, darauf dem Gemisch portionsweise Aluminiumchlorid zugesetzt, bis keine Einwirkung mehr stattfand, endlich zur Vollendung der Reaction einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Die

Isolirung der Ketone war je nach ihrer Natur verschieden, ebenso die Ausbeuten, wie dies bei der Beschreibung der einzelnen Körper näher angegeben ist.

Diphenylbenzylketon, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Das Einwirkungsproduct des Phenylessigsäurechlorids auf das Diphenyl bildete einen grünlichen, zähen Brei, der auf Zusatz von Wasser eine lehmartige Farbe annahm. Nach dem Kochen mit Salzsäure und Waschen mit Natronlauge und Wasser blieb ein gelbes Pulver zurück, das sorgfältig getrocknet und dann direct destillirt wurde. Der Siedepunkt überstieg sofort 360^0 , und in die Vorlage destillirte ein schön weingelbes Oel, das in kurzer Zeit erstarrte.

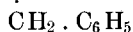
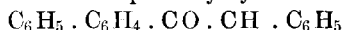
Das Destillat wurde aus wenig Eisessig umkrystallisirt, mit siedendem Aether extrahirt, um den grössten Theil des überschüssigen Kohlenwasserstoffs auszulaugen, und dann mit Wasserdämpfen behandelt, um die letzte Spur des Diphenyls zu verjagen. Der Rückstand wurde dann wiederholt aus einer grossen Menge siedenden Alkohols umkrystallisirt und so die neue Verbindung rein erhalten. Dieselbe krystallisirt aus Eisessig und Alkohol in glänzenden Blättchen, welche unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether und schwer löslich in kaltem Alkohol sind, etwas leichter in heissem. Der Schmelzpunkt liegt bei 150^0 . Man erhält ungefähr das Gewicht des angewandten Kohlenwasserstoffs an Keton.

I. 0.2538 g Substanz gaben 0.8180 g Kohlensäure.

II. 0.3013 g Substanz gaben 0.9733 g Kohlensäure und 0.1643 g Wasser.

	Ber. für $C_{20}H_{16}O$	Gefunden	
		I.	II.
C	88.24	87.89	88.10 pCt.
H	5.88	—	6.06 »

Benzylirtes Diphenylbenzylketon



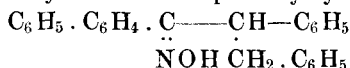
Diese Verbindung wurde durch Behandlung des einfachen Ketons mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung gewonnen. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser versetzt, worauf das benzylirte Keton mit Benzylchlorid gemischt als Oel ausfiel, jedoch sehr bald erstarrte und durch oftmaliges Umkrystallisiren aus viel siedendem Alkohol gereinigt werden konnte. Es wurde so in langen, weissen Nadeln erhalten, welche in Alkohol sehr schwer löslich sind und bei 158^0 schmelzen.

0.2234 g Substanz gaben 0.7343 g Kohlensäure und 0.1251 g Wasser.

	Ber. für $C_{27}H_{22}O$	Gefunden
C	89.50	89.64 pCt.
H	6.08	6.22 »

Da die procentische Zusammensetzung der neuen Verbindung von der der alten nicht sehr erheblich abweicht, so war es wünschenswerth, noch sicherer nachzuweisen, dass eine Benzylirung des Ausgangsproductes stattgefunden habe. Zu diesem Zweck wurde das entsprechende Oxim dargestellt.

Oxim des benzylirten Diphenylbenzylketons



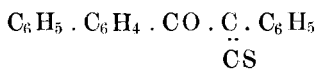
Zur Gewinnung des Oxims wurde das Keton mit einem Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen Salzsäure 5 Stunden im Rohr auf 160° erhitzt. Der Inhalt des Rohres bestand nach der Reaction aus einer grünen, schleimigen Masse, in welche feine Krystallnadeln eingebettet waren. Letztere erwiesen sich als das gesuchte Oxim, welches bei 175° schmilzt, in Alkohol ziemlich leicht löslich ist und in feinen Nadeln krystallisirt.

0.1638 g Substanz gaben 5.8 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_{27}H_{23}NO$	Gefunden
N	3.71	3.97 pCt.

Das Oxim des nicht benzylirten Ketones verlangt dagegen 4.88 pCt. Stickstoff.

Auch mit Thiophosgen reagirt das Keton unter Bildung eines Körpers, dessen Analyse auf die Formel



schliessen lässt.

Die Reaction verläuft wie bei der Anwendung von Benzylchlorid, nur bedeutend stürmischer; zugleich mit dem gebildeten Kochsalz fällt ein citronengelbes Pulver aus, das durch Waschen mit Wasser vom Kochsalz getrennt werden kann.

Dieser Körper ist intensiv gefärbt, und ist in Alkohol und Aether unlöslich, in Chloroform sehr schwer löslich. Durch diese letzte Eigenschaft kann er leicht vollkommen von etwa beigemengtem Keton befreit werden, da dieses in Chloroform sehr leicht löslich ist. Man erhält den Körper aus diesem Lösungsmittel in krystallinischen Flocken, die langsam erweichend, erst jenseits 320° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper

mit intensiv grüner Farbe, welche jedoch bald durch Anziehen von Feuchtigkeit durch violett in roth übergeht.

0.0518 g Substanz gaben 0.0379 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{21}H_{14}OS$	Gefunden
S 10.19	10.04 pCt.

Naphtylbenzylketon, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Dieser Körper ist bereits von Graebe und Bungener¹⁾ dargestellt worden und wurde nach der Vorschrift dieser Forscher gewonnen, nur wurde auch in diesem Falle in Schwefelkohlenstofflösung gearbeitet, da das Aluminiumchlorid auf das directe Gemisch von Säurechlorid und Naphtalin nur schlecht wirkt.

Die Substitutionsversuche bei diesem Keton waren insofern nicht von dem gewünschten Erfolg begleitet, als die Einwirkungsproducte der Halogenalkyle — Aethylbromid, Isobutylbromid und Benzylchlorid — in Gestalt von Oelen erhalten wurden, die zwar destillirbar waren, aber selbst in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether nicht erstarrten.

Ebenso wenig gelang es krystallinische Oxime dieser Substitutionsproducte zu erhalten.

Da die Körper nicht genügend gereinigt werden konnten, so gaben die Analysen natürlich auch keine scharfen Resultate.

Dass aber eine Substitution stattgefunden hatte, wird durch die veränderte Natur der Verbindungen sehr wahrscheinlich.

Ein sicherer Beweis aber dafür, dass das Naphtylbenzylketon auch Wasserstoffatome besitzt, ergibt sich aus der Thatsache, dass es mit Thiophosgen reagirt, allerdings auch unter Erzeugung eines öligen Productes, welches jedoch eine intensive Schwefelreaction liefert.

Fluorylbenzylketon, $C_{13}H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Die Isolirung dieser Verbindung aus dem Einwirkungsproduct von Phenyllessigsäurechlorid auf Fluoren geschah in derselben Weise wie die des Diphenylbenzylketons, nur ist die Destillation des Productes ziemlich schwierig, da durch Abgabe von Wasser förmliche Explosionen hervorgerufen werden.

Die Ausbeute ist äusserst schlecht und beträgt nur 5 pCt. von dem angewandten Kohlenwasserstoff an reinem Keton. Versuche, dasselbe ohne Destillation zu isoliren, um eine grössere Ausbeute zu erzielen, schlugen völlig fehl.

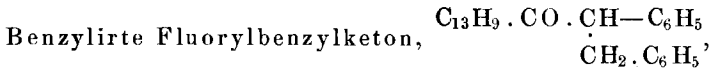
Der Körper krystallisirt in kleinen, rein weissen Tafeln, die bei 156° schmelzen und in Aether sowie in kaltem Alkohol schwer löslich sind.

¹⁾ Diese Berichte XII. 1078.

0.1830 g Substanz gaben 0.5933 g Kohlensäure und 0.0919 g Wasser.

Berechnet für $C_{21}H_{16}O$		Gefunden
C	88.73	88.42 pCt.
H	5.63	5.58 »

Durch Behandlung des Ketons mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung und Ausfällen des Productes mit Wasser wurde das



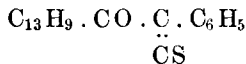
gewonnen, welches aus Alkohol in feinen, filzigen Nadeln krystallisirt.

Dieselben schmelzen bei 149—150° und sind in Aether fast unlöslich, in Alkohol selbst in der Siedehitze ausserordentlich schwer löslich. Aus einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung krystallisirt das Keton erst nach 24stündigem Stehen vollkommen wieder aus.

0.1625 g Substanz gaben 0.5348 g Kohlensäure und 0.0879 g Wasser.

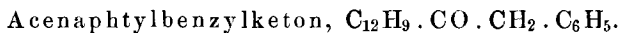
Berechnet für $C_{28}H_{22}O$		Gefunden
C	89.84	89.75 pCt.
H	5.88	6.01 »

Das Fluorylbenzylketon reagirt ebenfalls mit Thiophosgen. Man erhält ein orangefelbes Pulver, welches in Alkohol und Aether unlöslich, in Chloroform, Benzol u. s. w. sehr leicht löslich ist, sich aber auf keine Weise umkrystallisiren lässt. Eine völlige Reinigung des Körpers war nicht möglich, und es wurde daher von einer Analyse Abstand genommen. Da jedoch der Körper eine intensive Schwefelreaction gab, so kann man wohl nicht daran zweifeln, dass er der vom Diphenylbenzylketon sich ableitenden Schwefelverbindung analog zusammengesetzt ist, mithin der Formel



entspricht.

Bei einem Versuch, das Oxim des benzylirten Fluorylbenzylketons darzustellen, wurde allerdings die Bildung einer stickstoffhaltigen Substanz bei einer Temperatur von 180° im Rohr beobachtet, dieselbe war aber vollkommen harzig.



Diese Verbindung wurde aus dem Einwirkungsproduct des Phenyl-essigsäurechlorids auf Acenaphten in der beschriebenen Weise isolirt, nur musste am Ende die aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung ausschliesslich durch mehrstündiges Behandeln mit Wasserdämpfen von dem beigemengten Kohlenwasserstoff befreit werden, da das Keton sich in seinen Löslichkeitsverhältnissen vom Acenaphten wenig unterscheidet.

Aus Alkohol erhält man den Körper in schwach gelb gefärbten, centimeterlangen Blättern, welche bei 114° schmelzen und in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwerer löslich sind.

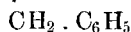
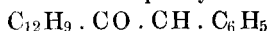
Die Ausbeute betrug etwa 30 pCt. des angewandten Kohlenwasserstoffs.

0.1666 g Substanz gaben 0.5370 g Kohlensäure und 0.0893 g Wasser.

	Ber. für $C_{20}H_{16}O$	Gefunden
C	88.23	87.93 pCt.
H	5.88	5.94 »

Natriumalkoholat und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung verwandeln das Keton in das

Benzylirte Acenaphthylbenzylketon



Versetzt man das Reactionsproduct mit Wasser, so fällt ein Oel aus, welches durch Wasserdämpfe leicht von beigemengtem Benzylchlorid befreit werden kann. Der zurückbleibende Antheil beginnt nach etwa zwei Tagen langsam zu erstarren und lässt sich durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen. Der Körper besitzt grosse Neigung, sich aus seinen Lösungen zuerst als Oel auszuschcheiden, um dann später zu krystallisiren. Man kann dies vermeiden, indem man genügend verdünnte Lösungen anwendet und dann durch einen eingeworfenen Krystall die Krystallisation einleitet.

Durch derartiges wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurden schöne, schwachgelbe Nadeln erhalten, die dem Benzoin sehr gleichen und den constanten Schmelzpunkt 104° besitzen.

0.2531 g Substanz gaben 0.8298 g Kohlensäure und 0.1394 g Wasser.

	Ber. für $C_{27}H_{22}O$	Gefunden
C	89.50	89.41 pCt.
H	6.08	6.12 »

Die Darstellung eines krystallinischen Oxims gelang leider nicht.

Bei sämmtlichen untersuchten Ketonen war die gleichzeitige Substitution der zweiten Wasserstoffatome nicht zu erreichen.

Am Schluss dieser Arbeit möge es mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. V. Meyer, meinen Dank auszudrücken für die gütigen Rathschläge, die er mir zu Theil werden liess, und das Entgegenkommen, das er mir alle Zeit bewiesen hat.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.