

447. E. Ney: Ueber das Desoxybenzoïn und die Desaurine.

(Eingegangen am 13. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das gesteigerte Interesse, welches das Desoxybenzoïn durch die Arbeiten von V. Meyer und seinen Mitarbeitern erlangt hat, bewog mich, diesen Körper nach verschiedenen Richtungen näher zu untersuchen.

Bei meinen Versuchen wurde ich von folgenden Erwägungen geleitet:

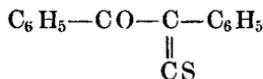
Während das Desoxybenzoïn mit der grössten Leichtigkeit 1 Methylen-Wasserstoffatom durch Alkyle ersetzen lässt, gelingt dies merkwürdiger Weise unter keinen Umständen bei seinem Hydroxyl-Substitutionsproducte, dem Benzoïn, obwohl die Anwesenheit des negativen Hydroxyls, wie man erwarten sollte, die Substitutionsfähigkeit nur erleichtern sollte. — Um diese Erscheinung näher zu studiren, beschloss ich, das dem Benzoïn isomere Oxydesoxybenzoïn, welches das Hydroxyl in einer Phenylgruppe enthält, darzustellen und dies auf seine Substituierbarkeit zu untersuchen. Die Gewinnung dieses interessanten Phenols gelang leicht, indem ich Desoxybenzoïn successive in sein Nitro-, Amido-, Diazoderivat umwandelte und letzteres durch Kochen mit Wasser zersetzte. Allein die weitere Untersuchung des Phenols in der angegebenen Richtung bot Schwierigkeiten, welche durch die Anwesenheit der Hydroxylgruppe veranlasst werden. Ich versuchte deshalb, das Oxydesoxybenzoïn, welches einen phenolartigen Charakter besitzt, zunächst in sein Anisol überzuführen, und dann die Einführung eines zweiten Alkyls zu bewirken, allein auch hier ging die Alkylierung schlecht von statten. Das erstrebte Ziel habe ich indessen auf einem andern Weg erreicht. Durch Einwirkung von Phenyllessigsäurechlorid auf Anisol bereitete ich mir das Methoxyldesoxybenzoïn, $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_4-OCH_3$, welches eine dem Desoxybenzoïn in jeder Hinsicht ähnliche Substanz darstellt. Bei der Alkylierung verhielt es sich genau wie Desoxybenzoïn.

Die Darstellung des Oxy- und Methoxyldesoxybenzoïns hatte für mich noch einen andern Zweck:

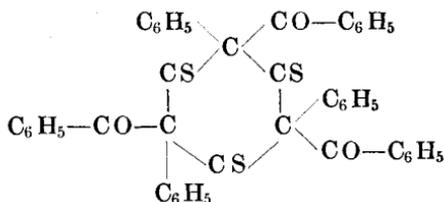
Mit dem Namen der »Desaurine« bezeichnete Prof. V. Meyer eine Klasse von schön gefärbten Substanzen, welche von ihm und seinen Schülern durch Einwirkung von Thiophosgen, $CSCl_2$ ¹⁾, auf die verschiedenen Desoxybenzoïne erhalten worden sind. Nach ihrer Bildungsweise und empirischen Zusammensetzung konnte man die-

¹⁾ Thiophosgen wird jetzt von Hrn. Dr. Schuchardt in Görlitz geliefert.

selben, resp. das einfachste Glied der Reihe, das »Diphenyldesaurin«, durch die Formel



ausdrücken. Allein die Eigenschaften der Substanzen machen es höchst wahrscheinlich, dass diese einfache Formel nicht die richtige ist. Die Körper sind von intensiv goldgelber Farbe, lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoller, tiefblauer oder violetter Farbe, werden aus dieser Lösung durch Wasser unverändert in gelben Flocken gefällt und sind in Alkohol und Aether unlöslich, in Eisessig sehr schwer löslich, leichter löslich in Chloroform. Diese Eigenschaften deuten einerseits auf ein höheres Moleculargewicht — V. Meyer hat vermuthungsweise schon auf die Formel



hingewiesen — schliessen aber die Möglichkeit einer thiopenartigen oder dieser ähnlichen Bindung nicht aus.

Um die chemische Natur dieser Körper aufzuklären, war es vor allem wünschenswerth, ihre Moleculargrösse zu erfahren. Da sie aber nicht flüchtig und in allen hierzu anwendbaren Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind, so können sie mit Hülfe der bekannten Methoden der Moleculargewichtsbestimmung nicht geprüft werden.

Da nun die Hydroxylverbindungen, resp. deren Acetylderivate, meist leichter löslich sind, als die entsprechenden sauerstofffreien Verbindungen, so hoffte ich, durch Darstellung hydroxylierter Desaurine Körper zu gewinnen, deren Löslichkeit in Eisessig die Anwendung der Raoult'schen Methode gestatten würde. Diese Hoffnung hat sich freilich nicht erfüllt. Zwar konnte ich die Desaurine des mit $\text{O—C}_2\text{H}_5\text{O}$ und O—CH_3 substituirten Desoxybenzoins leicht darstellen. Dieselben entstehen sogar reichlicher als die bisher bekannten Desaurine und die Eigenschaften der neuen Körper entsprechen den der bereits bekannten: sie sind intensiv goldgelb und lösen sich in Schwefelsäure mit schönen Farberscheinungen; aber die Löslichkeit in Eisessig und Benzol ist auch bei ihnen so gering, dass die Moleculargewichtsbestimmung unterbleiben musste.

Eingehend untersuchte ich die Einwirkung von salpetriger Säure auf Methyl-desoxybenzoïn, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH(CH}_3\text{)—C}_6\text{H}_5$. Das merk-

Aufbewahren verwandelt sich das Phenylhydrazon in eine harzige Masse.

0.2034 g Substanz ergaben 17.5 ccm Stickstoff bei 12° und 745 mm Druck.

		Berechnet
		NH . C ₆ H ₅
Gefunden	für	N
		C ₆ H ₅ . C . CH ₂ . C ₆ H ₅
N	10.08	9.80 pCt.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Methyl- desoxybenzoïn.

Zur Lösung von 1 Atom Natrium in 30 Theilen Alkohol setzte ich 1 Molekül Methyl-desoxybenzoïn. Durch gelindes Erwärmen wurde Lösung herbeigeführt. Zu der abgekühlten Flüssigkeit wurde nun 1 Molekül Amylnitrit zugefügt, das Gefäss gut verschlossen und mit Eis umgeben 5—7 Tage stehen gelassen. Der schwach gelb gefärbte Gefässinhalt wird mit Wasser versetzt, etwas Alkali zugefügt und mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge enthielten neben Amylnitrit, das im Vacuum entfernt werden konnte, etwas unverändertes Methyl-desoxybenzoïn. Die wässrige Schicht wurde mit Salzsäure angesäuert und der ausfallende Niederschlag in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet. Das zurückbleibende Product wurde mit kohlen-saurem Natron behandelt, in dem sich ein beträchtlicher Theil löst, der durch Säuren wieder ausgefällt wird und alle Eigenschaften der Benzoësäure zeigt.

Das von kohlen-saurem Natron nicht gelöste Product zeigt beim Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 57 — 58°, krystallisirt in Nadeln und zeigt sich identisch mit dem bekannten Oxim des Acetophenons.

0.1575 g Substanz ergaben 14.3 ccm Stickstoff bei 12° und 747 mm Druck.

		CH ₃
Gefunden		Ber. für C ₆ H ₅ . C : NOH
N	10.59	10.37 pCt.

Nitrodesoxybenzoïn.

Beim Nitriren von Desoxybenzoïn in der Kälte entstehen zwei isomere Nitro-körper, von denen der eine in Aether leicht, der andere darin schwer löslich ist.

Der in Aether löslichere Theil wurde durch seinen Uebergang in Phenylindol als *o*-Nitrodesoxybenzoïn erkannt¹⁾. Das in Aether unlösliche Product wurde bisher kurzweg Nitrodesoxybenzoïn bezeichnet und ist wohl das *p*-Nitrodesoxybenzoïn.

¹⁾ A. Pictet, diese Berichte XIX, 1063.

Das Oxim des *p*-Nitrodesoxybenzoïns wurde durch mehrstündiges Kochen des Ketons mit Hydroxylaminlösung erhalten. Das entstandene Product krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 107°.

0.1680 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 16.7 ccm Stickstoff bei 16° und 741 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	11.29	11.15 pCt.

Das salzsaure *p*-Amidodesoxybenzoïn wurde, wie in Beilstein's Handbuch für Chemie S. 1682 angegeben, dargestellt: es zeigte die beschriebenen Eigenschaften. Die freie Base ist unzersetzt destillirbar.

Das Oxim des *p*-Amidodesoxybenzoïns erhält man durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von salzsaurem *p*-Amidodesoxybenzoïn mit Hydroxylamin bei Gegenwart von Natronlauge.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Product schmilzt bei 141°.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot CH_2C_6H_4NH_2$
N	12.51	12.39 pCt.

Das Diazodesoxybenzoïnchlorid. Dasselbe wurde durch Diazotiren des salzsauren *p*-Amidodesoxybenzoïns dargestellt und giebt mit den alkalischen Auflösungen von α -Naphtol und α -Naphtolsulfosäure braune Farbstoffe.

Oxydesoxybenzoïn.

2 g salzsaures Amidodesoxybenzoïn wurden in 700 — 800 ccm heissem Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure gelöst. Zu der kochenden Flüssigkeit liess ich tropfenweise die verdünnte, wässrige Lösung von 0.6 g Natriumnitrit zufließen. Nach dem Zusatz des Natriumnitrits wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und dann heiss filtrirt. Das Filtrat schied beim Erkalten weisse schuppenartige Krystalle ab, die aus Wasser nochmals umkrystallisirt wurden. Das auf diese Weise erhaltene Product schmilzt bei 129°, löst sich in Natronlauge und zeigt nach der Analyse die vermuthete Zusammensetzung:



0.1622 g Substanz ergaben 0.4692 Kohlensäure und 0.0840 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}O_2$
C	78.89	79.24 pCt.
H	5.75	5.66 »

Oxydesoxybenzoïnnatrium.

Oxydesoxybenzoïn wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzt und die entstandene Natriumverbindung durch Fällen und Auswaschen mit Aether erhalten. Die

etwas gelb gefärbte Verbindung krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln.

0.1664 g Substanz ergaben 0.0512 SO_4Na_2 .

	Gefunden	Berechnet
Na	9.91	9.83 pCt.

Die Acetylverbindung des Oxydesoxybenzoïn ist durch Erwärmen des Oxydesoxybenzoïns mit Acetylchlorid erhalten worden; sie krystallisirt in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 87° .

0.1755 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.4864 g Kohlensäure und 0.0945 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$
C	75.59	75.59 pCt.
H	5.98	5.51 »

Die Unbeständigkeit des Oxydesoxybenzoïns gegen Alkali und Natriumalkoholat machte es mir unmöglich, das Oxim nebst einiger Alkylester des Oxydesoxybenzoïns darzustellen.

Einwirkung von Thiophosgen auf Acetyl-Oxydesoxybenzoïn bei Gegenwart von Natriumalkoholat.

Essigester des Phenyloxyphenyldesaurins.

Zu der Lösung von 0.4 g Natrium in 3 g Alkohol fügte ich 1.9 g des Acylesters des Oxydesoxybenzoïns und liess tropfenweise 1.2 g Thiophosgen zufließen. Die sehr heftige Reaction wird durch Abkühlen des Gefässes gemässigt.

Der sich bildende gelbe Niederschlag wurde auf einem Filter mit Wasser und Aether gut ausgewaschen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die canariengelbe Substanz mit carminrother Farbe und wird mit Wasser aus dieser Lösung wieder unverändert gefällt. Der Körper schmilzt nicht unterhalb 300° . Seine Lösung in Chloroform fluorescirt grün. Er ist zweifellos ein Analogon des von H. Bergreen dargestellten Thiocarbonyldesoxybenzoïn¹⁾. Beim Kochen mit Alkali wird der Körper zersetzt, indem sich ein schwefelfreies Product bildet.

0.1849 g Substanz gaben 0.1450 g SO_4Ba .

	Gefunden	Berechnet
S	10.77	10.81 pCt.

Methoxyldesoxybenzoïn.

5 g Phenylessigsäurechlorid in 20 g Schwefelkohlenstoff wurden mit 4 g Anisol zusammengebracht und dazu in kleinen Antheilen Aluminiumchlorid beigegeben. Schon in der Kälte war eine lebhaft

¹⁾ Diese Berichte XXI, 350.

Reaction zu beobachten. Die Flüssigkeit färbte sich intensiv roth. Gegen Schluss der Reaction wurde gelinde erwärmt. Nachdem keine Salzsäureentwicklung mehr zu beobachten war, wurde das Reactionsproduct mit Eis versetzt, die sich abscheidenden Flocken mit Natronlauge gewaschen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung schmilzt bei 76° und siedet bei 360° (uncorr.).

0.2104 g Substanz ergaben 0.6138 g Kohlensäure und 0.1194 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4OCH_3$
C	79.52	79.65 pCt.
H	6.35	6.19 »

Das Oxim dieser Verbindung wird durch mehrtägiges Kochen derselben mit Hydroxylaminlösung erhalten. Schmelzpunkt 111° .

0.3342 g Substanz lieferten 18ccm Stickstoff bei $t = 19^{\circ}$ und $b = 745$ mm.

	Gefunden	Berechnet
N	6.06	5.81 pCt.

Einwirkung von Methoxyldesoxybenzoïn auf Natriumalkoholat und Alkylhaloïde.

Es liess sich bei dem Methoxyldesoxybenzoïn vermuthen, dass dasselbe in Bezug auf die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs der Methylen-gruppe sich ebenso verhält wie das Desoxybenzoïn.

Zur Untersuchung wurde Methoxyldesoxybenzoïn mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid kurze Zeit am Rückflusskühler erwärmt. Durch Wasser fiel ein Oel aus, das in Aether aufgenommen beim Verdunsten des letzteren eine weisse Substanz hinterlässt, die mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt bei $99-100^{\circ}$ schmilzt.

0.2085 g Substanz gaben beim Verbrennen 0.1187 g Wasser und 0.6365 g Kohlensäure.

	Gefunden	Berechnet
C	83.25	83.54 pCt.
H	6.33	6.33 »

Analog wie bei der Darstellung von Benzylmethoxyldesoxybenzoïn wurde verfahren, um Methyl und Aethyl in das Methoxyldesoxybenzoïn einzuführen.

Das methyilirte Product ist ein Oel, das bei 330° (uncorr.) siedet.

Analyse:

0.2033 g Substanz ergaben 0.5951 Kohlensäure und 0.1220 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHCH_3 \cdot C_6H_4OCH_3$
C	79.87	80.00 pCt.
H	6.67	6.66 »

Die entsprechende Aethylverbindung krystallisirt in langen Säulen und schmilzt bei 47°.

0.390 g Substanz lieferten 1.1386 g Kohlensäure und 0.2498 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	79.62	79.92 pCt.
H	7.11	7.08 »

Thiophosgen und Methoxyldesoxybenzoïn.
Phenylanisylidesaurin¹⁾.

Das Thiocarbonylderivat des Methoxyldesoxybenzoïns wurde wie seine schon beschriebenen Analogen dargestellt.

Es ist gleichfalls gelb gefärbt und zeigt in Chloroform gelöst die gleiche Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoll blauer Farbe.

0.1853 g Substanz ergaben 0.1593 g SO₄Ba.

	Gefunden	Ber. für C ₁₆ H ₁₂ O ₂ S
S	11.8	11.9 pCt.

Am Schlusse dieser Arbeit sei es mir gestattet, Hrn. Professor V. Meyer für seine gütigen Rathschläge bestens zu danken.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

448. Ernst Bischoff: Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetramethyldiamidobenzophenon.

(Eingegangen am 13. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilin Nitrosodimethylanilin, wobei der Stickstoff in die *p*-Stellung zur Amidogruppe tritt; dagegen wirkt salpetrige Säure auf Dimethyl-*p*-Toluidin, (in welchem die *p*-Stellung durch die Methylgruppe besetzt ist), nicht ein.

Es erschien daher von Interesse, zu untersuchen, wie sich in dieser Beziehung das Tetramethyldiamidobenzophenon, in welchem ja auch die *p*-Stellung zu den Amidogruppen nicht mehr frei ist, verhält.

¹⁾ Mit Anisyl bezeichne ich das Radical des Anisols, CH₃—O—C₆H₄, während das Radical der Anissäure, C₆H₄(OCH₃)CO, »Anisöl« heissen sollte.