

Romig müsste man annehmen, dass diese Forscher den Wasserstoffgehalt in ihren beiden Analysen zu niedrig gefunden hätten:

	Berechnet für		Gefunden	
	Polymeres Diphenylacetonitril	Tetraphenylbernsteinsäurenitril	von Anschütz und Romig.	
			I.	II.
C	87.05	87.50	87.32	86.90 pCt.
H	5.70	5.21	5.58	5.54 >

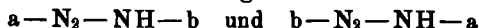
Auf unsere Bitte stellte uns Hr. Prof. Anschütz eine Probe des fraglichen Körpers freundlichst zur Verfügung, wofür wir ihm zu bestem Danke verpflichtet sind. Auch diese Substanz unterschied sich in keiner Weise von unserem Nitril, zumal schmolzen beide Präparate an demselben Thermometer neben einander erhitzt stets bei derselben, mit der Art des Erhitzens wechselnden Temperatur; die Angabe von Anschütz und Romig, der Schmelzpunkt des Körpers liege bei 167—169°, beruht daher auf einem Versehen. Dieser zweite polymere Diphenylacetonitril ist mithin gleichfalls identisch mit dem Tetraphenylbernsteinsäurenitril.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

#### 249. H. Strassmann: Vergleichung zweier isomerer Methyl-desoxybenzofine.

(Eingegangen am 17. Mai.)

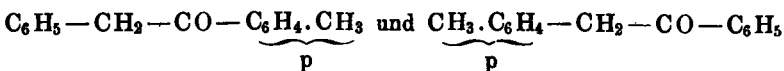
Wie P. Griess<sup>1)</sup> gezeigt hat, erweisen sich solche Diazoamidokörper, welchen nach ihrer Bildungsweise die Formeln



zukommen sollten, in Wahrheit nicht isomer, sondern identisch.

Es schien interessant, zu ermitteln, ob stickstofffreie Körper, deren Constitution sich durch ähnlich geringe Differenzen unterscheidet, gleiche oder abweichende Eigenschaften zeigen, eventuell von welcher Grössenordnung die etwa aufgefundenen Verschiedenheiten sein würden.

Ich habe zu diesem Zwecke die Ketone:



dargestellt und mit einander verglichen.

<sup>1)</sup> P. Griess, Phil. Trans. 1864, III, 678, 700; diese Berichte VII, 1619; cf. Sarauw, diese Berichte XIV, 2447.

Ersteres Keton, das *p*-Methyldesoxybenzoïn oder *p*-Tolylbenzylketon, bereitete ich nach Mann's<sup>1)</sup> Angaben aus Pheuyllessigsäurechlorid und Toluol; es bildete weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 109°. Dass das Keton in der That ein *p*-Derivat ist, zeigt die Oxydation mit Salpetersäure, welche *p*-Toluyl- und Terephtalsäure liefert.

Das zur Vergleichung dienende, bisher noch nicht dargestellte Isomere erhielt ich aus dem Chlorid der Säure  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{<} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{matrix}$ , welche ich nach Radziszewski<sup>2)</sup> darstellte. Zur Verseifung des zunächst erhaltenen Nitrils wird am besten im zugeschmolzenen Rohre mit Salzsäure erhitzt, während die Städel'sche<sup>3)</sup> Methode: Verseifung mit Schwefelsäure, die bei analogen Säuren vorzügliche Resultate liefert, in diesem Falle wenig glatt verlief.

Die Säure erwies sich mit der von Radziszewski erhaltenen als durchaus identisch, zeigte nur einen um 2° höheren Schmelzpunkt, nämlich bei 94°, während Klaus und Croseberg<sup>4)</sup> denselben zu 74° angeben. Nur bei einem Versuche erhielt ich einen Körper, der einen etwa um 100° höheren Schmelzpunkt, 192°, aufwies. Da der Körper saure Eigenschaften zeigte, so wurde ein Silbersalz dargestellt und analysirt.

0.2408 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0.1006 g = 41.77 pCt. Silber.

Da der Silbergehalt des *p*-tolylelessigsauren Silbers 42.02 pCt. ist, so wies die Substanz den annähernd gleichen Silbergehalt auf. Ueber die Natur dieser Säure vermag ich Näheres nicht anzugeben; es ist nicht undenkbar, dass eine Säure der Formel:



vorlag.

Ein Natriumsalz der wenig untersuchten *p*-Tolylelessigsäure wird erhalten, wenn man die Säure in heissem Wasser löst, mit einer zur Neutralisation ungenügenden Menge kohlen-sauren Natriums versetzt, die überschüssige Säure durch Ausschütteln mit Aether entfernt und concentrirt. Das Salz wird so in weissen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln erhalten.

Bei der Analyse gaben:

0.2809 g Substanz 0.1127 g Natriumsulfat.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Na}$		Gefunden
Na	13.37	13.02 pCt.

<sup>1)</sup> Mann, diese Berichte XIV, 1646; cf. Pampel, Inauguraldissertation, Göttingen 1887.

<sup>2)</sup> Radziszewski, diese Berichte XV, 1744, XVIII, 1281.

<sup>3)</sup> Städel, diese Berichte XVI, 24.

<sup>4)</sup> Klaus und Croseberg, diese Berichte XX, 2051.

Die Säure wurde nach der von Anschütz und Berns<sup>1)</sup> für das Phenyllessigsäurechlorid angegebenen Vorschrift ins Chlorid übergeführt; letzteres mit Benzol und Aluminiumchlorid behandelt liefert das gesuchte *p*-Xylylphenylketon als einen in weissgelben 4seitigen Säulen krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 94° (in Alkohol gelbe Lösung mit auffallend schönem violetten Oberflächenschimmer). Die Ausbeute an Keton war in diesem Falle bei weitem kleiner, als bei Darstellung des isomeren. Die Analyse gab folgende Werthe:

0.2108 g Substanz lieferten 0.6616 g Kohlensäure und 0.133 g Wasser.

Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O		Gefunden
C	85.71	85.59 pCt.
H	6.66	7.11 »

Obwohl schon Krystallform und Schmelzpunkt die Verschiedenheit beider Ketone zeigen, wurden zur weiteren Unterscheidung noch die Oxime dargestellt.

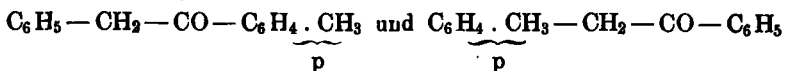
Das *p*-Tolylbenzylketon gab mit der äquivalenten Menge freien Hydroxylamins etwa 12 Stunden in alkoholischer Lösung gekocht, ein in Wasser unlösliches, aus Alkohol in weissen Blättchen krystallisirendes Oxim, vom Schmelzpunkt 131°. Dass ein Monoxim vorlag, zeigte die Analyse.

0.2013 g Substanz gaben bei 756 mm Druck und 18° 11 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> NO = 225		Gefunden
N	6.22	6.34 pCt.

Das *p*-Xylylphenylketon unterschied sich auch insofern, als es bei der gleichen Behandlung kein Oxim lieferte. Dasselbe wird aber leicht erhalten nach der von K. Auwers<sup>2)</sup> angegebenen Methode und bildet weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 109°, welche mit concentrirter Salzsäure erhitzt Hydroxylamin abspalten.

Sonach zeigen die beiden isomeren Ketone:



so grosse Verschiedenheiten, wie sie bei derart isomeren Verbindungen nur zu erwarten sind. Identität oder auch nur Aehnlichkeit der Eigenschaften, wie bei Diazoamidverbindungen von analogen Verschiedenheiten der Structur, wurde nicht beobachtet.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Anschütz und Berns, diese Berichte XX, 1389.

<sup>2)</sup> K. Auwers, diese Berichte XXII, 604.