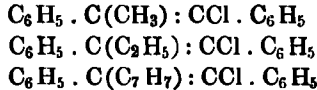


**323. J. J. Sudborough: Ueber isomere Umwandlungen  
in der Stilbenreihe.**

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Wird Desoxybenzoïn mit Chlorphosphor behandelt, so geht es nach Zinin in Chlorstilben  $C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot C_6H_5$  über. In analoger Weise habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer die alkylierten Desoxybenzoïne, welche nach V. Meyer und Oelkers aus dem Keton durch Alkylierung erhalten werden, in die Chlorstilbene:



übergeführt. Die Producte aus Methyl- und Aethyldesoxybenzoïn mussten zur Reinigung mit verdünntem alkoholischem Kali im Wasserbade erwärmt werden. Die beiden ersteren der zuvor formulirten Körper sind durchsichtige Oele, das letztere bildet Krystalle, welche bei  $80^\circ$  schmelzen. Am leichtesten erhält man das Methylderivat. Dieses habe ich zuerst etwas näher untersucht. Wird dasselbe destillirt oder besser längere Zeit unter Rückfluss gekocht, so geht es in einen prächtig krystallisirten Körper über, welcher dieselbe Zusammensetzung besitzt und bei  $117-118^\circ$  schmilzt. Aehnlich verhält sich auch das ölige Chlorstilben von Zinin. Wie ich gefunden habe, giebt es beim Erhitzen unter Rückfluss einen isomeren Körper vom Schmelzpunkte  $54^\circ C$ .

Folgendes sind die Analysen der erhaltenen Körper:

**Flüssiges Methylchlorstilben:**

- I. 0.25 g gaben 0.126 g Wasser und 0.716 g Kohlensäure.  
II. 0.50 g gaben 0.307 g Chlorsilber.  
III. 0.58 g gaben 0.355 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	78.75	78.12	—	—	
H	5.69	5.60	—	—	›
Cl	15.57	—	15.11	15.16	›

**Festes Methylchlorstilben:**

- I. 0.200 g gaben 0.106 g Wasser und 0.5767 g Kohlensäure.  
II. 0.233 g gaben 0.146 g Chlorsilber.

	Gefunden		pCt.
	I.	II.	
C	78.6	—	
H	5.85	—	›
Cl	—	15.47	›

**Flüssiges Chlorstilben:**

0.706 g gaben 0.450 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.55	15.74 pCt.

**Festes Chlorstilben:**

0.164 g gaben 0.107 g Chlorsilber.

	Gefunden
Cl	16.11 pCt.

**Flüssiges Aethylchlorstilben:**

0.621 g gaben 0.374 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	14.64	14.87 pCt.

**Benzylchlorstilben:**

I. 0.724 g gaben 0.373 g Chlorsilber.

II. 0.517 g gaben 0.267 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Cl	11.65	12.72	12.75 pCt.

Welches die Ursache der Isomerie ist, habe ich bisher noch nicht festgestellt. Es ist zu prüfen, ob Polymerie oder, was wahrscheinlicher ist, Raumisomerie vorliegt. Ich beabsichtige diese sehr interessanten Verbindungen eingehend zu untersuchen. Für heute möge noch folgendes hinzugefügt werden: Das feste und das flüssige Methylchlorstilben haben sehr nahe liegende (unerwartet niedrige) Siedepunkte. Das feste siedet bei  $311^{\circ}$  [corr.], das flüssige [welches sich beim raschen Destilliren nur zum sehr geringen Theile in festes verwandelt] bei  $316^{\circ}$  [corr.]; die Dampfdichte [im Diphenylamin-dampfe nach V. Meyer und Demuth bestimmt] fand ich beim festen = 8.16, beim flüssigen = 8.01; die Formel  $C_6H_5 \cdot CCl : C(CH_3) \cdot C_6H_5$  verlangt 7.90. Bestimmungen nach Raoult werde ich noch ausführen. All dies spricht gegen das Vorliegen einer Polymerie, wenn dieselbe nicht der der Traubensäurederivate entsprechen sollte.

Mit Bezug auf die chemische Natur der untersuchten Körper möchte ich noch bemerken, dass auch die Annahme, die festen Substanzen enthielten 2 Wasserstoffatome weniger als die flüssigen — wonach sie als Phenanthrenderivate erscheinen könnten — zunächst nicht definitiv ausgeschlossen war; es konnte nämlich der Sauerstoff der Luft 2 Wasserstoffatome durch Oxydation abgespalten haben. Ich habe daher die Versuche in luftfreier Kohlensäure wiederholt und zwar mit dem gleichen Erfolge. Ich halte daher jenen Einwand nicht für berechtigt.

Bei Anlass meiner Versuche über Desoxybenzoïne habe ich auch ein hochmoleculares Alkylderivat desselben, das Cetyl-desoxybenzoïn dargestellt. Dasselbe wird nach dem V. Meyer-Oelkers'schen Verfahren bereitet und schmilzt bei 76° C. Es siedet unter theilweiser Zersetzung bei ca. 430° C. Seine Analyse ergab:

- I. 0.186 g gaben 0.1720 g Wasser und 0.5825 g Kohlensäure.  
 II. 0.20 g gaben 0.187 g Wasser und 0.6245 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_5 \cdot CH(C_{18}H_{33}) \cdot CO \cdot C_6H_5$		I.	II.
C	85.71	85.32	85.05 pCt.
H	10.47	10.27	10.40 »

Sein chemisches Verhalten ist genau das seiner niederen Homologen. Wie diese lässt es sich nicht weiter alkyliren.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

#### 324. P. Petrenko-Kritschenko: Ueber einige Derivate des Desoxybenzoïns.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Austauschbarkeit der beiden Methylenwasserstoffe des Benzylcyanids gegen Alkoholreste ist bekanntlich durch den Einfluss des Phenyls und der Cyangruppe als negative Radicale hervorgerufen.<sup>1</sup>

Obwohl das Desoxybenzoïn ebenfalls Methylenwasserstoffe enthält, welche von einem Phenyl und der negativen Carbonylgruppe beeinflusst werden, so ist es bis jetzt doch nur gelungen, ein einziges Wasserstoffatom durch einen einwerthigen Alkoholrest zu ersetzen. Auf Veranlassung des Herrn Prof. V. Meyer suchte ich die Methylenwasserstoffe des Nitro- resp. Chlordesoxybenzoïns durch zwei einwerthige Alkoholreste zu ersetzen, da es möglich erschien, dass der durch Hinzutreten der Chlor- resp. Nitrogruppe verstärkte negative Charakter diese Operation ermöglichen würde.

Bis jetzt ist nur der Versuch mit Chlordesoxybenzoïn ausgeführt worden, welcher ergab, dass auch hier blos ein einziges Wasserstoffatom durch ein Alkoholaradical ersetzbar ist.

Da wir nun im Besitze von Chlor- resp. Nitrodesoxybenzoïn waren, so schien uns der Versuch, aus ihnen die entsprechenden Desaurine darzustellen, nicht uninteressant.