

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.?

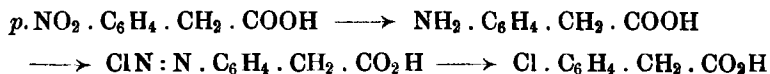
Obwohl das Desoxybenzoïn ebenfalls Methylenwasserstoffe enthält, welche von einem Phenyl und der negativen Carbonylgruppe beeinflusst werden, so ist es bis jetzt doch nur gelungen, ein einziges Wasserstoffatom durch einen einwerthigen Alkoholrest zu ersetzen. Auf Veranlassung des Herrn Prof. V. Meyer 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.

Parachlordesoxybenzoïn.

Um das am leichtesten zugängliche *p*-Chlordesoxybenzoïn erhalten zu können, musste zuerst *p*-Chlorphenylessigsäure dargestellt werden. Da die in der Literatur angegebene Methode diesen Körper zu gewinnen sehr unbequem ist, so stellte ich die *p*-Chlorphenylessigsäure auf folgende Weise dar:



Die *p*-Nitrophenylessigsäure wurde nach der von Gabriel angegebenen Weise¹⁾ aus Benzylcyanid dargestellt.

Die zuerst genannte Verbindung ist nun durch die berechnete Menge Zinnchlorür und Salzsäure zu *p*-Amidophenylessigsäure reducirt worden. In die Salzsäurezinnchlorürlösung wurde Nitrophenylessigsäure portionsweise eingetragen; um die Reaction zu Ende zu führen, wurde das Product auf dem Wasserbade erwärmt.

Nachdem die erhaltene Lösung mit dem gleichen Wasservolumen verdünnt war, konnte dieselbe in der allgemein üblichen Weise diazotirt werden.

Zu einer kochenden 10procentigen Lösung von Kupferchlorür²⁾, welche sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befand, wurde tropfenweise das diazotirte Product zugegeben.

Die beim Erkalten der Lösung ausgeschiedene *p*-Chlorphenylessigsäure wurde nach dem Filtriren mit Aether extrahirt, wobei, nach dem Verdunsten des letzteren, dieselbe sich in nadelförmigen Krystallen ausscheidet.

Um aus der gewonnenen *p*-Chlorphenylessigsäure das *p*-Chlordesoxybenzoïn darzustellen, wurde dieselbe in das Chlorid, welches mittelst der Friedel-Crafts'schen Synthese das Keton liefert, umgewandelt.

In eine Auflösung von *p*-Chlorphenylessigsäure in der doppelten Menge Chloroforms wurde allmählich Phosphorpentachlorid eingetragen und gegen Ende der Reaction auf dem Wasserbade erwärmt.

Der nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids im luftleeren Raume resultirende schwarze Rest wurde mit kochendem Benzol behandelt, die abfiltrirte Lösung mit kleinen Portionen Aluminiumchlorid versetzt und ca. 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der nach dem Abdestilliren des Benzols erhaltene Rückstand wurde mit Wasser zersetzt und durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure von der gebildeten Thonerde befreit.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2342.

²⁾ Sandmeyer, diese Berichte XVII, 1633.

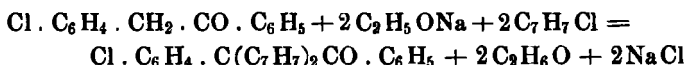
Die Salzsäure wurde nun abgegossen, worauf dann der Rückstand mit verdünnter Sodalösung gewaschen und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt wurde. Der so erhaltene Körper schmilzt bei 133°, ist in kaltem Alkohol schwer löslich, Benzol, Chloroform und heisser Alkohol lösen ihn dagegen sehr leicht auf.

Die Analyse ergab ein auf Chlordesoxybenzoïn stimmendes Resultat.

0.1728 g Substanz gaben 0.108 Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	15.40	15.46 pCt.

Wie früher erwähnt, suchten wir die Methylenwasserstoffe des *p*-Chlordesoxybenzoïns durch zwei Benzylgruppen zu ersetzen. In eine Auflösung von 0.4 g Natrium in 5 g Alkohol wurden 2 g *p*-Chlordesoxybenzoïn eingetragen, worauf diese Lösung mit 2.7 g Benzylchlorid versetzt und ca. 12 Stunden bis zum Eintreten der neutralen Reaction erwärmt wurde. Die heisse alkoholische Lösung schied, nachdem dieselbe von gebildetem Chlornatrium abfiltrirt war, beim Erkalten nadelförmige Krystalle aus, welche bei 133° schmolzen. Obgleich die angewandten Mengen der folgenden Gleichung entsprachen:



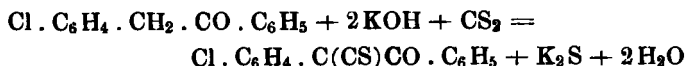
erhielt ich nur monobenzylirtes Desoxybenzoïn.

Eine Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.1280 g Substanz gaben 0.0555 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	11.14	10.72 pCt.

Bei der Darstellung des *p*-Chlordesaurins verfuhr ich in folgender Weise ¹⁾. Ein Gewichtstheil *p*-Chlordesoxybenzoïn, 2 Theile fein gepulvertes Kali und die 20—30fache Menge Schwefelkohlenstoff wurden längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.



Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs wurde der mit Wasser versetzte Rückstand einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und filtrirt. Aus der mit Wasser gut ausgewaschenen Masse konnte das unveränderte Keton vermittelst kochenden Alkohols extrahirt werden. Der so gereinigte Rückstand wurde aus kochendem Xylol um-

¹⁾ V. Meyer und Wege, diese Berichte XXIV, 3535.

krystallisirt, wobei man eine feurig-gelbe mikrokrystallinische Masse erhält, welche bei 280° schmilzt und in Alkohol schwer, in heissem Xylol leicht löslich ist. Die Analyse ergab auf Chlordesaurin stimmende Resultate.

0.107 g Substanz gaben 0.058 Chlorsilber und 0.0868 Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Cl	13.02	13.40 pCt.
S	11.74	11.15 „

Charakteristisch ist die prächtige violette Farbe, mit welcher die kleinsten Spuren des Chlordesaurins sich in conc. Schwefelsäure lösen.

Paranitrodesoxybenzoïn.

Da die Versuche mit *p*-Nitrodesoxybenzoïn noch nicht beendet sind, so sei hier nur auf die Darstellungsweise und Eigenschaften dieser Verbindung hingewiesen.

Analog dem *p*-Chlordesoxybenzoïn wurde die Nitroverbindung aus *p*-Nitrophenylessigsäurechlorid nach Friedel-Crafts dargestellt. Das *p*-Nitrodesoxybenzoïn schmilzt bei 145°, krystallisirt in schönen Prismen, ist in Aether und kaltem Alkohol schwer löslich, in heissem Alkohol dagegen ziemlich leicht. Die minimalsten Mengen des *p*-Nitrodesoxybenzoïns ertheilen alkoholischer Kalilauge eine prächtige rothviolette Farbe.

Die Analyse ergab folgende Resultate.

0.1816 g gaben 9.7 ccm Stickstoff bei 755 mm Druck und 19°.

	Berechnet	Gefunden
N	5.81	6.17 pCt.

Der von Golubew¹⁾ durch directe Nitrirung von Desoxybenzoïn erhaltene Körper besitzt, abgesehen vom Schmelzpunkte 142°, die Eigenschaften des *p*-Nitrodesoxybenzoïns und ist vielleicht mit demselben identisch.

Die Versuche, das *p*-Nitrodesoxybenzoïn zu benzyliren und in das entsprechende Desaurin überzuführen, sind noch nicht beendet.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 11, 99.