

die ich demnächst berichten werde, bediene ich mich zur Darstellung grösserer Mengen des Dibenzylketons des phenylessigsäuren Calciums mit bestem Erfolge nach folgendem Verfahren:

500 g phenylessigsäures Calcium (von Kahlbaum) werden in flachen Porzellanschalen bei 150—160° ungefähr eine Stunde getrocknet, bis alles Salz in eine viscose Masse verwandelt ist, die beim Erkalten glasig und spröde wird. Das getrocknete Salz (ungefähr 450 g) wird als grobes Pulver in zwei Portionen in nicht tubulirten Retorten von annähernd 300 ccm Inhalt aus Jenaer Verbrennungsglas mit vorgelegtem kurzem Luftkühler mittels eines Teclu-Brenners direct erhitzt, bis nur mehr theerige Producte übergehen. Die Menge des Rohdestillates beträgt ca. 300 g<sup>1)</sup>.

Dieses, mit dem gleichen Volumen Aether aufgenommen, wird mit Natriumsulfat gut getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers zwei bis drei Mal fractionirt. Die bei 324—325° (Anschütz-Thermometer) übergehende Fraction erstarrt in grossen, farblosen Krystallen, die einer weiteren Reinigung nicht bedürfen. Die Ausbeute an reinem Keton (Sdp.<sub>739</sub> 324—325°) beträgt ungefähr 240 g, entsprechend 83 pCt. der Theorie, da 500 g krystallwasserhaltiges Calciumsalz 288 g Keton entsprechen.

## 222. Carl Hell und Fr. Wiegandt: Ueber Verbindungen der Stilbenreihe.

[II. Mittheilung.]

### $\alpha$ -Phenylstilben und Methylenäther des 3.4-Dioxy-stilbens.

(Eingegangen am 29. März 1904.)

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen über die Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf aromatische Aldehyde und Ketone, welche zur einfachen Darstellung des Stilbens, *p*-Methoxystilbens und  $\alpha$ -Methylstilbens geführt haben<sup>2)</sup>, theilen wir im Nachstehenden die Resultate mit, welche wir bei der Anwendung der Grignard'schen Synthese mit Benzylmagnesiumchlorid auf Benzophenon und Piperonal erhalten haben.

### Diphenyl-benzyl-carbinol.

40 g Benzylchlorid werden in der 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Aether gelöst, mit 7.6 g Magnesium stehen gelassen, bis die Bildung des Benzylmagnesiumchlorids erfolgt ist, und dann mit der theoretischen Menge Benzophenon (58 g) zusammengebracht. Man kann das Letztere ent-

<sup>1)</sup> Popow (diese Berichte 6, 560 [1873]) erhielt aus 150 g phenylessigsäures Calcium nur 55 g Rohproduct.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 453 [1904].

weder in absolutem Aether gelöst oder ohne Lösungsmittel im geschmolzenen Zustande eintragen. Das Letztere scheint hinsichtlich der Ausbeute das vortheilhaftere zu sein. In beiden Fällen findet eine sehr lebhaft Reaction statt, welche erst, nachdem ca. 70—80 pCt. der theoretischen Menge eingetragen waren, nachliess und kaum mehr bemerkbar war. Trotzdem wurde die berechnete Menge Benzophenon vollends hinzugegeben, das Reactionsgemisch noch 12—14 Stunden stehen gelassen, dann erst mit Wasser und Salzsäure zersetzt und die Aetherlösung abgetrennt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein braungelbes Oel, das keine Neigung zum Krystallisiren besass, und deshalb der fractionirten Destillation bei 12—15 mm Druck unterworfen wurde. Bis 150° wurde ein öliger Vorlauf (Aether, Toluol), von 150—200° neben öligem Product unverändertes Benzophenon (ca. 20—25 g) erhalten. Die bei 200—240° übergehenden Fractionen von syrupartiger Beschaffenheit erstarrten erst nach längerem Stehen allmählich; die Hauptmasse siedete zwischen 225° und 232°, bei letzterer Temperatur längere Zeit constant. Ihre Menge betrug 26 g. Das fest gewordene, gelblich gefärbte Product wird mit Ligroin angerieben, wobei es zu einer weissen Masse zerfällt, welche von den gelblich gefärbten Mutterlaugen abgesaugt und aus einer Mischung von 4 Thln. Ligroin und 1 Thl. Benzol umkrystallisirt wird.

Bei langsamem Krystallisiren erhält man so schön glänzende, ziemlich lange Nadeln, welche bei rascherer Ausscheidung durch Abkühlen zu radialstrahligen Bündeln vereinigt sind. Nach zweimaligem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt constant bei 88—89°. Die Analyse entsprach einem Diphenyl-benzyl-carbinol,  $(C_6H_5)_2(C_6H_5 \cdot CH_2)C.OH$ .

0.1783 g Stbst.: 0.5728 g  $CO_2$ , 0.1138 g  $H_2O$ .

Ber. C 87.59, H 6.57.

Gef. » 87.62, » 7.09.

Eine etwas bessere Ausbeute wurde erzielt, wenn das Benzophenon nicht vorher in Aether gelöst, sondern im geschmolzenen Zustande dem Benzylmagnesiumchlorid zugefügt wurde. Das nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene, dickflüssige, gelbbraune Oel erstarrte bei starker Abkühlung über Nacht auch ohne Destillation zu einer krystallinischen Masse, welche, von dem nicht festwerdenden Oel abgesaugt, eine Ausbeute von 45 g Rohproduct lieferte. Davon wurden 9 g aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt, wobei 7 g krystallisirtes, bei 89° schmelzendes Carbinol erhalten werden konnten.

0.1512 g Stbst.: 0.4857 g  $CO_2$ , 0.0866 g  $H_2O$ .

Gef. C 87.61, H 6.36.

$\alpha$ -Phenyl-stilben,  $(C_6H_5)_2C:CH.C_6H_5$ .

Bei einem zweiten Versuch, wobei das Benzophenon im geschmolzenen, ziemlich heissen Zustande eingetragen wurde, wurde bei der Vacuumdestillation ein zwischen 215—238<sup>o</sup>, mit der Hauptmenge bei 237—238<sup>o</sup>, übergehendes Oel erhalten, das vollständig erstarrte und, nach dem Anreiben mit Ligroin und Umkrystallisiren aus dem Ligroin-Benzol-Gemisch, ein ganz anderes Aussehen, sowie einen erheblich niedrigeren Schmp. (68—70<sup>o</sup>) besass und durch seine Fähigkeit, leicht Brom zu addiren, sich als das Stilbenderivat erwies. Um dasselbe rein und ganz frei von dem Carbinol zu erhalten, verfahren wir in der Weise, dass wir das nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene Product der Reaction zwischen dem Benzylmagnesiumchlorid und dem Benzophenon zuerst unter gewöhnlichem Druck auf ca. 300<sup>o</sup> erhitzen wobei eine deutliche Wasserabspaltung zu constatiren war, und dann erst der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Das zwischen 200—240<sup>o</sup> übergehende harzige Oel erstarrte beim Reiben mit dem Glasstabe nach einiger Zeit. Es lässt sich am besten aus Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisiren. Aus dem ersteren Lösungsmittel erhält man es in kleinen schmalen Blättchen von starkem Glanz; sein Schmelzpunkt liegt bei 67—68<sup>o</sup>. Die Analyse entsprach dem  $\alpha$ -Phenyl-stilben,  $(C_6H_5)_2C:CH.C_6H_5$ .

0.1655 g Sbst.: 0.5687 g CO<sub>2</sub>, 0.0963 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 93.75, H 6.25.

Gef. » 93.71, » 6.46.

Es verbindet sich leicht mit Brom zu einem krystallisirten Bromid; dasselbe scheint aber leicht Bromwasserstoff abzugeben, sodass es uns noch nicht möglich war, stimmende Analysen zu erhalten. Wir werden auf dieses Verhalten noch eingehender zurückkommen.

## Methylenäther des 3.4-Dioxy-stilbens.

Ebenso leicht wie die bisher untersuchten Aldehyde und Ketone wirkt auch das Piperonal auf das Benzylmagnesiumchlorid ein, nur dass hier, wie es auch schon bei dem Anisaldehyd constatirt werden konnte, das Carbinol nicht zu isoliren ist; dasselbe spaltet, wenn es überhaupt entsteht, so leicht das Wasser ab, dass an seiner Stelle immer das Stilbenderivat auftritt.

Zu seiner Darstellung verfahren wir in der üblichen Weise. Zu dem aus 40 g Benzylchlorid und 7.6 g Magnesium gebildeten Benzylmagnesiumchlorid wurde die berechnete Menge (47.5 g) des Piperonals im geschmolzenen Zustande zugefügt. Die Reaction war, bis etwas über die Hälfte des Piperonals zugegeben war, eine sehr heftige. Beim weiteren Zusatz liess dieselbe jedoch nach. Das Einwir-

kungsproduct war fest. Die nach dem Zersetzen mit Säuren erhaltene Aetherlösung hinterliess ein dickes braunes Oel, das im Vacuum fractionirt und destillirt wurde. Dabei konnte eine Wasserabspaltung nicht beobachtet werden. Bis etwa 200° unter 12 mm Druck enthielten die Destillate noch viel unverändertes Piperonal. Zwischen 225° und 250° ging ein Oel über, das bald zum grössten Theil zu einer weissen Masse erstarrte, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, schön glänzende Nadeln vom Schmp. 95–96° lieferte. Die Ausbeute betrug etwa 18 g. Bei der Analyse erwiesen sie sich als der Methyläther des 3.4-Dioxy-stilbens,  $C_8H_8(O_2CH_2).CH:CH.C_6H_5$ .

0.1637 g Subst.: 0.4811 g  $CO_2$ , 0.0803 g  $H_2O$ .

Ber. C 80.36, H 5.36.

Gef. » 80.15, » 5.45.

In Chloroformlösung mit Brom zusammengebracht nimmt es 2 Atome auf, wobei sich das Dibromid als weisser Niederschlag ausscheidet, welcher abgesaugt und aus Benzol krystallisirt wird. Man erhielt so sehr kleine, schön weisse Kryställchen, welche bei 188° zu einer braunen Flüssigkeit schmolzen.

0.1521 g Subst.: 0.1476 g AgBr.

$C_{15}H_{14}O_2Br_2$ . Ber. Br 41.66. Gef. Br 41.30.

Ueber das Verhalten dieses Dibromids gegen Wasser, Alkohole u. s. w. werden wir in Bälde weitere Mittheilung machen.

Stuttgart, März 1904.

Laboratorium f. allgem. Chemie, Technische Hochschule.

## 223. Alfred Stock: Ueber die Löslichkeit des Stickstoffes in flüssigem Sauerstoff.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. März 1904.)

Im letzten Heft der »Berichte« (S. 1184) befindet sich eine Abhandlung von E. Erdmann und Bedford: »Ueber Reindarstellung und Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffes«, deren wesentlichster Theil in der Feststellung der Thatsache besteht, dass flüssiger Sauerstoff unterhalb seines Siedepunktes Stickstoff absorbiert. Die Betrachtungen, welche die Verfasser an ihre Beobachtungen knüpfen, scheinen mir geeignet, falsche Vorstellungen über das Wesen der besprochenen Vorgänge zu erwecken.