

261. Arno Behr: Ueber Schwefelbenzophenon und ein Produkt der Destillation des benzoesauren Baryts.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die dem Benzophenon entsprechende, ketonartige Schwefelverbindung erhält man leicht durch Einwirkung von alkoholischem HKS auf das Chlorid des Benzophenons. Eine absolute Reinigung des letzteren Körpers ist für diesen Zweck nicht nothwendig; es genügt hierzu das durch einen trockenen Luftstrom bei 150° von POCl₃ ziemlich befreite Produkt der Einwirkung von PCl₅ auf Benzophenon. Fügt man dasselbe zu einem Ueberschuss einer alkoholischen HKS Lösung, so tritt nach kurzer Zeit eine heftige Reaktion ein und die Flüssigkeit wird durch die entstandenen, in Alkohol unlöslichen Produkte breiig. Durch Behandeln mit Wasser entfernt man die unorganischen Salze und den Schwefel, der sich im Ueberschuss des Schwefelkaliums löst, durch mehrmaliges Auskochen mit Weingeist gefärbte ölige Nebenprodukte und erhält so ein lockeres, nur schwach röthlich gelb gefärbtes Pulver. Dasselbe löst sich mit grosser Leichtigkeit in CS₂ und diese Lösung liefert beim Erkalten oder langsamen Verdunsten die neue Substanz in grossen prismatischen Krystallen. Dieselben zeigen sich leider nur in einer Zone ausgebildet; es waren nie Endflächen daran zu bemerken, so dass eine genauere Bestimmung besonders zum Zweck einer Vergleichung mit Benzophenon, bisher unausführbar war. Sie scheinen triklin zu sein.

Zur Analyse reinigte ich die Substanz durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig, woraus sie beim Erkalten in schneeweissen, zu Kugeln gruppirten, feinen Nadeln anschiesst. Dieselben schmelzen bei 152—53° und ergaben

$$C = 77,96$$

$$H = 5,61$$

$$S = 17,09$$

$$\text{Ber. f. } C_{13}H_{10}S$$

$$C = 78,78$$

$$H = 5,05$$

$$S = 16,17$$

Von Oxydationsmitteln wird das Schwefelbenzophenon leicht angegriffen, doch vermag es nicht Sauerstoff aufzunehmen; der Schwefel wird eliminirt und Benzophenon zurückgebildet. Eine ähnliche Unbeständigkeit zeigt der Körper in höherer Temperatur. Wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wird er intensiv blau. Steigert man die Temperatur bis zum Sieden, so ändert sich, während H₂S entweicht, die Farbe in schmutzig grün. Bei der Destillation geht wenig eines stinkenden gelben Oeles über, der Rest des Destillats erstarrt noch bei hoher Temperatur im Retortenhals, die Hauptmenge jedoch wird verkohlt. Der krystallinische Körper erwies sich nach dem Schmelzpunkt und seinen sonstigen Eigenschaften als Tetraphenyläthylen.

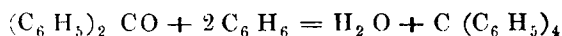
Die Herren Kekulé und Franchimont theilen in dem letzten Heft dieser Berichte mit, dass sie bei der Bereitung von Benzophenon aus benzoesaurem Kalk neben einem bei 145° schmelzenden Kohlenwasserstoff das Auftreten von Anthrachinon beobachtet haben. Ich kann dem hinzufügen, dass ich bei derselben Darstellung aus den letzten Theilen des Destillates, wie es als dunkel gefärbtes einigermaßen zähes Oel bei der Destillation des Rohproduktes übergeht, Anthracen isolirt und nach allen den Reaktionen, wie sie Liebermann und Chojnacki in ihrer Arbeit über Rufiopin (Ann. 162. 326) angeben, constatirt habe. —

Ein Kohlenwasserstoff, der, wie es scheint, mit dem von Kekulé und Franchimont erwähnten identisch ist, entsteht in verhältnissmässig reichlicher Menge bei der Destillation des benzoesauren Baryts. Ich hatte dieselbe versucht in der Hoffnung, eine bessere Ausbeute an Benzophenon als aus benzoesaurem Kalk zu erhalten. Diese Hoffnung erfüllte sich nicht, doch erhielt ich aus dem Barytsalz von 500 Gr. Benzoessäure etwa 10 Gr. des bei $144-146^{\circ}$ schmelzenden Kohlenwasserstoffs. Derselbe geht zum Theil zusammen mit Benzophenon, das in diesem Falle sehr schwierig erstarrt, über und kann daraus durch Lösen in Alkohol und längeres Stehenlassen in weissen langen Nadeln abgeschieden werden. Die Hauptmenge jedoch befindet sich in den höher als Benzophenon siedenden Antheilen zusammen mit einem andern bei $83-85^{\circ}$ schmelzenden Körper, der in Alkohol viel leichter löslich ist und daraus in salmiakähnlichen Krystallaggregaten erhalten werden kann. Der erstere Körper, mehrfach umkrystallisirt, gab bei der Verbrennung

$$\begin{array}{rcl} \text{C} = 93,53 & & \text{C} = 93,27 \\ \text{H} = 5,98 & \text{und} & \text{H} = 5,94 \end{array}$$

Ein in federförmigen Krystallen anschliessendes Bromprodukt vom Schmelzpunkt $181-182^{\circ}$, das durch Bromirung in heissem Eisessig erhalten war, gab $40,2\%$ Br, während ein anderes durch direkte Einwirkung auf den Kohlenwasserstoff erhaltenes, aus Benzol in glänzenden Körnern vom Schmelzpunkt $167-171$ krystallisirendes Bromprodukt $51,1\%$ Br lieferte.

Aus diesen Zahlen lassen sich mehrere Formeln berechnen; sie differiren nur wenig von denen der Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{20}$, derjenigen des Tetraphenylmethans. Die Bildung dieses Körpers war mir bei der trockenen Destillation des Kalk- oder Barytsalzes der Benzoessäure, wo Benzophenon und Benzol im Entstehungszustand zusammen treffen, — das letztere tritt immer auch ohne Zusatz von Aetzkalk auf — wahrscheinlich



Ich versuchte seine Darstellung auf anderem Wege, durch Be-

handeln von $(C_6H_5)_2CCl_2$ und C_6H_5Br mit Natrium, sowie durch Durchleiten von Benzophenon mit Benzol durch glühende Röhren, jedoch vergeblich. Die von Kekulé und Franchimont in Aussicht gestellte Synthese dieses Körpers aus Benzophenonchlorid und Quecksilberdiphenyl wird über meine Vermuthung entscheiden. Die erwähnten Herren werden auch jedenfalls den Kohlenwasserstoff aus benzoesaurem Kalk weiter untersuchen und ich begnüge mich damit, gezeigt zu haben, wie man ihn in grösserer Menge gewinnen kann.

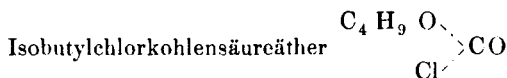
Berlin, organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

262. E. Mylius: Ueber Kohlensäure- und Sulfokohlensäurederivate des Isobutylalkohols.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CXXI; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Die Leichtigkeit, mit welcher der Isobutylalkohol jetzt auf dem Wege des Handels zu erhalten ist, reizte mich, durch Darstellung derjenigen Derivate desselben, welche sich von der Kohlensäure und Sulfokohlensäure ableiten, zur Vervollständigung der Geschichte dieses Alkohols beizutragen.

Die für diesen Zweck einzuschlagenden Wege schliessen sich, was die demnächst zu beschreibenden Körper betrifft, so eng an die in der Aethylreihe befolgten Methoden an, dass es hier genügen wird, mit Umgehung aller Einzelheiten der Darstellungsweise, letztere nur im Allgemeinen zu berühren. Ich werde mich daher auf die Aufzählung und kurze Beschreibung der gewonnenen Produkte beschränken.



Chlorkohlenoxyd wird durch Isobutylalkohol mit grosser Begierde absorbirt, es entwickeln sich Ströme von Salzsäure und man erhält nach vollständiger Sättigung des Alkohols in geeigneten Apparaten eine Flüssigkeit, welche, mit Wasser gewaschen und schnell über Chlorcalcium getrocknet, in jeder Weise dem Aethylchlorkohlensäureäther ähnlich ist. Den so gewonnenen Butylchlorkohlensäureäther einer weitem Reinigung durch fractionirte Destillation zu unterwerfen, geht nicht an, da derselbe sich bei der Destillation, welche bei 130 bis 140° erfolgt, grossentheils zersetzt. Die Reinheit des Präparates möchte aber trotzdem in den meisten Fällen allen Anforderungen genügen, wie eine quantitative Bestimmung des durch alkoholisches Ammoniak daraus abgespaltenen Chlors erwies: