

Sitzung vom 12. April.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach erfolgter Genehmigung des Protocolls der vorigen Sitzung werden gewählt:

1) Zu einheimischen Mitgliedern

die Herren:

Bannow, Dr. phil., Assist. am Univ.-Laborat., Berlin,
O. Pieper, Dr. phil., Berlin;

2) zu auswärtigen Mitgliedern

die Herren:

C. Czudnowitz, Dr. phil., Insterburg,
H. v. Fehling, Geh. Hofrath und Professor, Stuttgart,
B. G. Herrmann, Swansea,
A. Kekulé, Professor, Bonn.

Der Präsident begrüßt das auswärtige Mitglied, Hrn. Professor Landolt aus Bonn, welcher der Sitzung beiwohnt.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Ricerche di chimica mineralogica, von A. Cossa.

Die chemische Natur der Minengase, von Prof. Th. Poleck.

Zur Kenntniß der chemischen Veränderungen fließender Gewässer, von Demselben.

Vorträge.

53. Limpricht und Schwanert: Ueber die Toluylengruppe.

Die von uns unternommene Untersuchung des Toluy lens, deren erster Theil schon in den Ann. 145, 330 veröffentlicht ist, haben wir fortgesetzt, und wenn auch der von uns beabsichtigte Abschluß noch nicht erreicht ist, so können wir doch schon jetzt einige Resultate mittheilen.

Der nahe Zusammenhang zwischen der Toluy lengruppe und dem Benzoin wurde schon früher von uns bewiesen, indem wir aus dem Toluy lenalkohol das Benzoin und Benzil darstellten und mit Sicherheit unsern Toluy lenalkohol als das Hydrobenzoin Zinin's erkannten.

Zinin's letzte Arbeiten liefern neue Bestätigungen unserer Ansicht, und unsere eigenen Untersuchungen lassen keinen Zweifel an ihrer Richtigkeit mehr zu.

Die Hauptverbindungen dieser Gruppe lassen sich betrachten als:

Alkoholradical	Toluylen	$C_{14} H_{12}$
Alkoholbromür	Toluylenbromür	$C_{14} H_{12} Br_2$
Alkohol	Toluylenalkohol (Hydrobenzoin)	$C_{14} H_{14} O_2$
Aldehyd	Benzoin	$C_{14} H_{12} O_2$
Anhydrid	Benzil	$C_{14} H_{10} O_2$
Säure	Benzilsäure	$C_{14} H_{12} O_3$

Was zunächst die Alkoholderivate betrifft, so gehen sie parallel z. B. mit der Aethylenreihe

$C_2 H_4$	$C_2 H_4 Br_2$	$C_2 H_4 O_2 (C_2 H_3 O)_2$	$C_2 H_6 O_2$
Aethylen	Aethylenbromür	Essigsäure-Glycoläther	Glycolalkohol
$C_{14} H_{12}$	$C_{14} H_{12} Br_2$	$C_{14} H_{12} O_2 (C_2 H_3 O)_2$	$C_{24} H_{14} O_2$
Toluylen	Toluylenbromür	Essigsäure-Toluylenäther	Toluylenalkohol

Aethylenbromür und Toluylenbromür zeigen gegen weingeistiges Kali dasselbe Verhalten:

$C_2 H_4 Br_2$	$C_2 H_3 Br$	$C_2 H_2$
Aethylenbromür	Bromäthylen	Acetylen
$C_{14} H_{12} Br_2$	$C_{14} H_{11} Br$	$C_{14} H_{10}$
Toluylenbromür	Bromtoluylen	Tolan

Wie das Bromäthylen vereinigt sich das Bromtoluylen direct mit 2 At. Brom:

$C_2 H_3 Br_3$	$C_{14} H_{11} Br_3$
Bromäthylenbromür	Bromtoluylenbromür

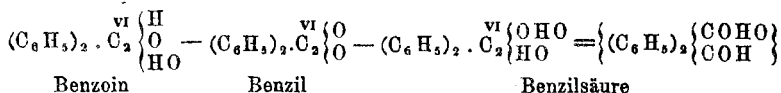
Das Bromtoluylen vertauscht beim Erhitzen mit Wasser auf 180° das Brom gegen Hydroxyl und es entsteht $C_{14} H_{11} HO$, identisch mit dem Desoxybenzoin Zinin's, aus welchem mit Phosphorchlorid wieder die Verbindung $C_{14} H_{11} Cl$ erhalten werden kann. Diesen Reactionen zufolge wäre das Desoxybenzoin das Analogon des Vinylalkohols und nicht der Aether des Toluylenalkohls, wie wir früher annahmen.

Das Benzoin ist ein Aldehyd; es spricht dafür die Entstehung desselben aus dem Toluylenalkohol durch Austritt von 2 At. H und die Umwandlung desselben in Toluylenalkohol durch Aufnahme von 2 At. H, ferner das Verhalten beim Erhitzen mit weingeistigem Kali im zugeschmolzenen Rohr, wobei es in Toluylenalkohol und Benzilsäure zerlegt wird. Durch oxydirende Substanzen wird es freilich nicht in Benzilsäure, sondern in das Anhydrid derselben, das Benzil, übergeführt.

Dafs das Benzil wirklich das Anhydrid der Benzilsäure ist, zeigt

sich beim Erwärmen bei Luftabschluss mit weingeistigem Kali: Es geht ohne Bildung eines Nebenproducts durch Wasseraufnahme in Benzilsäure über.

Ueber die Structur einiger dieser Verbindungen haben wir uns schon früher ausgesprochen. Besonders hervorzuheben ist, daß die Bindung der beiden Toluolreste durch zwei Kohlenstoffatome des Methyls und nicht des Phenyls erfolgt. — Für das Benzoin, Benzil und die Benzilsäure halten wir die folgende Constitution für sehr wahrscheinlich:



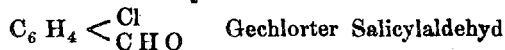
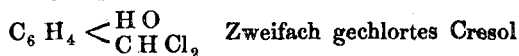
Doch unterlassen wir es, jetzt die Gründe für unsere Ansicht anzugeben, da wir noch mit der experimentellen Prüfung derselben beschäftigt sind.

Greifswald, den 30. März 1869.

54. L. Henry: Zur Geschichte des Salicylaldehyds.

(Aus einem Briefe an A. W. Hofmann.)

Aus dem Salicylalkohol $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{l} \text{H O} \\ \text{C H O} \end{array}$ in seiner doppelten Eigenschaft als Aldehyd und Phenol müssen sich folgende drei Chlor-derivate erhalten lassen:



Es ist mir gelungen, diese drei Verbindungen darzustellen, und zwar die ersten beiden durch die Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf den Aldehyd selbst, die dritte durch Zersetzung der zweiten, des dreifach gechlorten Toluols $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{C H Cl}_2 \end{array}$ durch Wasser bei hoher Temperatur.

Fünffach Chlorphosphor wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Salicylaldehyd ein. Bei Anwendung von gleichen Moleculen beider Körper, indem man den Aldehyd auf Phosphorchlorid tropfen läßt, erfolgt beträchtliche Erwärmung und starke Entwicklung von gasförmigem Chlorwasserstoff. Der Chlorphosphor verschwindet fast vollkommen und es bildet sich eine schwach gefärbte Flüssigkeit. Beim