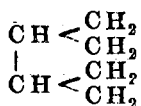


Das Diallyl $C_6 H_{10}$



ist äquivalent 2 Mol. Aethylen; diese Reaction ist ganz analog derjenigen der unterchlorigen Säure auf Aethylengas $C_2 H_4$.

93. Ed. Grimaux: Ueber die Stilbenreihe.

(Mitgetheilt von Hrn. Oppenheim.)

Die HH. Limpricht und Schwanert haben in dem Novemberheft der Zeitschrift für Chemie 1867 mehrere Derivate des Stilbens von Laurent, $C_{14} H_{12}$, beschrieben, welches sie nicht ganz passend Toluylen benennen, und gleichzeitig interessante Beziehungen zwischen dem Stilben und dem Hydrobenzoin Zinin's nachgewiesen. Später, im letzten Aprilhefte dieser Berichte, haben dieselben Chemiker die Aethylen- und Stilbenderivate mit einander verglichen und Constitutionsformeln für Benzoin, Benzil und Benzilsäure aufgestellt.

Bereits viel früher jedoch habe ich die Constitutionsformel der Körper dieser Reihe und ihre Beziehungen zu einander und zu den Gliedern der Aethylenreihe angegeben. Vielleicht sind diese rein theoretischen Betrachtungen, welche auf Hrn. Zinin's schönen Arbeiten beruhen, auf die Untersuchungen der HH. Limpricht und Schwanert nicht ohne Einfluss geblieben. Dieselben sind am 3. Mai 1867 der Chemischen Gesellschaft zu Paris mitgetheilt, und in dem Junihefte ihrer Berichte desselben Jahres gedruckt worden (s. Bull. de la Soc. Chim. 1867, T. VII. S. 369 und 378).*)

*) Es sind in dieser Arbeit von Hrn. Grimaux die folgenden Formeln aufgestellt worden:

$C_8 H_8$ ($C_6 H_6$)₂ Stilben

$C_2 H_4$ Aethylen

$C_8 H_8$ ($C_6 H_6$)₂ Dibenzyl

$C_2 H_6$ Aethylwasserstoff

$CH.C_6 H_5.OH$ Stilbenalkohol
|
 $CH.C_6 H_5.OH$ (Hydrobenzoin)

$CH_2 OH$ Aethylenalkohol
|
 $CH_2 OH$ (Glycol)

$C.C_6 H_5.O$ Erstes Aldehyd
|
 $CH.C_6 H_5.OH$ (Benzoin)

CHO Erstes Aldehyd
|
 $CH_2 OH$ (unbekannt)

$C.C_6 H_5.O$ Zweites Aldehyd
|
 $C.C_6 H_5.O$ (Benzil)

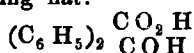
CHO Zweites Aldehyd
|
 CHO [Glyoxal (?)]

$CH.C_6 H_5$ }
| } O Stilbenoxyd
 $CH.C_6 H_5$ } (Desoxybenzoin)

CH_2 }
| } O Aethylenoxyd
 CH_2 }

In Bezug auf zwei Punkte jedoch weichen unsere Ansichten von einander ab. Ich habe Zinin's Desoxybenzoin als Stilbenoxyd analog dem Aethylenoxyd aufgefasst und ich habe keine befriedigende Formel für die Benzilsäure finden können. Die HH. Limpricht und Schwanert sehen das Desoxybenzoin als einen Alkohol analog dem Vinylalkohol an, weil Phosphorsuperchlorid dasselbe in gechlortes Stilben, $C_{14}H_{11}Cl$, überführt. Aber es wäre möglich, dass zuerst $C_{14}H_{12}Cl_2$ gebildet wäre, welches durch Austritt von HCl in das niedere Chlorid übergeht, ähnlich wie bei der Einwirkung von PCl_5 auf Aceton die Chloride $C_3H_6Cl_2$ und C_3H_5Cl entstehen. Ich sehe deshalb in dem Verhalten des Chlorphosphors gegen Desoxybenzoin keinen genügenden Grund es als Alkohol aufzufassen.

Was die Benzilsäure betrifft, so erscheint die von den HH. Limpricht und Schwanert aufgestellte Formel unzulässig. Sie kann nicht aufgelöst werden und $COHO$, die charakteristische Säuregruppe, nur enthalten, wenn das Phenyl darin eine von der gewöhnlichen Annahme ganz verschiedene Anordnung hat:

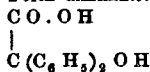


Ich habe seiner Zeit über die Constitution der Stilbenreihe Untersuchungen begonnen, die durch verschiedene Umstände unterbrochen worden sind. Es ergab sich dabei, dass das Benzoin wie die Aldehyde durch Wasserstoff im *statu nascendi* in Stilbenalkohol umgewandelt wird. Wenn man gepulvertes Benzoin in Alkohol suspendirt, dessen Menge zur Lösung nicht ausreicht, und Natriumamalgam einträgt, so wird die Lösung nach einigen Tagen klar. Sie enthält dann kein Benzoin mehr, sondern Hydrobenzoin, welches man mit den charakteristischen Eigenschaften, in weissen leichten Krystallen, erhalten kann, die in heissem Wasser etwas löslich, in Benzin, Aether und Alkohol leicht löslich sind, bei $134-135^\circ$ schmelzen, mit Schwefelsäure eine violette Färbung annehmen und bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

	gefunden	berechnet
C	78.13	78.4
H	6.70	6.5

Paris, den 15. Mai 1869.

Er nimmt also an, dass die zwei Moleküle Phenyl nicht an dasselbe Kohlenstoffatom angelagert sind. Will man dagegen, wie ich es vorschlagen möchte, annehmen, dass dieselben sich nicht an zwei, sondern an einem und demselben Kohlenstoffatom befinden, so löst sich eine rationelle Formel der Benzilsäure damit in Einklang bringen, welche dann die folgende Form annimmt:



entsprechend der Glycolsäure

