

men verändern, indem sie schliesslich unter Sauerwerden der vorher neutralen Lösung eine feste Kruste von disulfammonsäurem Kali bilden. Der Hauptsache nach der gleiche Vorgang wird erhalten, wenn man concentrirte Lösungen von schwefligsaurem Kali oder Ammoniak mit einer alkoholischen Salpeterätherlösung versetzt, und auch durch Einleiten von salpetrigsaurem Gas oder von Stickoxydgas werden, im Widerspruch mit den früheren Angaben Fremy's, namentlich in alkalischen Lösungen von schwefligsaurem Kali ähnliche Umsetzungen hervorgerufen. Ich werde auf diese in einer späteren Mittheilung zurückkommen.

Dem indifferenten Verhalten des salpetrigsauren Aethyläthers zu schwefliger Säure, das auch von Hrn. Chapman angegeben wird, gegenüber tritt nun zunächst die von letzterem beobachtete Reaction des Salpetrigsäure-Amyläthers ganz charakteristisch hervor. Die Einwirkung der schwefligen Säure, die bei der Aethylverbindung erst durch die Gegenwart einer starken Base hervorgerufen werden muss, gelingt bei der Amylverbindung auch ohne dieselbe. Nach den Angaben des Hrn. Chapman erhitzt sich die Masse dabei sehr stark und Ströme von Stickoxyd entweichen, während ein stickstoffreies Product (schwefelsaurer Amyläther) hinterbleibt. Ich hege keinen Zweifel, dass auch hier zuerst die Amylverbindungen von Schwefelstickstoffsäuren entstehen, die aber bei der erhöhten Temperatur in Stickoxydgas und Schwefelsäure-Amyläther zerfallen, wie ja das nach dem Verhalten der Kalisalze mancher Schwefelstickstoffsäuren nicht mehr auffallend sein kann. Vielleicht gelingt es, durch starkes Abkühlen der Reactionsgefässe, durch Anwendung einer mit vielem Alkohol verdünnten Salpetrigsäure-Amylätherlösung und durch Vermeiden der Gegenwart von Wasser derartige Schwefelstickstoff-Amylverbindungen zu isoliren, die den bis jetzt bekannten Kalisalzen entsprechen. Jedenfalls werde ich in der nächsten Zeit dahin zielende Versuche in Angriff nehmen.

Freiburg, 20. Mai 1871.

### 150. Th. Zincke: Ueber eine neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

#### II. Abhandlung.

Oxydation des Diphenylmethans und des Benzyltoluols.  
(Eingegangen am 22. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In meiner ersten Mittheilung über die betreffenden Kohlenwasserstoffe habe ich die Oxydationsproducte derselben nur vorübergehend

erwähnen können, weil deren Untersuchung noch nicht beendet war. Jetzt, wo das Studium dieser Verbindungen so ziemlich abgeschlossen ist, gebe ich ein kurzes Resumé der dabei erhaltenen Resultate.

1. Der aus Benzylchlorid und Benzol erhaltene Kohlenwasserstoff, das Diphenylmethan oder Benzylbenzol\*) wird, wie ich schon bemerkte, nur schwierig von dem Oxydationsgemisch (2 Th. Kaliumbichromat, 3 Th. Schwefelsäure, 9 Th. Wasser) angegriffen; er wandelt sich beim längeren Kochen damit in ein farbloses bei 297 bis 300° siedendes Oel, welches beim Stehen in der Kälte zu einer Krystallmasse erstarrt. Die gut ausgepressten Krystalle schmelzen bei 26–26,5° zur klaren Flüssigkeit, welche constant bei 300° siedet, und aus welcher sich beim Stehen schiefe, glasglänzende, durchsichtige Prismen abscheiden, die allmählig die ganze Flüssigkeit erfüllen. Diese Krystalle hatten ebenfalls den Schmelzpunkt 26–26,5° und gaben bei der Analyse Zahlen, welche der Zusammensetzung des Benzophenons entsprachen. Der niedrige Schmelzpunkt und die dem Augenschein nach vom gewöhnlichen Benzophenon verschiedene Krystallform liessen mich anfangs beide Körper für verschieden halten. Ein genauer Vergleich mit dem aus benzoesaurem Kalk dargestellten Benzophenon hat aber die Identität beider ausser Frage gestellt, doch habe ich hierbei einige eigenthümliche Beobachtungen gemacht, die mich augenblicklich noch beschäftigen, und deren Mittheilung später erfolgen wird. Das Benzylbenzol:  $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$  geht demnach ohne irgend erhebliche Nebenproducte (man erhält kleine Mengen von Benzoësäure) bei der Oxydation in Benzophenon:  $C_6H_5-CO-C_6H_5$  über.

2. Benzyltoluol. Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffes aus Benzylchlorid und Toluol hatte die Strukturformel:  $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$ , wahrscheinlich gemacht. Diese Formel, welche von vornherein die Bildung von Säuren bei der Oxydation erwarten liess, hat in der That durch die Oxydationsproducte und deren Umwandlungen ihre Bestätigung gefunden. Bei längerem Kochen mit dem Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure wird neben einem später erwähnten hochsiedenden Oel, etwas Kohlensäure, Benzoësäure und Essigsäure, in grosser Menge eine Säure von der Formel:  $C_{14}H_{10}O_3$  erhalten; bei gemässigter Oxydation mit verdünnter Salpetersäure wird in geringer Menge eine Säure von der Formel:  $C_{14}H_{12}O_2$  gebildet.

Die Säure  $C_{14}H_{10}O_3$  scheidet sich aus den Lösungen ihrer Salze in der Kälte als dicker aufgequollener Niederschlag ab, welcher nach dem Trocknen ein lockeres weisses Pulver bildet, beim Fällen in der

\*) Der Schmelzpunkt liegt im Capillarröhrchen bei 26–27°, nicht 24–25° wie irrthümlich angegeben; ein Thermometer in den erstarrten Kohlenwasserstoff getaucht, steigt auf 25°.

Hitze erhält man kleine, seidenglänzende Nadeln. Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas leichter in heissem, in Aether, Alkohol, Eisessig ist sie leicht löslich, weniger in verdünntem Alkohol; Chloroform, Benzol, Toluol, verdünnte Essigsäure lösen sie nur schwierig. Aus heissen Lösungen in verdünntem Alkohol, Chloroform etc. scheidet sie sich beim Erkalten in dünnen, atlasglänzenden Blättchen ab, aus heisser verdünnter Essigsäure krystallisirt sie in dünnen, langen Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Farbe, sie schmilzt bei  $194-195^{\circ}$ , erstarrt beim Erkalten krystallinisch und giebt in höherer Temperatur ein aus breiten, oft verästelten Nadeln bestehendes Sublimat, welches die grösste Aehnlichkeit mit sublimirter Benzoessäure hat. Mit Basen bildet sie gut charakterisirte, meistens leicht krystallisirende Salze.

Das Baryumsalz,  $(C_{14}H_9O_3)_2 Ba + H_2O$ , krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung in baum- oder büschelförmig verzweigten Nadeln, die bei  $150-160^{\circ}$  ihr Krystallwasser verlieren. Beim Eindampfen gesättigter Lösungen werden meistens glänzende, wasserfreie Blättchen erhalten. Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem; absoluter Alkohol löst es nicht, verdünnter in geringer Menge.

Das Calciumsalz,  $Ca(C_{14}H_9O_3)_2 + 2 H_2O$ , krystallisirt ebenfalls in Nadeln, gleicht im Allgemeinen dem Baryumsalz, ist jedoch leichter löslich.

Das Silbersalz,  $Ag C_{14}H_9O_3$ , ist ein weisser, in vielem heissen Wasser etwas löslicher Niederschlag; gegen Licht und Wärme ist es wenig empfindlich.

Die Constitution dieser Säure ist mit Leichtigkeit zu erkennen, sie wird der Formel  $C_6H_5-CO-C_6H_4-CO_2H$  entsprechen müssen. Die Säure ist demnach eine eigenthümliche Ketonsäure, eine Benzophenoncarbonsäure oder Benzoylbenzoessäure, — welchen letzteren Namen ich derselben beilegen will.

Die Benzoylbenzoessäure zeigt denn auch das Verhalten einer Ketonsäure; unter geeigneten Bedingungen nimmt sie ein Molecül Wasserstoff auf und geht in eine Ketonalkoholsäure, in Benzhydrylbenzoessäure:  $C_{14}H_{12}O_3$  über, eine Säure, welcher natürlich die Structurformel  $C_6H_5-CH.OH-C_6H_4-CO_2H$  zukommen muss. Diese Umwandlung gelingt am leichtesten durch andauerndes Behandeln einer wässrig-alkoholischen Lösung mit Zink und Salzsäure; andere Reductionsmittel, wie Natriumamalgam, Zinn und Salzsäure waren ohne Wirkung.

Aus den Lösungen ihrer Salze durch stärkere Säuren frei gemacht, scheidet sich die Benzhydrylbenzoessäure anfangs milchig aus, allmählig aber bilden sich kleine verwachsene Nadeln. In Wasser, und in verdünntem Alkohol, besonders in heissem, ist sie viel löslicher als die

Keto säure, beim Erkalten der heissen Lösungen krystallisirt sie in baumartig verzweigten Nadeln, die unter dem Mikroskop als gezackte Blättchen erscheinen. In Aether und in absoluten Alkohol ist sie leicht löslich, in Chloroform und Toluol schwer. Sie schmilzt bei 164—165°, erstarrt wieder krystallinisch, sublimirt aber nicht, sondern zersetzt sich unter Abgabe eines ölförmigen Körpers, während ein rothes sprödes Harz zurückbleibt; bei 200° ist sie noch farblos. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, nehmen die Krystalle sofort eine orangerothe oder gelbrothe Farbe an und lösen sich dann in der Säure mit dieser Farbe auf. Die Lösung trübt sich nach einigen Stunden und wird missfarbig. Beim Erhitzen mit dem oben erwähnten Oxydationsgemisch wird sie wieder in die Ketonsäure, in Benzoylbenzoesäure verwandelt und geht diese Oxydation glatt und ohne Nebenprodukte vor sich.

Das Baryumsalz:  $Ba(C_{14}H_{11}O_3)_2$ , krystallisirt beim langsamen Verdampfen der Lösung in langen, sternartig gruppirten, harten Nadeln, die viel löslicher als das Baryumsalz der entsprechenden Ketonsäure sind.

Das Calciumsalz,  $Ca(C_{14}H_{11}O_3)_2 + 5H_2O$ , scheidet sich beim Erkalten einer heissen Lösung in wawellitartigen, weissen Nadeln aus, die bei 150—160° ihr Krystallwasser vollständig verlieren, über Schwefelsäure aber schon etwas verwittern.

Das Silbersalz,  $AgC_{14}H_{11}O_3$ , ist ein weisser, in vielem heissen Wasser löslicher Niederschlag, am Licht und beim Erhitzen auf 100° wird es röthlich.

Einige Eigenschaften der Benzhydrylbenzoesäure stimmen derart mit den für die gleich zusammengesetzte Benzilsäure angegebenen überein, dass, wenn auch nicht geradezu an eine Identität beider gedacht wurde, doch die Möglichkeit einer nähern Isomerie in's Auge gefasst werden musste, die Möglichkeit nämlich, dass die Benzilsäure eine zweite Modification der Benzhydrylbenzoesäure sei und die Verschiedenheit beider durch die relative Stellung der Carboxylgruppe bedingt werde. Jedenfalls bot die Sache so viel Interesse dar, um eine Vergleichung beider Säuren in diesem Sinne vorzunehmen. Ich habe mir deshalb Benzilsäure aus Benzil dargestellt, und kann im Wesentlichen die Beobachtungen Jena's (Ann. 155, 77) über diese Säure bestätigen. Sie hat allerdings in vieler Beziehung grosse Aehnlichkeit mit der Benzhydrylbenzoesäure; aus den Lösungen ihrer Salze wird sie in ähnlicher Weise abgeschieden, die entstehenden Nadeln sind aber viel grösser. Sie schmilzt, wie auch Jena angiebt, bei 150°, wird jedoch nicht bei 110° roth, sondern schmilzt zu einem farblosen Oel, welches nicht krystallinisch erstarrt und erst bei 170 bis 180° eine tiefrothe Farbe annimmt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit purpurrother Farbe, welche tagelang unverändert

bleibt. Das Barytsalz der Benzilsäure krystallisiert beim Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure in zusammengehäuften, wenig charakterisirten, blättrigen Krystallen, die getrocknet perlmutterartig fettglänzend sind und beim Erhitzen unter Wasser schmelzen. Beim Erwärmen mit der Oxydationsmischung geht die Benzilsäure, wie Jena zuerst beobachtete, mit Leichtigkeit in Benzophenon über. Eine Identität beider Säuren liegt demnach nicht vor, und ob Isomerie in dem angegebenen Sinne stattfindet, scheint mir auch mehr oder weniger fraglich zu sein, da die Umwandlung einer Benzhydrylbenzoesäure in Benzophenon durch Oxydation etwas Unwahrscheinliches hat, es sei denn, dass die Stellung des Carboxyls einen solchen Uebergang veranlassen könne. Die von Limpricht, Schwanert und Anderen angenommene Constitution der Benzilsäure als Diphenylglycolsäure gewinnt durch dieses verschiedene Verhalten an Wahrscheinlichkeit, so wenig diese Formel auch mit der Bildung der Benzilsäure aus Bittermandelöl und mit ihrer Beziehung zum Stilben in Einklang zu bringen ist.

Die Benzhydrylbenzoesäure tauscht, ähnlich wie andere Hydroxylsäuren mit Leichtigkeit das alkoholische HO gegen Wasserstoff aus. Bei vier bis fünfstündigem Erhitzen auf  $150^{\circ}$  mit wässriger Jodwasserstoffsäure ( $127^{\circ}$  Siedepunkt) erhält man ohne alle Nebenproducte eine Säure von der Formel:  $C_{14}H_{12}O_2$ , welche isomer mit dem Reduktionsprodukt der Benzilsäure, mit Jena's Diphenyllessigsäure ist. Diese Säure, deren Structurformel  $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_4-CO_2H$  geschrieben werden muss, und die daher als Benzylbenzoesäure zu bezeichnen wäre, erhält man auch, wie schon oben bemerkt, in geringer Menge bei der Oxydation des Benzyltoluols mit verdünnter Salpetersäure, doch entstehen hierbei so viel Nebenprodukte, dass ihre Reindarstellung keine ganz leichte ist.

Die Benzylbenzoesäure bildet ein weisses lockeres Pulver, ist in kaltem Wasser schwer löslich, aber doch leichter als die Benzoylbenzoesäure: aus heissem Wasser krystallisirt sie in mikroskopischen Nadeln, aus heissem verdünnten Weingeist in grösseren, nadelnähnlichen atlasglänzenden Nadeln oder Blättchen. In absoluten Alkohol, Aether, Chloroform ist sie leicht löslich. Sie schmilzt bei  $154-55^{\circ}$ , in höherer Temperatur sublimirt sie ähnlich wie die Benzoylbenzoesäure. In reinem Zustand löst sie sich farblos in concentrirter Schwefelsäure, bei nicht völlig reiner Säure tritt meistens grüne Färbung ein. Die Salze der Säure zeigen wenig Neigung zu krystallisiren, sie scheiden sich fast immer in Körnern oder Krusten aus, und nur aus der direct aus Benzyltoluol dargestellter Säure ist es mir einmal gelungen, das Barymsalz in wasserhaltigen Blättchen zu erhalten.

Das Barymsalz  $Ba(C_{14}H_{11}O_2)_2$  bildet weisse Krusten oder Körner, ist in Wasser und in verdünntem Alkohol schwer löslich.

Das Calciumsalz  $\text{Ca}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$  dem Baryumsalz ähnlich, zeigt mehr Neigung zum Krystallisiren. Das Silbersalz  $\text{Ag}\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2$  ist ein weisser Niederschlag, färbt sich leicht etwas röthlich.

Die Benzylbenzoesäure steht zur Diphenylelessigsäure natürlich in derselben Beziehung, wie die Benzhydrilsäure zur Benzilsäure. Bei der Oxydation giebt sie wieder die ursprüngliche Ketonsäure:  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$ ; ihr Calciumsalz der trocknen Destillation mit Aetzkalk unterworfen, liefert Diphenylmethan, welches auch Jena aus dem diphenylelessigsaurem Baryt erhielt.

Vergeblich habe ich aber bei der Oxydation des Benzyltoluols mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure nach der Benzylbenzoesäure gesucht, auch bei kurzer Einwirkung des Gemisches war keine Spur zu finden. Die Untersuchung des bei dieser Oxydation entstehenden ölförmigen Körpers erklärte übrigens diese Thatsache sofort. Derselbe siedet bei  $307\text{--}312^\circ$ , riecht schwach aromatisch und hat die Zusammensetzung:  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$ . Er kennzeichnete sich dadurch als Methylbenzophenon =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CO--C}_6\text{H}_4\text{--CH}_3$ , bei weiterer Oxydation gab er demgemäss Benzoylbenzoesäure. Es scheint also, als ginge die Oxydation des Benzyltoluols in der Weise vor sich, dass zuerst das  $\text{CH}_2$  zu  $\text{CO}$  und erst dann das Methyl zu Carboxyl oxydirt wird. Lässt man die Oxydationsmischung nur kurze Zeit einwirken, so erhält man neben unverändertem Kohlenwasserstoff ziemlich viel Methylbenzophenon, setzt man die Oxydation länger fort, so ist aller Kohlenwasserstoff verschwunden, dagegen noch eine gewisse Menge des letztern Körpers vorhanden. Nur auf die zuletzt erwähnte Weise kann das Methylbenzophenon genügend rein erhalten werden, aber die Menge ist zu gering, um ausführlichere Untersuchungen zu gestatten.

#### 151. W. Longuinis: Ueber die Einwirkung von Natrium auf die beiden isomeren Monobromtoluole,

(Eingegangen am 22. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Ich hatte mich während dieses Winters in Florenz im Laboratorium des Hrn. Prof. Hugo Schiff mit dem Studium der beiden isomeren Ditolye beschäftigt, welche durch Einwirkung von Natrium, auf die festen und flüssigen Monobromtoluole entstehen sollen, und eine vorläufige Notiz über die Resultate meiner Arbeit in die Italienische Chemische Zeitschrift (*Gazzetta Chimica Italiana*) nach Palermo abgeseendet, als ich bei meiner Durchreise durch Heidelberg in Nr. 7 dieser Berichte die Arbeit von Hrn. Th. Zincke über den gleichen Gegenstand zu sehen bekam. Nachdem ich dieselben gelesen habe, überlasse ich Hrn. Th. Zincke ein weiteres Studium der isomeren Ditolye und deren Oxydationsproducte, und beschränke mich auf die