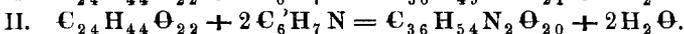


Diesem letztgenannten Körper muss man nach den bisher ausgeführten Analysen die Formel $C_{36}H_{54}N_2O_{20}$ zuweisen:

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
C	51.63	51.63	51.68	51.53	51.79
H	6.66	6.47	6.69	6.85	6.47
N	3.20	3.30	3.22	—	3.36

Die Entstehung beider Körper lässt sich ausdrücken durch die folgenden beiden Gleichungen:



Beide Körper sind sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, fast unlöslich in reinem Aether. Sie reduciren alkalische Kupferoxydlösung. Versetzt man ihre wässrige Lösung mit Brom, so verschwindet dasselbe augenblicklich.

Die weitere Untersuchung dieser Körper wird in dem hiesigen agriculturchem. Laboratorium Hr. Kern vornehmen, dem ich bereits die Mehrzahl der angeführten analytischen Daten verdanke. Es wird wahrscheinlich gelingen, durch nochmalige Einwirkung von Anilin die Verbindung mit dem niederen Stickstoffgehalt in die mit dem höheren überzuführen. Auch andere Kohlenhydrate, namentlich Traubenzucker, so endlich Mannit, lösen sich mit Leichtigkeit in Anilin. Ich behalte mir deren Untersuchung in der angedeuteten Richtung vor.

Leipzig, October 1871.

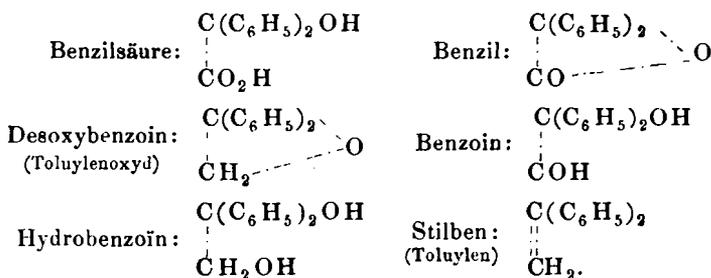
246. Th. Zincke: Beiträge zur Kenntniss der Benzoinreihe.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 30. October.)

Die Constitutionsformeln der Körper dieser Reihe sind bereits einige Mal der Gegenstand theoretischer Speculationen gewesen, doch hat man nicht immer allen bekannten Thatsachen genügend Rechnung getragen. In ihrer neusten Abhandlung*) adoptiren Limpricht und Schwanert, entgegen der früher geäußerten Ansicht, die von Städeler gegebenen Formeln**). Sie stützen sich hierbei auf das Verhalten der Benzilsäure, für welche allerdings nach den Untersuchungen Jena's die Städeler'sche Formel einige Wahrscheinlichkeit hat. Die aufgestellten Formeln sind die folgenden:

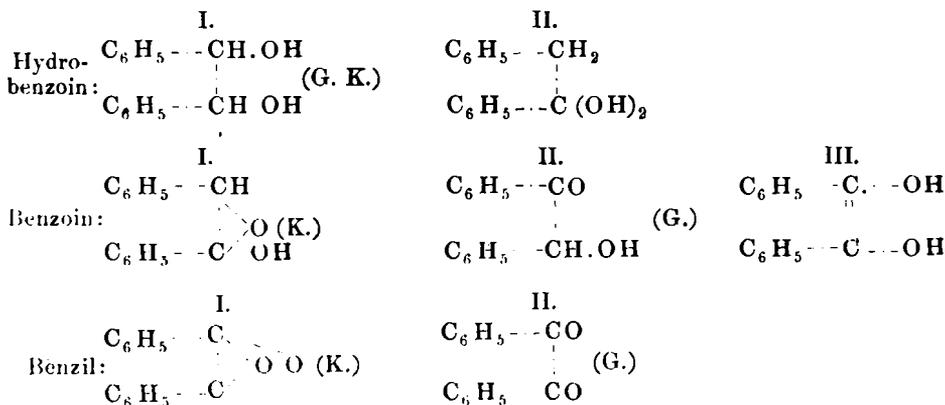
*) Ann. Ch. Pharm. 155. 59.

***) Dasselbst 151. 45.



Also auch für das Stilben haben die genannten Chemiker dasselbe Prinzip ($2\text{C}_6\text{H}_5$ an einem Kohlenstoffatom) festgehalten, aber sie kommen dadurch zu einer Formel dieses Körpers, welche weder mit seiner Bildung aus den Schwefelverbindungen des Benzyls, noch mit seinem Uebergange in Dibenzyl ($\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5$) durch Erhitzen mit Jodwasserstoff*) in Einklang zu bringen ist. Das Stilben kann seinem Verhalten nach diese Formel nicht besitzen, es muss vielmehr — lückenhafte Kohlenstoffverbindung ausgeschlossen — der Formel: $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}::\text{CH---C}_6\text{H}_5$ entsprechen.

Diese Formel ist denn auch von Grimaux**), später von Kekulé***) und anfangs auch von Limpricht und Schwanert†) den theoretischen Betrachtungen über die Glieder der Benzoinreihe zu Grunde gelegt. Die Zahl der alsdann möglichen Formeln ist nicht gross, sie erhellt aus der folgenden Zusammenstellung, in welcher die von Grimaux gegebenen mit G, die von Kekulé mit K bezeichnet sind.

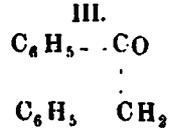
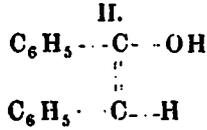
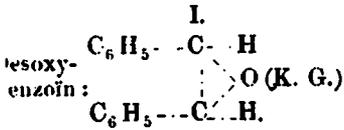
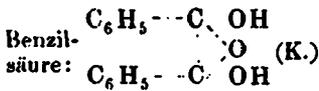


*) Limpricht und Schwanert. Dasselbst 145. 334.

**) Diese Berichte 1869. 280.

***) Dasselbst 1869, 610.

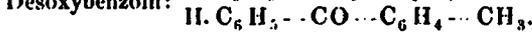
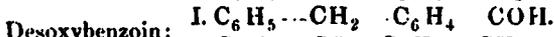
†) Dasselbst 1869, 134



Diese Formeln berücksichtigen, wie man sieht, auch die Bildung dieser Substanzen aus Bittermandelöl, mit welcher die Städeler'schen Formeln in directem Widerspruche stehen, denn bei einer so leichten Bildung, wie die des Benzoins oder Hydrobenzoins aus Bittermandelöl ist, lässt sich schwer einsehen, wie $2\text{C}_6\text{H}_5$ an ein Kohlenstoffatom treten sollen.

Wie aber die von Städeler gegebenen Formeln nicht mit dem Verhalten des Stilbens und der Bildung des Benzoins etc aus Bittermandelöl in Uebereinstimmung zu bringen sind, so stehen die zuletzt mitgetheilten Formeln nicht im Einklang mit dem Verhalten der Benzilsäure. Stilben und Benzilsäure als Ausgangspunkte dieser Reihen benutzt, führen demnach zu ganz verschiedenen Resultaten.

Als ich nun in der Benzhydrylbenzoesäure*) eine mit der Benzilsäure isomere und ihr in manchen Beziehungen ähnliche Säure aufgefunden hatte, lag der Gedanke nahe, die Benzilsäure möge eine derartige Säure sein und unterscheide sich nur durch die relative Stellung der Gruppen. Ich schloss dann weiter rückwärts auf die Constitution von Benzoin, Benzil und Desoxybenzoin. Die mir als möglich scheinenden Formeln waren folgende:



Ein Kriterium dieser drei völlig von einander abweichenden Ansichten mussten das Verhalten der verschiedenen Körper gegenüber Oxydationsmitteln abgeben. Verbindungen, welche den Formeln der ersten Reihe entsprechen, mussten bei der Oxydation Benzophenon liefern, die den Formeln der zweiten Reihe entsprechenden liessen die Bildung von Benzoesäure erwarten, und die der dritten Reihe endlich konnten eine Säure von der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$, oder, wenn die Stellung der Gruppen deren Existenz nicht zulässt, das Oxydationsproduct derselben, also Benzophenon geben.

*) Diese Berichte 1871, 509.

Aus diesem Grunde habe ich Stilben, Benzoin und Benzil der Oxydation unterworfen.

Das Stilben liefert bei der Oxydation Benzoessäure und Bittermandelöl, wie auch Limpricht und Schwanert fanden*). Von einer Mischung, bestehend aus 1 Theil Kaliumbichromat, $1\frac{1}{2}$ Theilen Schwefelsäure und $4\frac{1}{2}$ Theilen Wasser wird es beim Kochen energisch angegriffen; erhitzt man nur kurze Zeit und destillirt dann im Dampfstrom ab, so geht neben unverändertem Stilben, Benzoessäure und Bittermandelöl über, welches letztere leicht in reinem Zustande erhalten werden kann. Beide Producte sind keine Nebenproducte, sie entstehen in beträchtlicher Menge. Das Auftreten von Bittermandelöl kann bei Annahme der Formel $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ für das Stilben nicht überraschen; überall wo doppelte Kohlenstoffbindung zwischen Resten von Fettgruppen stattfindet, scheint Sauerstoff leicht einzutreten und das Zerfallen des Moleküls zu veranlassen. Hier wird ein Molekül Stilben durch Eintritt von 2 O in 2 Moleküle Bittermandelöl gespalten, welches sich dann zum Theil weiter oxydirt. Vergebens habe ich versucht, das Stilben möglichst vollständig in Bittermandelöl überzuführen; in verdünnten Lösungen geht die Oxydation zu langsam vor sich und bei Anwendung concentrirter Mischungen wird, auch wenn man im Destillirapparat erhitzt, doch der grösste Theil in Benzoessäure übergeführt. Das Benzoin liefert bei der Oxydation ebenfalls Benzoessäure und Bittermandelöl, doch verläuft die Oxydation hier in einer Weise, welche einiges Licht auf die Constitutionen desselben wirft. Erhitzt man nämlich Benzoin in einer Retorte mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Schwefelsäure, 4-5 Theile Wasser) zum Sieden und lässt nun eine kleine Quantität Kaliumbichromatlösung zufließen, so tritt sofort Reduction der Chromsäure ein, während Bittermandelöl mit den Wasserdämpfen übergeht. Setzt man die Destillation ohne neuen Zusatz von Kaliumbichromat fort, so hört sehr bald das Uebergehen von Bittermandelöl auf, wird jedoch auf einen fernern Zusatz von Kaliumbichromat sofort wieder hervorgerufen und bei einiger Vorsicht kann man das Benzoin in dieser Weise ziemlich vollständig in Bittermandelöl und Benzoessäure zerlegen. Ich erhielt aus 10 Grm. Benzoin 3,3 Grm. Bittermandelöl und etwa 5 Grm. Benzoessäure; ein Theil des Benzoin's war nicht zersetzt, ein anderer Theil mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Aehnlich wie Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure wirkt eine Lösung von Kaliumpermananganat, während verdünnte Salpetersäure und auch Arsensäure ohne Wirkung sind.

Was nun endlich das Benzil anbetrifft, so widersteht dasselbe zwar besser dem oben erwähnten Oxydationsgemisch, wird

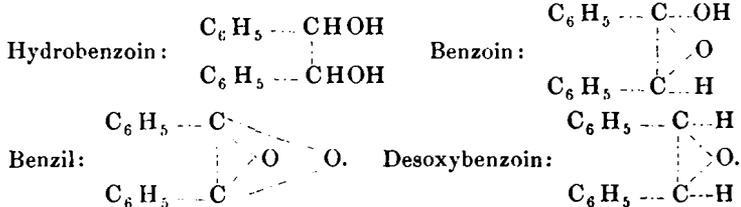
*) Ann. Ch. Pharm. 145, 334.

aber doch bei längerem Kochen damit glatt in Benzoesäure übergeführt.

Diese Versuche beweisen, wie ich glaube, die Unrichtigkeit der Städeler'schen Formeln, so wie der von mir projectirten; in beiden Fällen natürlich die Benzilsäure ausgenommen. Sie machen es dagegen sehr wahrscheinlich, dass Formeln der zweiten Reihe die richtigen sind.

Die bis jetzt bekannten Thatsachen führen also zu dem gewiss überraschenden Resultat, dass Benzil, resp. Benzoin und Benzilsäure nicht in dem allgemein angenommenen einfachen Verhältniss stehen; Benzoin und Benzil können nicht Aldehyd und Anhydrid der Benzilsäure sein. Mit diesem Ergebniss stimmt auch die Bildung der Benzilsäure aus Benzil durch Erhitzen mit alkoholischem Kali; dieselbe ist nicht derart, dass jenes einfache Verhältniss stattfinden wird, es entstehen oft so viel Nebenproducte, wie sie der Uebergang eines Anhydrids in die entsprechende Säure nicht liefern darf.

Soll nun schliesslich entschieden werden, welche unter den Formeln der zweiten Reihe die meiste Wahrscheinlichkeit besitzen, so lässt sich dieses nur durch ein sorgfältiges Studium und Vergleichen der bekannten Thatsachen ermöglichen. Die Zahl der Derivate dieser Verbindungen ist durch die schönen Arbeiten Zinin's, Limpricht's und Schwanert's sehr angewachsen und fast jede weitere Untersuchung der letztern Chemiker fördert neue Körper zu Tage. So wie augenblicklich die Sachen liegen, scheinen mir die folgenden Formeln am besten den bekannten Thatsachen zu entsprechen.

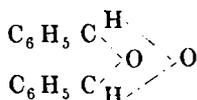


Das Hydrobenzoin macht allerdings Schwierigkeiten, da Limpricht und Schwanert*) geneigt sind, 4 verschiedene Körper dieser Zusammensetzung anzunehmen. Für die aus Bittermandelöl erhaltene Verbindung kann jene Formel kaum einem Zweifel unterworfen sein und es muss überhaupt noch weiter constatirt werden, ob die drei von Limpricht und Schwanert erhaltenen Stilbenalkohole wirklich verschieden sind und nicht nur physikalisch; Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin scheinen chemisch identisch zu sein, da sie beim Behandeln mit Phosphorsuperchlorid dasselbe Chlorid liefern.**)

*) Diese Berichte 1871. 804.

**) Zeitschr. Chem. 1871. 83.

Die Formel des Benzoin wird durch die Oxydationsversuche wesentlich unterstützt. Die Spaltung in Bittermandelöl und Benzoesäure durch Aufnahme von Sauerstoff ergibt sich sofort aus derselben, nicht aber aus Formel II und III. Ebenso steht sie in Einklang mit der Umwandlung in Desoxybenzoin durch Wasserstoff, weniger gut allerdings mit der Bildung des Benzoin aus Hydrobenzoin durch Erhitzen mit Salpetersäure. Eine Zeit lang habe ich auch das Benzoin seiner eigenthümlichen Bildung aus Benzaldehyd wegen für eine dem Paraldehyd analoge Verbindung:



gehalten, bin aber nach den Oxydationsversuchen davon zurückgekommen.

Die Formel des Benzils entspricht seiner Bildung aus Benzoin, seinem Verhalten zu Phosphorsuperchlorid und zu Wasserstoff sowie seinen Beziehungen zu Desoxybenzoin, immerhin verdient aber auch Formel II Beachtung, nach der allerdings durch Wasserstoffeinwirkung Hydrobenzoin oder Toluylhydrat entstehen müsste.*) Der Uebergang des Benzils in Benzilsäure, man mag die Städeler'sche Formel oder die meinige für die wahrscheinlichere halten, lässt sich nicht durch eine einfache Gleichung ausdrücken und höchst wahrscheinlich wird die Bildung dieser Säure auch nicht ohne Zwischenproducte verlaufen, schon die eigenthümliche Farbenänderung beim Kochen des Benzils mit alkoholischem Kali deutet darauf hin.

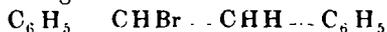
Von den drei für das Desoxybenzoin (Toluylnoxid) möglichen Formeln entspricht die angenommene der Benzoin- und Benzilformel; die zweite Formel fordert überdies doppelte Kohlenstoffbindung, die thatsächlich nicht zu existiren scheint, da das Desoxybenzoin mit Brom keine Additionsproducte, sondern Substitutionsproducte liefert. Die Bildung aus Bromstilben $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Br}$ durch Erhitzen mit Wasser macht freilich Formel II wieder wahrscheinlich, doch ist das Desoxybenzoin kein Alkohol. Auch hier haben Limpricht und Swanert 3 Modificationen erhalten, deren Interpretation, wenn sie sich als chemische Individuen herausstellen, sehr schwer fallen dürfte. Die eigenthümliche Stellung des Sauerstoffs in allen diesen Formeln lässt übrigens die Bildung zahlreicher, complicirter Verbindungen voraussehen, denn durch den Sauerstoff können sehr leicht polymere Körper entstehen, welche im Allgemeinen dieselben Umwandlungen zeigen werden, wie die ursprüngliche.

Von grosser Bedeutung für die theoretischen Beziehungen der

*) Vergl. Grimaux, diese Ber. 1869. 281.

Benzoinreihe würde die Synthese eines Körpers von der Formel $C_6H_5 \dots CO \dots CO \dots C_6H_5$ sein. Nach Brigel*) entsteht allerdings ein solcher Körper (Dibenzoyl) bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylchlorid, doch konnte Jena**) nach derselben Methode kein derartiges Product erhalten. Auch meine Versuche in dieser Richtung sind bisher ohne Erfolg gewesen; Benzoylchlorid wird beim Erhitzen mit Silber oder Kupfer kaum angegriffen; Zinkstaub dagegen wirkt schon in der Kälte energisch ein, aber die Zersetzung scheint eine tief eingreifende zu sein, wenigstens habe ich noch keine gut charakterisirte Verbindung erhalten können. Andere Versuche wurden vom Dibenzyl ausgehend gemacht, ich hoffte durch Oxydation die beiden CH_2 in CO umzuwandeln. Das Dibenzyl wird jedoch merkwürdigerweise von der Chromsäuremischung nur sehr langsam angegriffen; erst nach längerem Kochen hatte sich eine kleine Menge Benzoesäure gebildet, deren Bildung möglicherweise die des Dibenzoyls vorausgegangen sein konnte. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. wirkt auf Dibenzyl schon nitrirend ein, verdünnte ist fast ohne Wirkung. Andere Oxydationsmittel habe ich noch nicht versucht, doch versprechen dieselben eben so wenig Erfolg.

Schliesslich will ich noch eine Beobachtung erwähnen, die in ihrer weitem Verfolgung ebenfalls geeignet sein dürfte, Etwas zur Kenntniss dieser Körper beizutragen. Stilben mit rauchender Bromwasserstoffsäure einige Zeit auf $150-160^\circ$ erhitzt, nimmt Br und H auf; die entstehende Verbindung wird wahrscheinlich der Formel



entsprechen und bei der anscheinend möglichen Umwandlung in einen Aether und weiter in einen Alkohol zum Toluylenhydrat führen, welches Limpricht und Schwanert aus dem Desoxybenzoin erhalten haben.***)

247. R. A. Mees: Erwiderung.

Erst jetzt kam mir der Aufsatz des Hrn. Thomsen, „Einige Erwiderungen“, zu Händen (diese Berichte, IV, 595). In diesem behauptet Hr. Thomsen, dass die von mir angeführten Einwendungen gegen seine Theorie der Molekularbewegungen in Gasgemischen nicht zutreffend sind, weil ich ein Moment übersehen habe, wodurch die von mir gezogene Schlussfolgerung unrichtig wird. In meinem Aufsätze (diese Berichte, IV, 196) versuchte ich zu beweisen, dass, wenn

*) Ann. Ch. Pharm. 135. 171.

**) Dasselbst 155. 104.

***) Ann. Ch. Pharm. 155. 59.