

einige Alkaloïde, mit deren Ausführung in seinem Laboratorium Hr. Weidel beschäftigt ist, das schon oft angestrebte Ziel erreicht wurde, aus denselben stickstofffreie aber sauerstoffhaltige, wohl charakterisirte Verbindungen darzustellen . . . .“, veranlasst mich eine noch nicht abgeschlossene Untersuchung mitzutheilen, welche ich vor einiger Zeit mit einem ähnlichen Ziel angestellt habe.

Ich habe nämlich gefunden, dass, wenn eine Mischung von Chinin mit gepulvertem Zinknatrium und überschüssigem Zinkstaub in einer Verbrennungsröhre zu schwacher Rothgluth erhitzt wird, eine sehr angenehm nach Kümmelöl riechende, und sich bei Erhitzung mit Natrium als stickstofffrei erweisende Flüssigkeit bekommen wird. Der geglühte Rückstand der Röhre enthielt Cyannatrium. Die Menge der Flüssigkeit war zu gering, um eine Reinigung zu versuchen, doch lieferte eine Verbrennung des rohen Destillats Zahlen, die ziemlich genau auf das Verhältniss 10:14 oder 9:12 zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff hinwiesen.

Vorläufige Versuche lehrten, dass auch Cinchonin sich ähnlich verhielt.

Zugleich erlaube ich mir bei dieser Gelegenheit zu erwähnen, dass Chloroform ein sehr geeignetes Lösungsmittel ist, um Chinin in schönen Krystallnadeln zu bekommen.

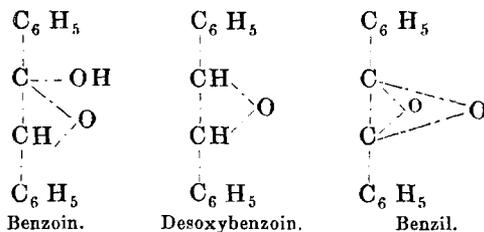
Alkmaar, April 1873.

#### 144. Br. Radziszewski: Ueber die chemische Natur des Desoxybenzoin's und verwandter Körper.

(Eingegangen am 8. April.)

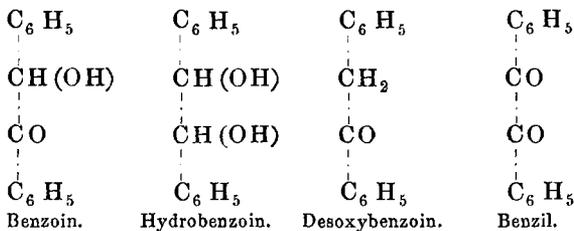
Benzoin, Benzil, Desoxybenzoin etc. wurden bis jetzt nur aus Benzaldehyd erhalten. Diesem Umstande ist hauptsächlich die Unsicherheit, welche über den Bau dieser Körper herrscht, zuzuschreiben; so dass trotz der schönen Arbeiten und theoretischen Speculationen von Grimaux, Zinin, Limpricht, Schwanert, Jena, Kekulé, Zinke u. A., die ein reiches Material zum Studium über diese interessanten Körper bilden, die Begriffe dieser Körper nicht klar gestellt sind. Ueber ihre Constitution herrschen hauptsächlich zwei Ansichten. Die einen, sich auf die Arbeiten Jena's über die Benzilsäure stützend, behaupten, in allen diesen Körpern wären die beiden Gruppen  $C_6H_5$  mit einem Kohlenstoff verbunden. Diese Ansicht scheint mir einseitig zu sein, und erklärt nicht zur Genüge den innigen Zusammenhang, welcher zwischen Desoxybenzoin, Benzoin und Stilben besteht. Andere, wie Kekulé und Zinke, geben diesen Körpern Formeln, welche zwar ihren Zusammenhang mit Stilben er-

sichtlich machen, aber bei Ermangelung positiver Beweise betreffs der relativen Stellung der Sauerstoffatome, lediglich auf Hypothesen beruhen. Die grösste Verwirrung herrscht hier in Folge der Unsicherheit der Stellung, welche der Sauerstoff im Desoxybenzoin einnimmt, von welchem die Stellung der Sauerstoffatome im Benzil und Benzoin abhängig ist. Sowohl Kekulé wie Zincke erklären die Benzoingruppe mit folgenden Strukturformeln:



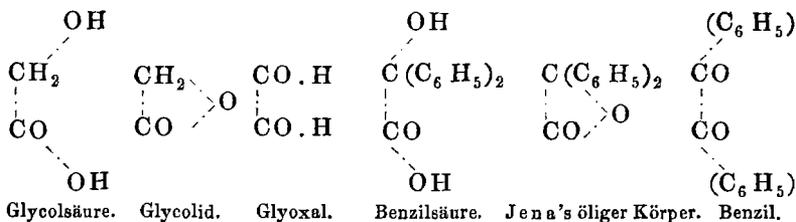
Diese Formeln, wie schon erwähnt wurde, machen den nahen Zusammenhang mit Stilben ersichtlich, dessen Struktur sich als  $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{---CH=CH C}_6 \text{H}_5$  herausgestellt hat. Bei näherem Studium der Literatur über diesen Gegenstand schien es mir auffallend, dass wenn Desoxybenzoin der obigen Formel entspricht, es durch Einwirkung von fünffach Bromphosphor und fünffach Chlorphosphor Bibromstilben respective Bichlorstilben geben sollte. Da aber diese Verbindungen sich leicht chemisch rein erhalten lassen, so konnten sie der Aufmerksamkeit so berühmter Forscher nicht entgehen. In der Wirklichkeit aber erhielt man Körper, welche blos identisch mit den Zersetzungsprodukten des Bibrom- und Bichlorstilben sind. Dies führte mich auf den Gedanken, dass Desoxybenzoin ein Keton sei, wofür auch die Einwirkung des Wasserstoffs *in statu nascenti* spricht. Der Wasserstoff nämlich in saurer Reaktion verwandelt das Desoxybenzoin in  $\text{C}_{28} \text{H}_{26} \text{O}_2$ , welches dem Pinakon entspricht, in alkalischer Reaktion aber in einen Isoalkohol:  $\text{C}_{14} \text{H}_{14} \text{O}$ . Der Versuch bestätigte vollkommen meine Vermuthung. Ein Gemisch von benzoesaurem und phenylessigsurem Kalk der trockenen Destillation unterworfen, giebt eine mehr oder weniger braune Flüssigkeit, welche wahrscheinlich Benzophenon, Diphenylaceton, Benzoylbenzyl-Keton und andere wenig untersuchte Produkte enthält. Da fast alle diese Körper erst über  $300^\circ \text{C}$ . sieden, so konnte von einer eigentlichen fractionirten Destillation kaum die Rede sein. Das erhaltene Produkt wurde nur annähernd mittelst der Destillation von Benzophenon und den brenzlichen Oelen getrennt, und der Einwirkung einer Kältemischung ausgesetzt. Nach 12 Stunden schieden sich in der Flüssigkeit Krystalle reichlich aus, welche abfiltrirt, ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Aus der abgossenen Flüssigkeit schied sich bei gleicher Behandlung eine neue

Menge derselben Krystalle aus. Die chemische Zusammensetzung dieser Krystalle entspricht der Formel  $C_{14}H_{12}O$  (gefunden C — 85.31; H — 6.4; berechnet C — 85.6 H — 6.1). Das so erhaltene Benzoylbenzylketon besitzt nicht blos die Zusammensetzung, sondern auch alle Eigenschaften des Desoxybenzoin. Es ist ein fester, weisser Körper, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohl, aus welchem er in breiten, tafelförmigen Krystallen herauskrystallisirt. Er schmilzt bei  $55^{\circ}C$ . Gegen alle chemischen Agentien verhält er sich dem Desoxybenzoin ganz analog, so dass die Identität dieser zwei Körper gar keinem Zweifel unterliegen kann. Desoxybenzoin ist also Benzoylbenzylketon, welches den Formeln  $C_6H_5 \text{---} CH_2 \text{---} CO \text{---} C_6H_5$  entspricht, und ich hege die Hoffnung, es werden sich Mittel finden Dibenzyl in Desoxybenzoin oder Benzil überzuführen. Benzil könnte vielleicht erhalten werden durch Einwirkung von Wasser auf Tetrabromtolan, denn bekanntlich erhielten Limpricht und Schwanert durch Einwirkung von Brom auf Desoxybenzoin ein Substitutionsprodukt, dessen Formel sich jetzt als  $C_6H_5 \text{---} CBr_2 \text{---} CO \text{---} C_6H_5$  herausstellt. Dieser Körper, mit Wasser erhitzt, liefert Benzil  $C_6H_5 \text{---} CO \text{---} CO \text{---} C_6H_5$ , welches als Bibenzoylketon zu betrachten ist, wofür auch die Schwierigkeit spricht, die Zincke beobachtete beim Behandeln dieser Verbindung mit oxydirenden Mitteln, da bekanntlich die Ketone allgemein sich schwer oxydiren. Die Chemie der Fettkörper liefert uns Glyoxal  $H \cdot CO \text{---} CO \cdot H$  als Analogon des Benzils, welches als Diphenylglyoxal zu betrachten ist, also ein Glyoxal, in welchem die Wasserstoffe durch die Gruppe  $C_6H_5$  ersetzt sind. In Folge dessen müssen Benzoin und Hydrobenzoin dem entsprechende Formeln haben, so dass diese ganze Gruppe sich in folgender Weise ausdrücken lässt:



Benzoin ist also gleichzeitig ein Keton und ein Pseudoalkohl, und dieser doppelten Natur gemäss verhält es sich unter dem Einflusse des Wasserstoffs, Chlors, Sauerstoffs, Chloracetyls, Phosphorchlorids u. s. w. Die Verwandlung des Benzoin in Desoxybenzoin ist nicht ohne Analogie; in gewissen Fällen verliert nämlich auch Benzoesäure unter dem Einflusse von Wasserstoff den Sauerstoff des Hydroxyls und geht in Aldehyd über. Was die Benzilsäure anbelangt, so

haben die Untersuchungen Jena's genügend bewiesen, dass sie den Strukturformeln  $(C_6 H_5)_2 C(OH) \cdots CO(OH)$  entspricht. Sie entsteht aus dem Benzil nur unter gewissen Bedingungen, wahrscheinlich in Folge einer Umsetzung der Atomcomplexe, welche durch bekannte Farbenreaction begleitet ist. Ist aber die Menge von Aetzkali hinreichend, so gibt das Benzil, seiner Struktur gemäss, nur Benzoesäure, worauf schon Jena aufmerksam machte. Die Rückbildung des Benzils aus Benzilsäure kann hiermit nicht so leicht geschehen, und meiner Ansicht nach ist der von Jena durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Benzilsäure, unter anderen Produkten erhaltene ölige Körper, nicht unreines und in Folge dessen unkrystallisirbares Benzil, sondern eine mit diesem Körper isomere Verbindung, welche gegenüber der Benzilsäure und dem Benzil dieselbe Stellung einnimmt wie das Glycolid gegenüber der Glycolsäure und dem Glyoxal



Lemberg, den 4. April 1873.

#### 145. Br. Radziszewski: Ueber die Einwirkung des Broms auf siedendes Aethylbenzol.

(Eingegangen am 8. April.)

Seit einer gewissen Zeit mit den Untersuchungen der Phenylessigsäure und ihr verwandter Körper mich befassend, lenkte ich meine Aufmerksamkeit auf den von Berthelot erhaltenen Styrylalkohol, welcher als isomer mit dem Phenylisöäthylalkohol, dieselbe Stellung gegenüber der Phenylessigsäure einnehmen muss, wie Aethylalkohol gegenüber der Essigsäure. Um dieses Verhältniss ersichtlich zu machen, will ich den Styrylalkohol einer Oxydation mittelst geeigneter Mittel unterwerfen, in der Hoffnung, auf diese Weise die Phenylessigsäure zu erhalten. Bei der Wiederholung der Arbeiten Berthelot's stiess ich auf Schwierigkeiten bei der Darstellung des Phenylbromäthyls. Berthelot beschreibt diesen Körper als eine „schwere, zwischen 200—210° C. siedende Flüssigkeit“. Thorpe konnte aber einen solchen Körper nicht erhalten, und Fittig, sich auf das analoge Verhalten des Chlors gegen Aethylbenzol stützend,