

retische an, nämlich 1.175, so würde 1 Liter desselben hieselbst $1.294 \cdot 1.175 = 1.520$ Grm. wiegen, und in 1 Liter Luft würden nur 0.000000268 CC. $H_2 O_2$ Dampf gewesen sein, d. i. die Luft würde weniger als 3 Zehntausendmilliontel dem Volum nach Wasserstoffhyperoxyd enthalten haben. Dies aber ist das beobachtete Maximum.

Alles, was im Vorhergehenden (unter *D*) über die Beziehungen des Gehaltes des künstlichen Thaues an Wasserstoffhyperoxyd zur Tages- und Jahreszeit, sowie zu dem allgemeinen Zustand der Atmosphäre gesagt ist, hat seine Gültigkeit auch für den jeweiligen Gehalt der Luft an Wasserstoffhyperoxyddampf.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen deuten mit grosser Entschiedenheit darauf hin, dass bei der Entstehung des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxydes das Sonnenlicht eine hervorragende Rolle spielt.

Eine eingehendere Behandlung dieser Frage, sowie auch eine Besprechung der Beziehungen des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds zu dem in der Luft angenommenen Ozon und dem in den atmosphärischen Wässern angenommenen Ammoniumnitrit behalte ich mir für eine spätere Mittheilung vor.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau.

Den $\frac{2. \text{ December}}{20. \text{ November}}$ 1874.

488. C. Forst und Th. Zincke: Untersuchungen über Körper der Hydrobenzoïnreihe.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 11. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Erste Mittheilung: Ueber die Alkohole $C_{14} H_{12} (OH)_2$.

Limpricht und Schwanert¹⁾ erwähnen in ihrer letzten Abhandlung über diese Alkohole, dass es ihnen gelungen sei, aus dem Stilbenbromid durch Behandeln mit Silberacetat und Eisessig und nachherigem Verseifen mindestens zwei isomere Modificationen: Toluylenalkohol und Isotoluylenalkohol zu erhalten, dass dieselben jedoch nur sehr schwierig von einander zu trennen gewesen seien. Sie theilen ferner mit, dass ein dritter isomerer Körper — Stilbenalkohol — durch Behandeln von Benzoïn mit alkoholischem Kali dargestellt werden könne, anscheinend aber identisch mit dem Hydrobenzoïn Ammann's und Fittig's sei, während das Isohydrobenzoïn der genannten Chemiker als vierte Modification an-

¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 160, 177.

gesehen werden müsse. Ueber Identität oder Nichtidentität des Zinin'schen Hydrobenzoïns mit einem der genannten Körper sprechen sich Limpricht und Schwanert nicht bestimmt aus.

Die Existenz von vier isomeren Alkoholen $C_{14}H_{12}(OH)_2$ lässt sich mit unsern theoretischen Anschauungen recht wohl in Einklang bringen, wenn man in dreien derselben die Kohlenstoffgruppierung: C_6-C-C_6-C in dem vierten die Gruppierung $C_6-C-C-C_6$ annimmt. Die Bildung von 2 isomeren Modificationen aus dem Bittermandelöl findet durch diese Formeln eine hinreichende Erklärung; schwerer verständlich ist dagegen die Bildung von 2 Modificationen aus dem Stilbenbromid und einer dritten aus dem Benzoïn, da in beiden Körpern die Kette $C_6-C-C-C_6$ angenommen werden muss. Nur in sehr gezwungener Weise lassen sich vom Stilbenbromid zwei Alkohole $C_{14}H_{12}(OH)_2$ herleiten. Die nächstliegende Vermuthung dürfte wohl die sein, dass das Bromid kein einheitlicher Körper ist, sondern isomere Verbindungen einschliesst; ist letzteres nicht der Fall, so könnten aus dem einheitlichen Bromid durch Austritt von 2 H Br verschiedene Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{10}$ entstehen, welche sich direct mit der vorhandenen Essigsäure zu Essigäthern addirten; es könnte auch während der Reaction eine sogenannte Umlagerung der Atomgruppen stattfinden, es könnte ferner an physikalische Isomerie bei chemischer Identität gedacht werden.

Derartige Annahmen dürfen aber nicht ohne Weiteres gemacht werden; es ist entschieden nöthig, zunächst experimentell die Constitution der genannten Verbindungen zu erforschen, ehe an eine Erklärung ihrer Bildung gedacht werden kann.

Durch die oben angedeuteten Formeln werden die mehrfach erwähnten Alkohole in sehr nahe Beziehungen zu dem von dem Einen von uns dargestellten Benzyltoluolen gebracht; sie stehen andererseits in naher genetischer Beziehung zum Tolan, zum Benzoïn und Benzil und zur Benzilsäure, alles Körper, deren Studium schon verschiedene Chemiker beschäftigt hat. Unter diesen Umständen haben wir es für erlaubt gehalten, das Studium jener Verbindungen, welche wir vorläufig als Hydrobenzoïnalkohole bezeichnen wollen, wieder aufzugreifen und geben im Nachfolgenden die ersten Resultate unserer Untersuchung, alle Details und theoretischen Betrachtungen einer späteren Publication vorbehaltend.

Hydrobenzoïne aus Bittermandelöl.

Wir haben zunächst die Versuche von Ammann und Fittig¹⁾ wiederholt und sind, einige Punkte ausgenommen, zu denselben Resultaten gekommen. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein

¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 168, 67.

Gemisch von Bittermandelöl und Wasser haben wir Hydro- und Isohydrobenzoïn mit den von diesen Chemikern angegebenen Eigenschaften erhalten. Wir haben dann weiter die Versuche von Claus¹⁾ einer Wiederholung unterzogen und Natriumamalgam auf eine Lösung von Bittermandelöl in wasserhaltigem Aether einwirken lassen; auch hier entstehen Hydro- und Isohydrobenzoïn neben einander. Ganz dasselbe ist der Fall, wenn man nach dem Verfahren von Zinin²⁾ arbeitet, bei der Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Bittermandelöllösung entsteht ebenfalls in ziemlicher Menge Isohydrobenzoïn.

Ausser diesen Versuchen haben wir noch verschiedene andere angestellt; es wurde die Salzsäure durch Schwefelsäure ersetzt, an Stelle von Alkohol wurde Wasser angewendet und mit Salzsäure und mit Schwefelsäure gearbeitet; es wurde ferner in essigsaurer Lösung Zink und Natriumamalgam einwirken gelassen. Mit Ausnahme des letzten Versuches, welcher eine leidliche Ausbeute lieferte, wurde kein Hydrobenzoïn oder Isohydrobenzoïn erhalten, die Produkte waren harzige, zur Untersuchung untaugliche Körper.

Bei den erwähnten Bildungsweisen der beiden Hydrobenzoïne entstehen in mehr oder minder grosser Menge Nebenprodukte, so namentlich bei der Zinin'schen Methode. Wir haben diese Nebenprodukte stets berücksichtigt, aber niemals ohne eingreifende Veränderung wohl charakterisirte Körper aus ihnen erhalten können, wir haben nur constatiren können, dass die Gruppierung der Kohlenstoffatome die nämliche sein muss wie im Bittermandelöl, insofern bei der Oxydation stets reichliche Mengen von Benzoësäure erhalten wurden, niemals aber Körper, welche der Benzyltoluolreihe oder der Benzophenonreihe angehörten.

Auch aus Benzoïn haben wir durch Einwirkung von Natriumamalgam einen zweierthigen Alkohol dargestellt. Hierbei ist es ganz gleichgültig, unter welchen Bedingungen man arbeitet, ob in wässriger oder alkoholischer Lösung, ob warm oder kalt, immer wurde das gewöhnliche Zinin'sche Hydrobenzoïn erhalten, während sich Isohydrobenzoïn mit Bestimmtheit nicht nachweisen liess.

Die beiden aus Bittermandelöl dargestellten Alkohole haben wir dann noch der Einwirkung von Acetylchlorid, von Eisessig, von Essigsäureanhydrid, von Benzoylchlorid und von Phosphorpentabromid unterzogen und dadurch verschiedene gut charakterisirte Verbindungen erhalten. Hervorheben wollen wir hier nur, dass das Pentabromid ähnlich wie das Pentachlorid, beide Alkohole in ein und denselben Körper verwandelt, welcher seinen Eigenschaften zufolge identisch mit dem gewöhnlichen Stilbenbromid sein muss.

¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 137. 92.

²⁾ Ann. Ch. Pharm. 123. 125.

Hydrobenzoïne aus Stilbenbromid.

Bei der Darstellung dieser Alkohole haben Limpricht und Schwanert auf die Trennung der entstehenden Essigäther Verzicht geleistet; sie haben das Rohprodukt direct verseift und die Alkohole zu trennen gesucht. Wir haben diese Methode nicht befolgt, sondern unsere Aufmerksamkeit vorzugsweise auf die Reindarstellung der Essigäther gerichtet; wir haben ferner, um bessere Anhalte zur Vergleichung zu gewinnen, verschiedene Methoden zur Darstellung der Aether in Anwendung gebracht.

Zuerst wurde Stilbenbromid ¹⁾ mit essigsauerm Kali und Alkohol einige Stunden auf 170 — 180° erhitzt; hierbei bildet sich neben Bromkalium eine grössere Menge von Monobromstilben $C_{14}H_{11}Br$, in kleinerer Menge entsteht Stilben, während sich Essigäther des Stilbens nicht nachweisen liessen. Der Alkohol wurde jetzt durch Eisessig ersetzt, auch hier entsteht neben etwas Monobromstilben in ziemlicher Menge Stilben, aber der grössere Theil des angewandten Bromids geht in Essigsäureverbindungen über: es wurden zwei Aether, ein basischer $C_{14}H_{12} \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OC_2H_3O \end{array} \right.$ und ein neutraler

$C_{14}H_{12} \left\{ \begin{array}{l} OC_2H_3O \\ OC_2H_3O \end{array} \right.$ erhalten, welche sich beide von ein und dem selben Alkohol, nämlich von dem Ammann'schen Isohydrobenzoïn ableiten. Wir haben diesen Versuch dreimal wiederholt, stets wurden die erwähnten beiden Aether erhalten, aber in keinem Fall ist es uns gelungen, ein zweites Hydrobenzoïn oder eine Verbindung desselben nachzuweisen.

An Stelle des essigsaueren Kalis wurde dann essigsaueres Silber gesetzt, also genau nach Limpricht und Schwanert gearbeitet; hierbei wird keine nennenswerthe Menge von Stilben regenerirt, aber es entstehen verschiedene Essigäther: zwei neutrale und ein basischer, welche den oben angegebenen Formeln entsprechen. Der eine neutrale, sowie der basische sind identisch mit den durch essigsaueres Kali erhaltenen Verbindungen, sie liefern bei der Verseifung das Ammann'sche Isohydrobenzoïn, der zweite neutrale ist identisch mit dem Biacetat des Hydrobenzoïns; bei der Verseifung giebt er das von Zinin, von Ammann und von uns aus Bittermandelöl erhaltene Hydrobenzoïn.

Ein ganz ähnliches Resultat wurde erhalten als Stilbenbromid mit benzoësaurem Silber und Xylol erhitzt wurde; neben dem neutralen Benzoësäureäther des Hydrobenzoïns war der neutrale

¹⁾ Das Stilben wurde nach der alten Methode aus Benzylsulfid dargestellt; auf die Reinigung wurde die grösste Sorgfalt verwendet, so dass wir unser Stilbenbromid für einen einheitlichen Körper ansehen müssen.

Isohydrobenzoïnäther gebildet worden; beide Aether besitzen ganz verschiedene Eigenschaften und können leicht getrennt werden.

Ausser den erwähnten in reinem, krystallisirten Zustande dargestellten Körpern, entstehen bei all diesen Reactionen aus dem Stilbenbromid noch harzige oder ölige Produkte, welche eine mehr oder weniger starke Reaction auf Brom geben. Auf den ersten Blick scheinen dieselben in die Kategorie der unerquicklichen Nebenprodukte zu gehören; dies ist jedoch keineswegs der Fall, denn beim Verseifen mit alkoholischem Kali liefern sie mit derselben Leichtigkeit einen reinen zweisäurigen Alkohol, wie die krystallisirten Aether und zwar stets das Ammann'sche Isohydrobenzoïn, niemals Hydrobenzoïn. Wir sind deshalb geneigt, jene Produkte für einfache Derivate des Isohydrobenzoïns zu halten, welche identisch mit den krystallisirten sind, aber sich in einem andern molekularen Zustande befinden; bestärkt werden wir in dieser Ansicht durch den Umstand, dass einige der harzigen Körper nach monatelangem Aufbewahren anfangen krystallinisch zu werden. Möglich wäre es aber auch, dass hier intermediäre Verbindungen, entsprechend der Formel:

$C_{14}H_{12} \left\{ \begin{array}{l} Br \\ OC_2H_3O \end{array} \right.$ vorliegen, welche beim Verseifen recht wohl einen zweiwerthigen Alkohol geben können.

Wir haben also aus ein und demselben Stilbenbromid bei Anwendung von essigsauerm Kali neben Stilben nur Isohydrobenzoïnderivate erhalten, während durch Silbersalze kein Stilben, wohl aber Hydro- und Isohydrobenzoïnverbindungen gewonnen wurden. Ein derartiges Resultat spricht zunächst gegen die oben angenommene Individualität des angewandten Stilbenbromids; bei dem Vorhandensein mehrerer Modificationen desselben könnte das essigsauere Kali die eine in Stilben, die andere in Isohydrobenzoïnacetat überführen, während durch Silbersalze aus beiden Modificationen die entsprechenden zweiwerthigen Alkohole gebildet würden.

Verlaufen die Reactionen in dieser Art und Weise und besteht das Stilbenbromid thatsächlich aus zwei isomeren Modificationen, leite es sich also von zwei verschiedenen Stilbenen ab, so muss das durch essigsaueres Kali regenerirte Stilben nach dem Ueberführen in Dibromid beim nochmaligen Behandeln mit essigsauerm Kali wieder vollständig in ein Stilben zurückgehen, beim Behandeln mit essigsauerm Silber muss es dagegen vorzugsweise Hydrobenzoïn liefern. Wir haben beide Versuche mit grosser Sorgfalt ausgeführt; die erhaltenen Resultate sprechen aber gegen die obige Vermuthung, denn das Bromid aus dem regenerirten Stilben verhält sich genau wie gewöhnliches Bromid; mit essigsauerm Kali liefert es Stilben und Isohydrobenzoïn, mit essigsauerm Silber die beiden Hydrobenzoïne.

Auch das oben erwähnte Verhalten der beiden Alkohole gegen Phosphorpentabromid spricht gegen die Annahme verschiedener Stilbenbromide; beide Alkohole liefern Bromide, welche in ihren Eigenschaften derartig übereinstimmen, dass an eine Identität kaum gezweifelt werden kann, während doch wohl, wenn ein Gemisch als Ausgangspunkt gedient hätte, zwei verschiedene Bromide hätten resultiren müssen, es sei denn, dass man die unwahrscheinliche Annahme macht, beide Bromide seien trotz ihrer übereinstimmenden Eigenschaften doch chemisch verschieden. Diese letztere Frage wird sich übrigens auch experimentell entscheiden lassen; es wäre nur nöthig aus den beiden Alkoholen die zugehörigen Bromide darzustellen und mit essigsauerm Kali oder essigsauerm Silber zu behandeln. Unser Vorrath an Hydro- und Isohydrobenzoïn hat leider nicht gestattet, diesen wichtigen Versuch schon jetzt auszuführen, wir müssen bis zur Darstellung neuer Quantitäten warten.

Aus unsern Versuchen ergibt sich demnach mit grosser Bestimmtheit, dass die vier von Limpricht und Schwanert angenommenen Alkohole $C_{14}H_{12}(OH)_2$ nicht existiren, sondern auf zwei reducirt werden müssen, auf das Zinin'sche Hydrobenzoïn und das von Fittig und Ammann zuerst rein dargestellte Isohydrobenzoïn. Der Toluylen- und Isotoluylenalkohol von Limpricht und Schwanert sind keine chemischen Individuen, sondern Gemenge der beiden Hydrobenzoïne, der Stilbenalkohol ist eine reine Verbindung und identisch mit Zinin's Hydrobenzoïn. Da beide Hydrobenzoïne von anscheinend einheitlichen Körpern — von Bittermandelöl und von Stilbenbromid — sich herleiten, so ist ihre Isomerie nicht ohne Weiteres verständlich, sie bedarf zur Erklärung weiterer Versuche. Wir haben mit den letzteren bereits begonnen, wollen ihre Mittheilung aber einer zweiten Publikation vorbehalten, und geben im Nachfolgenden nur noch eine Zusammenstellung der wichtigeren, bis jetzt von uns dargestellten Verbindungen; wir bemerken ausdrücklich, dass sämtliche Aether durch Verseifen geprüft wurden, ob der in ihnen angenommene Alkohol thatsächlich darin enthalten sei.

Hydrobenzoïn.

Bibromid $C_{14}H_{12}Br_2$. In Alkohol und in Aether schwer löslich; Schmelzpunkt 233° .

Biacetat $C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. Aus Stilbenbromid mit Silberacetat, aus Bittermandelöl-Hydrobenzoïn durch Einwirkung von

Isohydrobenzoïn.

Bibromid $C_{14}H_{12}Br_2$. In Alkohol und in Aether schwer löslich; Schmelzpunkt 232° .

Biacetat $C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. Aus Stilbenbromid mit essigsauerm Silber und mit essigsauerm Kali dargestellt; aus Monacetat

Acetylchlorid und von Essigsäure erhalten. Schöne, prismatische Krystalle, in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem löslich; Schmelzpunkt 134°.

Monacetat $C_{14}H_{12}(OH)(C_2H_3O_2)$. Aus Bittermandelöl-Hydrobenzoïn mit Essigsäure erhalten. Lange, in Alkohol leicht lösliche Nadeln; Schmelzpunkt 84°.

Bibenzoat $C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)_2$. Aus Stilbenbromid mit benzoësaurem Silber, aus Hydrobenzoïn mit Benzoylchlorid erhalten. Kleine, in heissem Alkohol sehr schwer lösliche, in heisser Essigsäure leichter lösliche Nadeln; Schmelzpunkt 246—247°.

durch Essigsäureanhydrid und durch Acetylchlorid, aus Bittermandelöl-Isohydrobenzoïn mit Essigsäureanhydrid erhalten. Krystallisirt in Blättern oder gut ausgebildeten Prismen, die beide rhombisch zu sein scheinen. Die Blätter schmelzen constant bei 117—118°, die Prismen das erste Mal bei 117—118°, beim zweiten oder dritten Mal dagegen bei 105 bis 106°. Durch Umkrystallisiren aus den Blättern gewonnene, prismatische Krystalle zeigen dasselbe Verhalten, beim zweiten Mal schmelzen sie bei 105—106°.

Monacetat $C_{14}H_{12}(OH)(C_2H_3O_2)$ aus Stilbenbromid mit essigsauerm Kali oder essigsauerm Silber erhalten. Kurze, dicke Nadeln, in Alkohol leicht löslich; Schmelzpunkt 87—88°.

Bibenzoat $C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)_2$. Aus Stilbenbromid mit benzoësaurem Silber erhalten, nicht durch Benzoylchlorid darstellbar. Spröde, weisse Nadeln in heissem Alkohol leicht löslich, Schmelzpunkt 153 bis 154°.

489. J. Piccard: Ueber Protamin, Guanin und Sarkin, als Bestandtheile des Lachssperma.

(Eingegangen am 12. Decbr; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Am Anfang dieses Jahres hat F. Miescher (Verhandl. der naturforsch. Ges. in Basel) eine bemerkenswerthe histochemische Untersuchung der Spermatozoën einiger Wirbelthiere publicirt, aus welcher derjenige Theil, welcher sich auf eine von ihm entdeckte organische Basis, das Protamin, bezieht, auszugsweise in diesen Berichten (VII, No. 6 pag. 376 und Berichtigung No. 8 S. 666) erschienen ist.

Da einerseits eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes in