

Meyer und Michler nichts, die Angabe bleibt ebenso „durchaus unrichtig“, wie sie vorher war.

Garrick hat bei seiner Untersuchung nicht wie Meyer und Michler ein direct durch Absättigen erhaltenes rohes Salz mit Cyankalium destillirt, sondern sich durch Darstellung und Umkrystallisiren des ziemlich schwer löslichen Bleisalzes reine und einheitliche Verbindungen bereitet. Das wird wohl der einzige Grund sein, weshalb sein gut krystallisirtes Kaliumsalz nur Terephtalsäure und keine Spur von Isophtalsäure giebt.

Das, worauf es bei dieser ganzen Streitfrage hauptsächlich ankommt, ist nicht, ob bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzolsulfosäure mehrere isomere Benzoldisulfosäuren entstehen, sondern ob eine Benzoldisulfosäure existirt, welche beim Schmelzen ihrer Salze mit Kalihydrat Resorcin und beim Erhitzen mit Cyankalium das Nitril der Terephtalsäure giebt. Das hat Garrick behauptet, während Barth und Senhofer es in Frage stellten, indem sie Garrick vorwarfen, er habe Isophtalsäure und Terephtalsäure verwechselt. Allein die Angaben von Garrick sind richtig, diejenige der drei möglichen Benzoldisulfosäuren, welche er unter Händen hatte, giebt ebenso, wie auch Barth und Senhofer es nachträglich noch bei der Parabrombenzolsulfosäure bestätigt gefunden haben, einerseits Resorcin und andererseits Terephtalsäure..

Tübingen, den 1. Juni 1875.

221. Br. Radziszewski: Ueber Desoxybenzoin.

(Eingegangen am 3. Juni.)

Vor Kurzem (diese Berichte VI, 489) habe ich die Resultate meiner Desoxybenzoin synthese veröffentlicht. Die Erklärung der chemischen Natur dieser Verbindung schien mir wichtig zu sein, hauptsächlich aus dem Grunde, dass dadurch die Constitution fast aller Verbindungen der Benzoingruppe mittelst der sehr einfachen durch Zinke, Limpricht, Schwanert, Jena u. A. aufgefundenen Reactionen erklärt werden kann. Da aber Hr. Zinke (diese Berichte VI, 1191) die Identität meines synthetisch dargestellten Desoxybenzoins zu bezweifeln scheint, obgleich ich früher schon erwähnt habe, dass das von mir erhaltene Keton $C_6H_5 \text{---} CH_2 \text{---} CO \text{---} C_6H_5$ gegen chemische Agentien dem aus Benzoin dargestellten Desoxybenzoin vollkommen übereinstimmendes Verhalten zeigt, so beschloss ich, die Wichtigkeit der von mir angeregten Frage anerkennend, meine Arbeiten in grösserem Maassstabe zu wiederholen und die Frage der Identität durch Darstellung und Analysen der dem Desoxybenzoin verwandten Körper endgültig zu entscheiden.

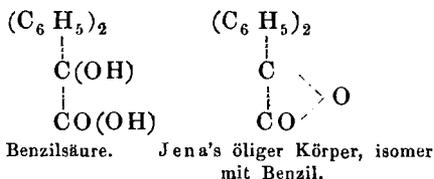
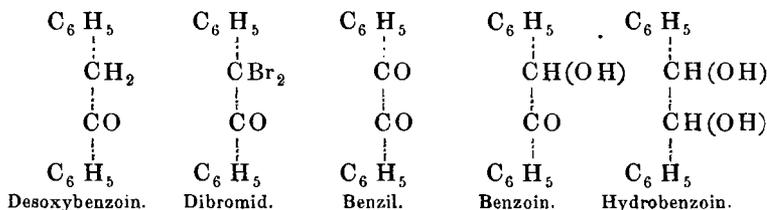
Zu dem Zwecke wurden 300 Grm. Phenylessigsäure in das Kalksalz verwandelt, mit ebensoviel benzoësaurem Kalk gemischt und in vier Portionen der trockenen Destillation unterworfen. Nach mehrmaliger Rectification wurden drei Partien getrennt (abgesehen von Benzol, Toluol und Benzophenon), welche folgende Siedepunkte besaßen: 305—310, 310—315, 315—325. Aus allen dreien schied sich beim hinlänglichen Erkalten eine beträchtliche Menge von Krystallen aus, namentlich aus dem Destillate vom Siedepunkte 310—315. Die krystalinische Masse, durch Auspressen von der Mutterlauge befreit und zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, stellte tafelförmige, meistens linsenartige Krystalle vor, welche bei 55° schmolzen. Ich bekam 30 Grm. dieser Krystalle, ohne dass die Mutterlauge zur weiteren Verarbeitung genommen wurde. Dieses Keton war schon früher analysirt worden. Seinem Entstehen nach besitzt es die Formel



15 Grm. von diesem Körper, in Aether gelöst, mit Brom behandelt und einer freiwilligen Verdunstung unterworfen, hinterliessen nach Entfernung von HBr grosse, harte Prismen, welche schon nach einmaligem Umkrystallisiren sich als rein erwiesen und blendend weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 110—112° darstellen. Der Bromgehalt erwies sich: Br = 44.61 pCt. (Die Formel $\text{C}_{14} \text{H}_{10} \text{Br}_2 \text{O}$ verlangt 45.1 pCt.) Das auf diese Weise dargestellte Dibromid wurde mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren sechs Stunden lang auf 160° erhitzt. Nach dem Oeffnen erstarrte das in den Röhren befindliche Oel strahlig, das Wasser enthielt HBr und Spuren von Brom. Der strahlig erstarrte Körper krystallisirte aus Alkohol in langen Säulen, deren Farbe einen Stich ins Gelbe zeigte. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 97° C. Mit einer concentrirten, alkoholischen Kalilösung zeigte es eine intensiv violette Färbung, welche nach längerem Erwärmen in eine hellgelbe überging. 2 Grm. so erhaltenen Benzils wurden in einer Digerirflasche mit $\frac{2}{3}$ Grm. KHO und Alkohol bis zum Verschwinden der violetten Färbung erwärmt, die Lösung mit überschüssigem Wasser behandelt, vom Alkohol durch Verdunsten befreit und mit HCl gefällt. Die gefällte Masse stellte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser feine, weisse Nadelchen dar, welche bei 150° schmolzen, mit concentrirter $\text{H}_2 \text{SO}_4$ sich roth bis rosenroth färbten, welche Färbung nach Zutropfen von Wasser in violette überging und sich zuletzt gänzlich verlor. Die Verbrennung gab 73.34 pCt. C und 5.32 pCt. H. Die Formel $\text{C}_{14} \text{H}_{12} \text{O}_3$ verlangt 73.68 pCt. C und 5.21 pCt. H. —

Aus Obenerwähntem erhellt, dass das synthetisch dargestellte Keton $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{ --- CH}_2 \text{ --- CO --- C}_5 \text{H}_5$ wirklich Desoxybenzoin ist, und glaube ich vollkommen berechtigt zu sein, die von mir früher aufge-

stellten Formeln für Benzoingruppen von neuem geltend zu machen, und zwar:

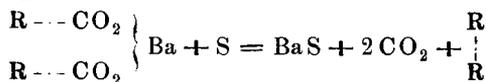


Lemberg, 15. Mai 1875.

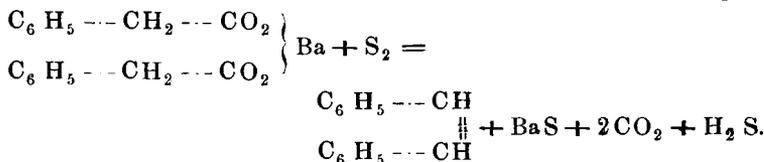
222. Br. Radziszewski: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Dibenzyl.

(Eingegangen am 3. Juni.)

Ich habe vor Kurzem (diese Berichte VII, 140) Gelegenheit gehabt, nachzuweisen, dass Schwefel auf Barytsalze der aromatischen Säuren auf folgende Weise wirkt:



Behandelt man jedoch auf diese Weise phenyllessigsäures Barium, so erhält man kein Dibenzyl, sondern Stilben nach der Gleichung:



Es war daraus zu schliessen, dass Dibenzyl, das sich bei dieser Reaction bilden sollte, unter Einwirkung von Schwefel Stilben liefert. Um diese Voraussetzung experimentell zu bestätigen, wurden 30 Grm. reines Dibenzyl mit 15 Grm. Schwefel einer Destillation unterworfen. Es entwickelten sich Ströme von Schwefelwasserstoff, und das erhaltene Destillat wurde sofort fest. Es wurde dann durch mehrmaliges Krystallisiren aus Alkohol und endlich aus Aether gereinigt. Man erhielt auf diese Weise klinorhombische Krystalle, die bei 120° schmol-