

Lösung von Rohrzucker schon bei gewöhnlicher Temperatur nach 10 - 15 Minuten die Inversion desselben zu bewerkstelligen.

Gekochte Stärke wird durch dieselbe bei keiner Temperatur irgend wie verändert, ebenso erleidet Dextrin unter keinen Umständen irgend eine Umsetzung.¹⁾ Die Substanz giebt zwar deutlich die Millon'sche Reaction der Eiweissstoffe nicht aber die jüngst von A. Adamkiewicz²⁾ für letztere, die Peptone und selbst einige ungeformte Fermente gefundene Reaction der eisessigsäuren Lösung mit concentrirter Schwefelsäure. Ausserdem ergaben schon die vorläufigen Resultate der Elementaranalyse des reinsten Präparates (soweit ich selbe mit der geringen, mir zu gebote stehenden Substanzenmenge bis jetzt ausführen konnte, dass diese Substanz durchaus nicht als ein Eiweisskörper anzusehen ist.

C.		H.	N.	
a)	40.48 pCt.	a)	6.88 pCt.	nach Dumas 9.47 pCt.
b)	40.53 -	b)	6.38 -	nach Will-Varrentrapp 9.36 -

Ich möchte mir erlauben, nur der späteren kürzeren Bezeichnung halber für dieses Ferment die Benennung Invertin vorzuschlagen, und bezweckte durch diese vorläufige Mittheilung (veranlasst durch einen raschen Wechsel meines Aufenthaltes) hauptsächlich, mir weitere Untersuchungen über die mineralischen Bestandtheile, die sonstigen Eigenschaften dieses Fermentes, sowie Spaltungen durch gewisse Agenten und seine Beziehungen zum Gährungsakt selbst vorzubehalten.

Chemisch-technologisches Laboratorium der technischen Hochschule in Brünn.

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

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 12. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

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

In unserer ersten Mittheilung³⁾ haben wir verschiedene Versuche erwähnt, welche die Darstellung dieser Alkohole betreffen und aus denen wir den Schluss gezogen haben, dass zur Zeit nur zwei derartige Verbindungen: Hydro- und Isohydrobenzoïn bekannt sind. Als Fortsetzung dieser Versuche haben wir jetzt die Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzil und die von oxalsaurem Silber auf Stilben-

¹⁾ Ob Milchzucker eine Veränderung erfährt, konnte ich noch nicht mit Gewissheit constatiren.

²⁾ Diese Berichte VIII, S. 161.

³⁾ Diese Berichte VII, 1708.

bromid untersucht. Die erstere Reaction wurde bei Gegenwart von Wasser vorgenommen; sie ergab, wie nicht anders erwartet werden konnte, nur Bildung von Hydrobenzoïn; Isohydrobenzoïn war nicht nachweisbar¹⁾). Die zweite Reaction ist bereits von Limpricht und Schwannert studirt worden; sie schien uns einer Wiederholung werth, weil die genannten Chemiker nur Hydrobenzoïn und zwar, wie ihre Angaben beweisen, in reinem Zustande erhalten haben. Das oxalsaure Silber würde demnach in seiner Wirkung von dem essigsauen und benzoësauren Silber abweichen und sich mehr dem essigsauen Kali an die Seite stellen, in welchem Falle man aber die Bildung einer entsprechenden Quantität von Stilben erwarten durfte.

Wir haben die Einwirkung von oxalsaurem Silber auf Stilbenbromid bei Gegenwart von Xylol vor sich gehen lassen, die entstandenen braunen, harzigen Produkte aber nicht direct verseift, sondern einer sorgfältigen, fractionirten Fällung (Versetzen der ätherischen Lösung mit Alkohol) unterworfen; wir erhielten so eine Anzahl von Fällungen, welche braune, harzige Körper darstellten und alle bromhaltig waren; beim Verseifen mit alkoholischem Ammoniak und mit alkoholischem Kali lieferten sie reichliche Mengen von Hydrobenzoïn, aber kein Isohydrobenzoïn. Die von diesen Fällungen abfiltrirte Flüssigkeit enthielt neben öligen, ebenfalls nur Hydrobenzoïn liefernde Verbindungen, eine grössere Menge von Stilben und ausserdem einen bromhaltigen Körper, welcher in Aether leicht löslich war und aus heissem Alkohol in gelblichen Krystallkrusten erhalten werden konnte. Derselbe war nicht in einen reinen Zustand zu bringen; beim Verseifen lieferte er viel Hydrobenzoïn und wenig Isohydrobenzoïn.

Die Menge des letzteren ist sehr gering und kommt gar nicht in Betracht, so dass in der That das oxalsaure Silber ähnlich dem essigsauen Kali neben einem Alkohol nur Stilben bildet, wodurch natürlich von Neuem die Frage angeregt wird: „Ist das Stilbenbromid ein einheitlicher Körper oder nicht, und wenn dieses letztere der Fall, leitet es sich dann von einem oder von zwei in ihrer Structur verschiedenen Stilbenen ab?“

Dass die Existenz von zwei Stilbenen nicht wahrscheinlich ist, haben wir schon früher hervorgehoben, und auch unsere neueren Versuche führen zu demselben Resultat. Das auf obige Weise neben Hydrobenzoïn gewonnene Stilben giebt ein Bromid, welches mit benzoësaurem Silber sowohl Iso- wie Hydrobenzoïnverbindungen lie-

¹⁾ Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoïn und auf Benzil entsteht in sehr geringer Menge ein in feinen, langen Nadeln krystallisirender Körper, welcher im Aeussern dem Isohydrobenzoïn gleicht, aber bedeutend niedriger schmilzt; wahrscheinlich ist derselbe identisch mit Toluylenhydrat.

fert; dasselbe verhält sich also genau so, wie das ursprüngliche Stilben, oder wie das durch essigsaures Kali regenerirte.

Bei weitem weniger sicher ist unser Standpunkt in Betreff der zweiten Frage: „Ob sich von einem einzigen Stilben zwei Bromide ableiten können?“

Bei der jetzigen Auffassung dieses Kohlenwasserstoffes kann dieselbe, streng genommen, gar nicht gestellt werden. Geschieht dieses dennoch, so dürfte ihre Beantwortung bei den schlecht charakterisirten Bromverbindungen des Stilbens nur schwierig durchzuführen sein, weshalb wir das Studium der entsprechenden Chlorverbindungen in Angriff genommen haben. Obgleich dasselbe noch keineswegs abgeschlossen ist, so glauben wir doch schon jetzt mittheilen zu sollen, dass bei der Einwirkung von Chlor auf in Chloroform gelöstes Stilben in reichlicher Menge zwei Chloride: $C_{14}H_{12}Cl_2$ entstehen, welche beide das Chlor in den Seitenketten enthalten. Das eine ist das schon länger bekannte, bei 190° schmelzende; beim Behandeln mit Silberacetat lieferte es nur Isohydrobenzoïnacetat. Das zweite schmilzt bei $92-93^{\circ}$ und reagirt ebenfalls leicht mit Silberacetat. Dieses Resultat würde obige Frage bejahen, es wird aber einigermaassen dadurch getrübt, dass bei Anwendung einer Schwefelkohlenstofflösung das zweite Chlorid nicht zu entstehen scheint; dafür tritt ein anderes, bei $69-70^{\circ}$ schmelzendes auf, welches das Chlor gleichfalls mit Leichtigkeit austauscht. Hoffentlich werden wir in kurzer Zeit über diese Chloride eingehender berichten können.

Merkwürdigerweise zeigt das durch oxalsaures Silber aus Stilbenbromid regenerirte Stilben in seinen äusseren Formen Abweichungen von dem gewöhnlichen; es besitzt eine ausgezeichnete Fluorescenz, welche auch nach dem Destilliren und wiederholten Umkrystallisiren bleibt; aus heissem Alkohol krystallisirt es in langen Spiessen, aus Aether in grösseren Krystallen, welche den Stilbenkrystallen nicht ähnlich sehen und sich durch glänzende, stark gekrümmte Flächen auszeichnen¹⁾.

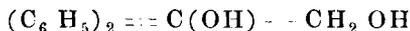
Verhalten von Hydro- und Isohydrobenzoïn bei der Oxydation. Structurformeln derselben.

Die Bildungsweisen der beiden isomeren Alkohole genügen natürlich nicht, um ihre Constitution festzustellen, namentlich ist die gleichzeitige Bildung beider aus dem Stilbenbromid wenig geeignet, einen sicheren Anhaltspunkt zu gewähren. Am nächsten liegen wohl die Formeln $C_6H_5 \text{---} CH.OH \text{---} CH.OH \text{---} C_6H_5$ und

$$C_6H_5 \text{---} CH.OH \text{---} C_6H_4.CH_2OH,$$

¹⁾ Diese Beobachtung hat mich veranlasst, die hier in Frage kommenden Körper in messbaren Krystallen herzustellen, deren krystallographische und optische Untersuchung Hr. Bodewig in Strassburg übernommen hat. Die Messungen sollen auf möglichst viele Körper der Reihe ausgedehnt werden. Th. Z.

welche sich leicht ergeben, wenn die Bildung der Alkohole aus Bittermandelöl ins Auge gefasst wird¹⁾); man würde dann die erstere dem Hydrobenzoïn, der Beziehungen zu Benzoïn und Benzil wegen, geben müssen, während die zweite dem Isohydrobenzoïn zukommen würde; legt man dagegen das Stilben zu Grunde, so gelangt man in glatter Weise nur zu der ersten Formel, welche für beide Alkohole gleichberechtigt ist, während eine dritte nur durch Atomverschiebungen erklärbare Formel



vorläufig wenig annehmbar erscheinen dürfte.

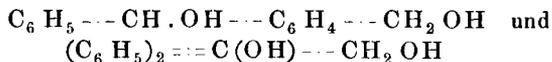
Bis zu einem gewissen Grade musste ein Oxydationsversuch mit Chromsäuremischung über den Werth dieser Formeln entscheiden. Eine Verbindung $C_6 H_5 --- CH.OH --- CH.OH --- C_6 H_5$ konnte als Endprodukt der Oxydation nur Benzoësäure und als Zwischenprodukt vielleicht Bittermandelöl oder einen Körper $C_6 H_5 --- CO --- CO --- C_6 H_5$ (Benzil?) liefern. Alkohole von der Formel:



mussten in eine Benzoylbenzoësäure übergehen, während ein Körper, wie ihn die dritte Formel darstellt, zu Benzophenon und Kohlensäure zerfallen musste.

Der Versuch hat nun ergeben, dass beide Alkohole sich völlig gleich verhalten; beide liefern bei der Oxydation als Endprodukt Benzoësäure, als Zwischenprodukt Bittermandelöl. Die Umwandlung in letzteres muss quantitativ verlaufen, denn ohne grosse Vorsicht erhielten wir 70—80 pCt. der theoretischen Ausbeute; es werden also gleichsam die beiden Atome H, welche mit 2 Molekülen Bittermandelöl zu 1 Molekül der Alkohole zusammentreten, wieder fortgenommen und jene beiden Moleküle regenerirt.

Selbstverständlich sind nach diesen Erfahrungen die Formeln



nicht mehr zulässig; es bleibt nur die Formel



die sich auch ohne Weiteres aus der jetzt gültigen Formel des Stilbenbromids ergibt. Diese Formel lässt aber keine Isomerie im gewöhnlichen Sinne zu; man ist gezwungen, an sogen. physikalische oder geometrische Isomerie zu denken und zwischen Hydro- und Isohydrobenzoïn ähnliche Verhältnisse anzunehmen, wie sie augenblicklich zwischen den beiden Aethylidenmilchsäuren angenommen werden. Obgleich wir ausser der Oxydation zu Bittermandelöl auch andere

¹⁾ Fittig, Ann. Chem. Pharm. 168, 80.

Beobachtungen¹⁾ gemacht haben, welche eine derartige Erklärung der Isomerie zulassen, so können wir uns doch nicht entschliessen, dieselbe schon jetzt als definitiv gelten zu lassen; wir sind vielmehr der Ansicht, dass man mit der Anwendung des an und für sich klaren und leicht verständlichen Begriffes der physikalischen Isomerie nicht all zu voreilig sein darf, da gewiss Fälle vorkommen können, wo eine derartige Erklärung scheinbar befriedigt, und so ein eingehendes und unbefangenes Studium der Isomerieverhältnisse verhindert, welches zu neuen und interessanten Beobachtungen hätte führen können.

Wir halten es deshalb für angezeigt, noch andere weniger nahe liegende Formeln mit in den Kreis der Betrachtungen und Experimente zu ziehen. Da die Kohlenstoffkette $C_6 \text{---} C \text{---} C \text{---} C_6$ als gegeben angesehen werden muss, so bleibt nur noch die Formel:



für einen der beiden Alkohole (für Isohydrobenzoin?) übrig. Mit dieser Formel steht das Verhalten bei der Oxydation, sowie der Uebergang in dasselbe Bromid, Chlorid und in Tolan nicht im Widerspruch und auch die Bildungsweise beider Alkohole aus Bittermandelöl und aus Stilben lässt sich mit ihr in Einklang bringen. Vom Bittermandelöl ausgehend gelangt man zum Ziele, wenn man annimmt, dass zunächst die Verbindungen $C_6 H_5 CH_2 OH$ und $C_6 H_5 CH(OH)_2$ also Benzylalkohol — Benzylidenglycol oder Bittermandelölhydrat — entstehen, aus welchen dann durch einfachen Wasseraustritt, der hier verschieden verlaufen kann, die beiden Alkohole sich bilden.

Beim Stilben muss, wenn von einer Atomverschiebung während der Bildung der Alkohole abgesehen wird, die Annahme gemacht werden, dass 2 Stilbenbromide existiren; ein Umstand, auf dessen Möglichkeit wir schon oben hingewiesen haben. Die Bildung dieser beiden Bromide kann dadurch erfolgen, dass zuerst Addition von Brom stattfindet, wodurch $C_6 H_5 \text{---} CHBr \text{---} CHBr \text{---} C_6 H_5$ entsteht, dieses kann HBr verlieren und in umgekehrter Weise sofort wieder addiren und so die Bildung von $C_6 H_5 \text{---} CH_2 \text{---} CBr_2 \text{---} C_6 H_5$ veranlassen. Man kann aber auch die Hypothese machen, dass im festen Stilben, veranlasst durch Atombewegungen, neben den Molekülen $C_6 H_5 \text{---} CH \text{---} CH \text{---} C_6 H_5$ in variabler Menge andere Moleküle $C_6 H_5 \text{---} CH_2 \text{---} \ddot{C} \text{---} C_6 H_5$ vorkommen, ohne dass dadurch

¹⁾ Einen Uebergang des einen Alkohols in den andern durch Erhitzen für sich oder in Lösungsmitteln haben wir bis jetzt nicht beobachten können; wir haben aber beim Erhitzen von Isohydrobenzoin mit Benzoesäureanhydrid beträchtliche Mengen von Hydrobibenzoat erhalten, dessen Bildung durch ein Zwischenprodukt $C_6 H_5 \text{---} CH \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} O$, entsprechend dem Lactid veranlasst sein könnte. Auch der Uebergang beider Alkohole in dasselbe Bromid und Chlorid, sowie in Tolan kann als Beweis für physikalische Isomerie verwertet werden.

eine Aenderung der Eigenschaften bedingt wird. Durch Addition von Brom müssen dann natürlich die erwähnten beiden Bromide entstehen und in dem gewöhnlichen Stilbenbromid enthalten sein. Wir geben diese Hypothesen natürlich mit grossem Vorbehalt; wir müssen, ehe wir weiter nach dieser Richtung vorgehen können, das Resultat unserer Versuche mit den Stilbenchloriden abwarten, die für die hier in Betracht kommenden Fragen von Wichtigkeit sein dürften.

Das Verhalten der beiden Alkohole gegen Salpetersäure scheint uns ebenfalls zur Entscheidung ihrer Structur von Bedeutung zu sein; das Hydrobenzoïn geht durch Salpetersäure bekanntlich glatt in Benzoïn und Benzil über. Das Isohydrobenzoïn liefert unter denselben Bedingungen nach Fittig und A m m a n n harzige Produkte; der harzige Zustand derselben ist aber vorübergehender Natur, man kann ohne grosse Schwierigkeit zwei gut krystallisirende Körper erhalten mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind ¹⁾. Entsprechen dieselben in Zusammensetzung und Verhalten dem Benzoïn und Benzil, so dürfte darin ein schwer wiegendes Argument für die physikalische Isomerie der Alkohole liegen.

237. Th. Zöller und E. A. Grete: Ueber xanthogensaures Kalium als Mittel gegen Phylloxera.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Dumas hat jüngsthin der Pariser Akademie die Mittheilung gemacht, dass das Kaliumsulfocarbonat dem Boden einverleibt Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff entwickelt. Nach allen früheren Versuchen ist aber der Schwefelkohlenstoff das einzig wirksame Mittel gegen die Phylloxera. Die in den französischen Versuchen beobachtete grosse Wirksamkeit des Kaliumsulfocarbonates, gegenüber dem fertigen Schwefelkohlenstoff ist natürlich und auf die leichte Verbreitbarkeit dieses so löslichen Salzes im Boden zurückzuführen, da hierdurch um alle Bodentheilchen eine Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff sich lagert.

Dem gleichzeitig auftretenden Schwefelwasserstoff misst Dumas keine schädliche Wirkung für die Weinstöcke bei, obgleich zahlreiche Versuche ergaben, dass dieses Gas häufig genug geradezu tödlich auf die Pflanzenwurzeln wirkt. Wahrscheinlich liegt der Grund, wesshalb Dumas eine schädliche Beeinflussung nicht beobachtete darin, dass

¹⁾ Fittig hat später nach brieflichen Mittheilungen das Krystallisiren der harzigen Produkte ebenfalls beobachtet.