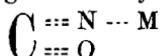


3) Dass also zur Zeit meine experimentellen Versuche, denen zufolge dem von mir dargestellten cyansaurem Salze die Formel



zukommt, unangefochten dastehen.

### 387. Eduard Lippmann und Josef Hawliczek: Ueber das künstliche Bittermandelöl.

(Aus den Sitzungsberichten d. k. k. Akademie der Wissenschaften.)

Vorgelegt 6. Juli.

Eingegangen am 2. October; verl. in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.

Dass siedendes Toluol durch Chlorgas in Chlorbenzyl verwandelt wird hat Cannizaro zuerst gezeigt. Auch ist es ihm bereits gelungen, das letztere Derivat auf Umwegen in Bittermandelöl zu verwandeln. Später haben Laut und Grimaux<sup>1)</sup> gezeigt, dass Benzylchlorid mit verdünnter Salpetersäure oder mit Bleinitrat direkt in Benzoesäurealdehyd übergeht.

Andererseits wurde von Limpricht<sup>2)</sup> und ferner von Beilstein und Kublberg<sup>3)</sup> durch sehr ausführliche Untersuchungen dargethan, dass die Substitution in der Seitenkette des Toluols durch Chlor von der Temperatur der Flüssigkeit jene im Benzolkern von der Anwesenheit von Jod abhängig erscheint. Ferner wurde von denselben bewiesen, dass das zweifach gechlorte Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$  mit dem Bittermandelölchlorid identisch sei. Die von Kekulé aufgestellte Theorie aromatischer Verbindungen macht die Existenz eines Benzaldehydes wie einer Benzoesäure sehr wahrscheinlich, da man vorderhand durch die bekannten Thatsachen gestützt, die Gleichwertigkeit der 6 Wasserstoffatome des Benzols anzunehmen berechtigt ist.

Trotz dieser theoretischen Voraussicht schien uns eine ausführliche Untersuchung des aus Toluol dargestellten Bittermandelöls als wünschenswerth und zwar um so mehr, als die Untersuchung von Laut und Grimaux nur mit wenig Material und nicht comparativ mit dem aus bittern Mandeln gewonnenen Oel ausgeführt wurde.

Wir bezogen das unserer Untersuchung zu Grunde liegende Material aus der Fabrik von Wilhelmi in Leipzig. Dasselbe war aus Toluol dargestellt worden. Das natürliche Oel, welches wir vergleichsweise untersuchten, war französischen Ursprungs.

Das künstlich erzeugte Bittermandelöl bildete eine farblose, blausäurefreie Flüssigkeit, welche bei der fractionirten Destillation zwischen

<sup>1)</sup> Bullet. d. l. soc. chim. 1867, 1 sem., pag. 105.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. und Pharm. 139, pag. 326.

<sup>3)</sup> Annal. d. Chem. und Pharm. 146, pag. 317.

178—79° C. destillierte. Trotzdem wurde es mit einer concentrirten Lösung von Natriumhydrosulfit geschüttelt, der Krystallbrei (es waren 500 Grm. Aldehyd in Angriff genommen worden) abgepresst, dann mit Aether gewaschen, schliesslich mit Soda zersetzt. Das abermals fractionirte Bittermandelöl ging vollständig zwischen 178—80° C. über.

Das natürliche blausäurehaltige Oel wurde zunächst mit Kalkmilch und Eisenvitriol gereinigt mit Wasserdämpfen destillirt und wie oben behandelt. Siedep. 178—80° C.

Das künstlich aus Toluol erzeugte Oel wurde oxydirt und zwar 1) direkt mittelst  $\text{NHO}_3$ , 2) nach der Ueberführung in Benzylidenchlorid wurde dieses mit Silbernitrat in Benzaldehyd und schliesslich in Benzoësäure umgesetzt, 3) endlich wurde dasselbe Chlorid mit  $\text{H}_2\text{O}$  im zugeschmolzenen Rohr auf 250° C erhitzt. Hierbei entsteht nach der Formel  $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O} + (\text{HCl})_2$  Bittermandelöl in theoretisch berechneter Menge, welches wieder zu Benzoësäure oxydirt wurde.

Die nach 1, 2, 3 entstandene Benzoësäure wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, zwischen Uhrgläsern sublimirt und zeigt dann stets den Schmelzpunkt von 121° C. wie die übrigen Eigenschaften der gewöhnlichen Benzoësäure.

Das aus beiden Oelen dargestellte Benzylidenchlorid zeigte bei Anwendung desselben Thermometers den Siedepunkt 202—4° C. bei 757.75 Mm. Druck.

Das aus Toluol bereitete Oel wurde mittelst  $\text{PCl}_5$  in  $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2$  übergeführt. Dieses ergab bei der Analyse folgende Zahlen: 0.5738 Substanz lieferten 1.0999  $\text{CO}_2$  und 0.1898  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.415 Substanz gaben 0.7433 Grm. Cl Ag.

	gefunden	berechnet
C	52.17	52.2
H	3.72	3.67
Cl	44.10	44.09.

Die Chlorbestimmungen wurden mittelst Glühen der Substanz mit Aetzkalk ausgeführt, während solche nach Carius selbst bei Anwesenheit von Chromsäure bei 200° C. gemachten Analysen stets zu wenig Chlor wie 39.8pCt., 39.1pCt. ergaben. Vielleicht bildet sich hierbei eine kleine Menge einer chlorhaltigen Nitroverbindung, die sich weiterer Oxydation entzieht. Dagegen lieferte die Chlorbestimmung mit alkoholischem Silbernitrat bei der Temperatur des Wasserbades befriedigende Zahlen:

0.415 Grm. Substanz lieferten 0.7423 AgCl.

	berechnet	gefunden
Cl	44.1	44.2

Benzylidenchlorid aus gewöhnlichem Oel dargestellt, verhielt sich hier vollkommen gleich.

Weitere Versuche zeigten, dass die von Wicke zuerst dargestellten Ather  $C_7H_6(C_2H_5O)_2$  wie  $C_7H_6(C_2H_3O_2)_2$  identisch sind, gleichviel ob man bei ihrer Darstellung vom künstlichem oder natürlichem Oele ausgeht.

Endlich konnte das künstliche Oel mit dem gewöhnlichen chemisch identisch aber physikalisch isomerisch sein. Zur Entscheidung dieser Frage wurde die Dichte des aus Toluol erhaltenen Oels bei  $0^\circ C.$  bestimmt und 1.067 gefunden. H. Kopp, der die Ausdehnung des Benzoëaldehyds zwischen  $0^\circ - 152^\circ C.$  bestimmt hat, hat die Dichte des aus Mandeln gewonnenen Oels bei  $0^\circ C. = 1.063$  gefunden. Hiermit erscheinen beide Verbindungen nicht bloss chemisch, sondern auch physikalisch identisch.

Wien, Laboratorium von Prof. Bauer.

### 388. Eduard Lippmann und Josef Hawliczek: Ueber das Nitrobenzöyl.

(Aus den Sitzungsberichten der k. k. Akademie der Wissenschaften.)  
Vorgelegt 6. Juli.

Eingegangen am 2. October; verl. in der Sitzung von Hr. E. Salkowski.

Bertagnini hat bereits vor längerer Zeit gefunden, dass das Bittermandelöl nitriert werden kann. Derselbe verwendet hierzu „entweder rauchende Salpetersäure oder ein Gemenge von 1 Vol. Salpeter- und 2 Vol. Schwefelsäure.“ Wir fanden die Einwirkung der rothen rauchenden Salpetersäure selbst von der Dichte 1.5 stets verschieden von jener des Säuregemenges. Im ersteren Falle bildet sich nur Benzoësäure, also kein Nitroprodukt, wenn man die Einwirkung auch unter verschiedenen Bedingungen vor sich gehen lässt.

Vollkommen abweichend hiervon wirkt hier ein Gemenge von Schwefel- und Salpetersäure. Beobachtet man die von Bertagnini angegebenen Vorschriften, so gelingt auf diesem Wege die Darstellung des Nitrobittermandelöls ohne Schwierigkeiten. Nachdem man das Volumen des Bittermandelöls genau bestimmt, lässt man langsam das 20fache Volumen des Säuregemenges hinzutropfen. Man erhält so einen von einer Flüssigkeit durchtränkten Krystallbrei. Bertagnini hat nur die Krystalle untersucht, während er die Constitution wie Zusammensetzung des schwer fassbaren Oeles vollkommen vernachlässigte. Die Krystalle erhält man durch Pressen, wie durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol leicht rein, während das Oel sich in der Mutterlauge ansammelt.

Man erhält so kleine, weisse, bei  $58^\circ C.$  schmelzende Nadeln. Der in den Lehrbüchern angeführte Schmelzpunkt von  $46^\circ C.$  gilt nur für