

aromatischen Ketone steht, unterdrücken wir heute noch und bemerken, nur, dass wir damit beschäftigt sind, diese interessante Synthese, die wohl so glatt und einfach wie keine andere im ganzen Gebiete der organischen Chemie verläuft, zu verallgemeinern und zu untersuchen, welchen Einfluss die dabei in Anwendung kommenden Reagentien auf den Verlauf derselben haben, Wir hoffen, dass uns dieses Gebiet noch einige Zeit überlassen bleibe.

Die Einwirkung des Chloracetylbenzols auf Amide hat Herr A. Götter zu untersuchen begonnen und bereits aus Harnstoff und Chloracetylbenzol einen prachtvoll krystallisirenden, stickstoffhaltigen Körper erhalten, der sich in gleicher Weise durch seine chemischen, wie seine physikalischen Eigenschaften auszeichnet. Interessant erscheint an dieser Reaction, dass das Chloracetylbenzol, welches sich im Allgemeinen wie ein Alkoholchlorid verhält, Harnstoff gegenüber ähnlich wirkt wie Säurechloride.

476. Th. Zincke: Mittheilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.

(Eingegangen am 30. November.)

I. Ueber Benzylisoxylol und Benzylisophtalsäure von A. Blatzbecker.

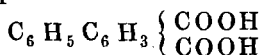
In diesen Berichten (1875 S. 319) habe ich als Ergänzung älterer Notizen eine kurze Mittheilung über eine Säure gemacht, welche ich durch Reduction der Benzoylisophtalsäure erhalten hatte, ohne ausführlicher auf die Darlegung meiner Resultate einzugehen, weil mir eine Wiederholung resp. Weiterführung der Versuche wünschenswerth erschien. Diese ist jetzt von Herrn Blatzbecker ausgeführt worden und stelle ich im Folgenden die gewonnenen Resultate zusammen.

Das zu diesen Versuchen dienende Benzylisoxylol war aus dem käuflichen Xylol durch Einwirkung von Benzylchlorid und feinvertheiltem Kupfer dargestellt worden, war also höchst wahrscheinlich ein Gemisch von Benzyliso- und paraxylol; es kochte nach wiederholtem Destilliren über metallischem Natrium bei 283° (Thermometerkugel im Dampf) und bildete eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit.¹⁾

¹⁾ Bei meinen ersten Versuchen über Benzylxylole konnte ich mich eines fast ganz reinen Isoxylols bedienen, das in einer französischen Fabrik aus rohem Xylol mit Hilfe der Sulfosäure dargestellt worden war. Das erhaltene Benzylisoxylol kochte bei 285° und wenn das Thermometer sich ganz im Dampf befand bei 295—296°. Mit diesem Kohlenwasserstoff sind die ersten Versuche ausgeführt worden und konnte deshalb jetzt, da die Eigenschaften der in Rede stehenden Säuren bekannt waren, ein gewöhnliches an Isoxylol reiches Xylol benutzt werden. Ich habe übrigens viel-

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs wurde mit dem bekannten Gemisch von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure ausgeführt; bei längerem Kochen mit dieser Mischung verwandelte sich der Kohlenwasserstoff in einen grauen harzigen Körper, welcher die entstandenen Säuren neben Chromoxyd und kleinen Mengen von Ketonen und unzersetztem Kohlenwasserstoff enthielt. Durch längeres Digeriren mit Natronlauge wird das Harz unter Abscheidung von grauem Chromoxyd zersetzt und aus der Natronflüssigkeit kann dann nach dem Abheben des Ketons die Säure gefällt werden. Man erhält sie hierbei stets in Gestalt eines sehr dickflüssigen Oeles oder zähen Harzes, dessen weitere Verarbeitung anfangs grosse Schwierigkeiten bereitet; durch Binden der Säuren an Baryt, Natron oder Ammoniak, Kochen mit Thierkohle, Eindampfen und Behandeln der Salze mit Alkohol oder anderen Lösungsmitteln kommt man in keiner Weise zum Ziel, man erhält entweder harzige Salze oder Lösungen, aus denen auf Zusatz von Salzsäure wieder das ursprüngliche Harz gefällt wird. Am besten gelingt die vorläufige Reinigung, wenn die harzigen Säuren einfach in wenig Toluol oder Chloroform gelöst werden und diese Lösung verschlossen sich selbst überlassen bleibt; es scheidet sich dann nach einiger Zeit ein weisses, körniges Pulver aus, welches jetzt in Chloroform oder Toluol fast ganz unlöslich ist und vorzugsweise die Benzoylisoptalsäure enthält. Nach dem Auswaschen mit Toluol wird kalt in Barytwasser gelöst, Kohlensäure eingeleitet, filtrirt und das Filtrat eingekocht; hierbei scheidet sich der Benzoylisoptalsäure Baryt, welcher in heissem Wasser viel schwerer löslich ist, als in kaltem, in schönen Nadeln aus und kann dann leicht durch mehrmaliges Lösen in kaltem Wasser und Erhitzen der Lösung, oder auch durch Ausfüllen mit Alkohol weiter gereinigt werden.

Die Benzoylisoptalsäure



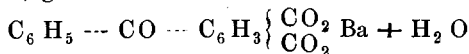
aus einer Lösung des Barytsalzes gefällt, bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, in kaltem und heissem Wasser, in Chloroform und Toluol ist sie schwer löslich, leicht löslich dagegen in Aether und in Alkohol. Aus einer mit etwas Wasser versetzten alkoholischen Lösung

fache Versuche anstellen lassen, um aus käuflichem Xylol wenigstens einen der beiden Componenten zu erhalten und zweifle auch nicht, dass dieses für das Isoxylol, wenn man ein daran sehr reiches Xylol unter Händen hat, gelingen wird. Die besten Resultate scheinen die Sulfosäuren zu geben; es ist allerdings nicht gelungen, aus den rohen Sulfosäuren ein einheitliches Salz zu gewinnen, aber die directe Zersetzung der rohen Säure hat doch ein an Isoxylol bedeutend reicheres Xylol geliefert, welches bei einer zweiten Behandlung sich noch verbesserte. Ich habe diese Versuche nicht fortsetzen lassen, da sich inzwischen Gundelach mit der Untersuchung von Isoxylol beschäftigt hat, welches er durch Behandeln des rohen Xylois mit verdünnter Salpetersäure rein erhalten haben will, nur die Untersuchung der wenig bekannten α Xylylsäure lasse ich noch fortsetzen.

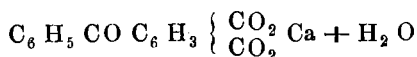
Th. Z.

krystallisirt sie in dicken Krusten, die aus einem Aggregate prismatischer Krystalle bestehen. Die Säure schmilzt bei 278—280° und sublimirt in höherer Temperatur fast ganz unzersetzt.

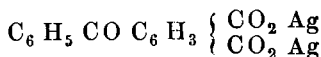
Das Kaliumsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in sehr schönen, anscheinend quadratischen Tafeln. Das Bariumsalz ist in kaltem Wasser leicht, in heissem schwer löslich; beim Versetzen der wässrigen Lösung mit dem gleichen Volum Alkohol scheidet es sich in schönen, glänzenden Nadeln aus, welche der Formel:



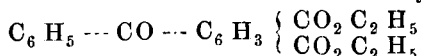
entsprechen. Das in der Siedhitze aus der wässrigen Lösung ausgeschiedene Salz scheint wasserfrei zu sein, nimmt aber beim Liegen an der Luft sehr rasch Wasser auf. Das Calciumsalz



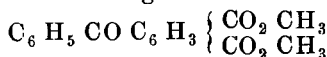
scheidet sich beim Erhitzen der wässrigen Lösung in kleinen Nadeln oder Blättchen aus; es ist löslicher wie das Bariumsalz. Das Silbersalz



bildet ein in Wasser unlösliches Pulver. Der Aethylaether

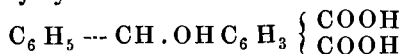


aus dem Silbersalz mit Jodaethyl bereitet, krystallisirt in langen, farblosen, bei 95° schmelzenden Nadeln, er ist in Aether und in Chloroform leicht löslich, etwas schwieriger in Alkohol. Der Methylaether

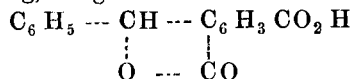


in analoger Weise bereitet, gleicht im Aeussern dem Aethylaether, ist aber weniger leicht löslich und schmilzt bei 117—118°.

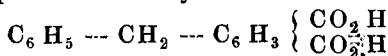
Gegen nascirenden Wasserstoff verhält sich die Benzoylisophtalsäure ähnlich wie die β Benzoylbenzoesäure, die Gruppe CO wird je nach der Art der Einwirkung in CH.OH oder in CH₂ umgewandelt. Zink und Salzsäure führen die erstere Umwandlung herbei, aber die entstehende Benzhydrylsäure



ist nicht existenzfähig, sie geht sofort in ihr inneres Anhydrid in

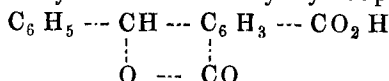


über, während Natriumamalgam die Reduction weiter führt und zur Bildung der entsprechenden Benzylsäure



Veranlassung giebt.

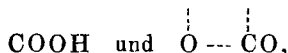
Das einbasische Anhydrid der Benzhydrylisophtalsäure



erhält man am einfachsten durch Erwärmen einer wässrig-alkoholischen Lösung der Benzoylsäure mit Zink- und Salzsäure; nach dem Verdampfen des Alkohols wird es abfiltrirt und zweckmässig durch Darstellung des Bariumsalses gereinigt, welches in heissem Wasser viel leichter löslich ist wie in kaltem.

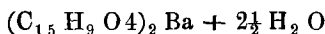
Das Anhydrid krystallisirt aus heissem, verdünnten Alkohol in schönen, feinen Nadeln, aus heissem, absoluten Alkohol, worin es leicht löslich ist, schiessen dickere Nadeln an; auch in Aether und Chloroform ist das Anhydrid löslich, indessen weniger leicht wie in Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 206—207°; in höherer Temperatur tritt Sublimation ein, doch scheinbar nicht ohne Zersetzung, da das Sublimat etwas niedriger schmilzt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Anhydrid ohne Färbung.

Der oben gegebenen Formel zufolge haben wir es hier mit einem Körper zu thun, welcher der Terebinsäure gleicht; er enthält wie diese die Gruppen

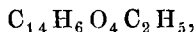


aber die letztere Gruppe ist hier nur unter besonderem Verhältniss fähig in die Carboxylgruppe überzugehen und Veranlassung zur Bildung zweibasischer Salze zu geben. Nur wenn das einbasische Anhydrid andauernd mit grossem Ueberschuss von ätzendem oder kohlen saurem Alkali behandelt wird, tritt Lösung der Anhydridbindung ein, die entsprechenden Salze sind aber sehr unbeständig, sie können nur in alkoholischer Lösung bestehen und zerfallen bei Gegenwart von Wasser in freies Alkali und das Salz der einbasischen Säure. In dieser Beziehung gleicht also die Benzhydrylisophtalsäure vollständig dem Reductionsprodukt der β Benzoylbenzoesäure.

Von Verbindungen, der einbasischen Säure entsprechend, sind dargestellt worden: Das Bariumsalz



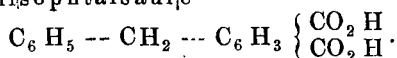
welches aus heissem Wasser in schönen, glänzenden Nadeln krystallisirt, und in verdünntem Alkohol schwer löslich ist; das wenig charakteristische Calciumsalz, in Wasser leicht löslich und daraus durch Alkohol in Form einer Gallerte fällbar, die bei längerem Stehen körnig wird; das Silbersalz $\text{C}_{15} \text{H}_9 \text{O}_4 \text{Ag}$, welches durch Fällung als ein weisses Pulver erhalten wird und der Aethylaether



welcher aus dem Silbersalz erhalten wurde; er krystallisirt in schönen, glänzenden Täfelchen oder grösseren, prismatischen Krystallen, welche

bei 114—115⁰ schmelzen; in heissem Alkohol, in Aether und Chloroform ist er leicht löslich.

Die Benzylisophtalsäure



kann aus der Benzoylsäure oder aus deren Reduktionsprodukt durch Einwirkung von Natriumamalgam erhalten werden; die Einwirkung muss 6—7 Tage andauern und zuletzt durch Erwärmen unterstützt werden. Die durch Salzsäure abgeschiedene Säure wird mit Hilfe des Bariumsalzes, welches dem Salz der Benzoylisophtalsäure gleicht, gereinigt.

Die Säure bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, in kaltem und heissem Wasser ist sie fast unlöslich; in Toluol und Chloroform schwer löslich, leicht löslich in Aether, Alkohol und Aceton. Aus heissem, verdünnten Alkohol scheidet sie sich in Flocken aus, die aus feinen Nadelchen bestehen und bei 242—243⁰ schmelzen. Das Bariumsalz $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ba}$ bildet ein weisses, schönes krystallinisches Pulver; es ist in heissem Wasser schwerer löslich wie in kaltem; durch Alkohol wird es aus der wässrigen Lösung gefällt. Das Calciumsalz $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ gleicht in seinem Verhalten und Aussehen völlig dem Bariumsalz. Das Silbersalz lässt sich durch Fällung als weisses Pulver erhalten. Der Aethylaether $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bildet ein dickes, farbloses Oel, welches auch nach monatelangem Stehen nicht fest geworden ist.

Bei der Oxydation des Benzylxylols entstehen, ganz im Gegensatz zu dem Verhalten des Benzyltoluols, in grosser Menge harzige Produkte, welche die Reinigung der Benzylisophtalsäure sehr erschweren. Diese Harze besitzen den Charakter einer Säure und scheinen im Wesentlichen ein Gemenge von Monocorbonsäuren in einem besonderen molekularen Zustand zu sein; die Analyse eines Siebersalzes stimmt für diese Auffassung und bei fortgesetzter Oxydation liefert das Harz weitere Mengen der Bicarbonsäure, aber der grösste Theil bleibt doch harzartig.

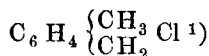
Neben der beschriebenen zweibasigen Säure findet sich unter dem Oxydationsprodukt noch eine zweite Bicarbonsäure, welche sich wahrscheinlich vom Paraxylol ableitet; wir haben diese Säure vorläufig nicht näher untersucht, da sie sich leichter und in grösserer Menge aus dem Benzyleymol wird darstellen lassen.

Die Benzoylisophtalsäure verhält sich gegen Reductionsmittel, wie aus den obigen Versuchen folgt, genau wie die β Benzoylbenzoesäure; beide Säuren nehmen zunächst 2H auf, erleiden aber dann unter H_2O Austritt einer Art von Condensation und man greift gewiss

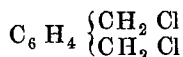
nicht fehl, wenn man annimmt, dass bei beiden Säuren die Veranlassung zu dieser Condensation ein und dieselbe ist. Die β Benzoylbenzoësäure wird der Orthoreihe zugezählt, d. h. man nimmt an, dass die Ketten C_6H_5CO und CO_2H an dem bekannten Benzolring 2 benachbarte Wasserstoffatome ersetzen und diese Stellung am Benzolring wird man wohl zunächst als Ursache der Condensation in Betracht zu ziehen haben. In der That haben Versuche von Hobrecker, Hübner, Ladenburg und Anderen ergeben, dass in Körpern der Orthoreihe durch Abspaltungen gewisser Gruppen innere Bindung eintreten kann und es erscheint sogar wahrscheinlich, dass alle Orthoverbindungen ein derartiges Verhalten zeigen werden. Immerhin schienen mir weitere Versuche nothwendig, ehe eine derartige allgemeine Reaction angenommen werden konnte und ich habe daher im Anschluss an die hier besprochenen Versuche einige Untersuchungen begonnen, die ich allerdings jetzt nicht soweit ausdehnen kann, wie anfangs beabsichtigt wurde, da Ladenburg (diese Ber. IX, 1524) mit ganz ähnlichen Versuchen beschäftigt ist.

II. Ueber Para-Xylendicarbonensäure (p-Xylensäure) von L. Klippert.

Gelegentlich der Darstellung grösserer Mengen von Xylolmonochlorid



aus künstlichem Xylol erhielt ich als Nebenprodukt eine nicht unerhebliche Menge des zuerst von Lauth und Grimaux²⁾ beschriebenen, der Parareihe angehörenden Dichlorids



(Schmelzp. 100^0). Grimaux hat dieses Chlorid später³⁾ in den zugehörigen zweiwerthigen Alkohol übergeführt und einige Derivate desselben kennen gelehrt, welche er nicht ganz passend als Tollylenderivate bezeichnet. Weitere Umwandlungsprodukte sind aus dem Chlorid nicht dargestellt worden, wie denn überhaupt unsere Kenntniss der Xylolderivate mit substituirtten Seitenketten noch sehr lücken-

¹⁾ Das Xylolmonochlorid sollte zur Darstellung der Meta-Benzoylbenzoësäure benutzt werden; durch Einwirkung von Benzol und Zink hoffte man daraus den Kohlenwasserstoff $C_6H_5-CH_2-C_6H_4CH_3$ (ein Gemenge von Para- und Meta-Benzyltoluol) zu gewinnen, aus dem dann leicht die genannte Säure zu erhalten gewesen wäre. Der Versuch hat den Erwartungen nicht entsprochen, das Chlorid reagirt unter HCl entwicklung zwar lebhaft mit Benzol und Zink, aber das Benzol bleibt fast ganz unangegriffen, die Reaction vollzieht sich zwischen den Molek. des Chlorids und führt in Folge dessen zu dicken, harzigen Kohlenwasserstoffen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 115.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 338.

haft ist. Ich habe jetzt, da mir genügend Material zur Verfügung stand, einige dieser Lücken auszufüllen versucht und aus dem Chlorid das zugehörige Cyanid, die Dicarbonsäure, das Amid und Sulfamid dargestellt, welche ich sämmtlich als p-Xylenderivate bezeichnen will.

Das p-Xylendicyanid



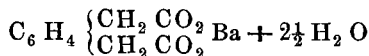
entsteht leicht beim Kochen des Chlorids mit Cyankalium und Alkohol. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in heissem löst es sich etwas und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen, verfilzten Nadeln; in heissem Alkohol, in Aether, in Chloroform ist es leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in schön glänzenden Nadeln oder Blättchen; bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels werden auch grössere, leidlich gut ausgebildete Krystalle erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 98° ¹⁾. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure wird das Cyanid leicht in die Dicarbonsäure übergeführt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht zunächst das Amid der Säure; Schwefelwasserstoff addirt sich in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit dem Cyanid und verwandelt dasselbe in das Sulfamid.

p-Xylendicarbonsäure oder p-Xylensäure

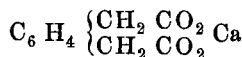


ist in kaltem Wasser, in Chloroform, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in langen, flachen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 244° schmelzen und ohne Zersetzung sublimirt werden können.

Das Kalium- und Ammoniumsals sind in Wasser leicht löslich; das Bariumsals



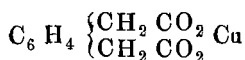
krystallisirt in schönen, durchsichtigen Nadeln, in Wasser ist es leicht löslich, in Alkohol, selbst in verdünntem schwer löslich. Das Calciumsals



ist in kaltem und in heissem Wasser ziemlich gleich löslich, beim Eindampfen der wässrigen Lösung scheidet es sich in dünnen Blättchen aus, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, durch Alkohol wird es aus der wässrigen Lösung in Form kleiner, feiner Nadelchen mit 3 Mol. Krystallwasser gefällt.

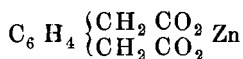
¹⁾ In Fittig's Grundriss wird der Schmelzpunkt zu $88\text{---}90^{\circ}$ angegeben.

Das Kupfersalz



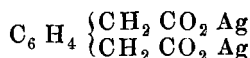
bildet ein schön grünes, aus feinen Kryställchen bestehendes Pulver, in Wasser ist es fast unlöslich.

Das Zinksalz



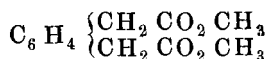
ist amorph, in Wasser und Alkohol fast unlöslich.

Das Silbersalz



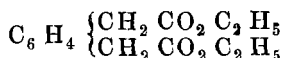
bildet ein weisses krystallinisches Pulver.

Der Methyläther



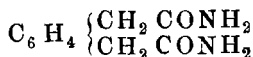
krystallisirt in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 56.5—57° schmelzen, in Alkohol und Aether ist er leicht löslich.

Der Aethyläther



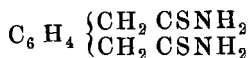
gleich im Aeussern vollständig dem Methyläther und schmilzt nahezu bei derselben Temperatur, bei 57.5—58°. Das Chlorid bildet ein nicht unzersetzt flüchtiges Oel.

p-Xylensäureamid



scheidet sich beim Kochen des Cyanids mit alkoholischem Kali als weisses krystallinisches Pulver aus; es ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und lässt sich am besten durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser reinigen. Es bildet kleine weisse, glänzende Blättchen oder Nadeln und schmilzt erst über 290°. Benzoylchlorid und Acetylchlorid reagiren beide bei höherer Temperatur auf das Amid; ersteres wirkt unter Bildung von Benzoesäure nur wasserentziehend und regenerirt Cyanid, während das Acetylchlorid eine Acetylverbindung zu erzeugen scheint, deren Reinigung jedoch nicht völlig gelang.

p-Xylensäuresulfamid



bildet sich, wenn eine mit H₂S gesättigte alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Cyanids längere Zeit steht oder einige Stunden in verschlossenen Gefässen auf 100° erhitzt wird. Das Sulfamid scheidet sich dann in gelben, harten Krystallkrusten aus; es kann durch Umkrystallisiren aus heisser Essigsäure gereinigt werden und bildet dann kleine,

harte, gelbliche Krystalle; in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 205—206°, doch tritt gleichzeitig unter Aufschäumen und Entwicklung von H_2S Zersetzung ein. Mit alkoholischem Kali erwärmt, geht es rasch in Lösung; es entwickelt sich NH_3 und die Flüssigkeit enthält Schwefelkalium und das Kaliumsalz der p-Xylensäure. Neben dem Sulfamid bildet sich bei der obigen Reaction auch bei ungehindertem Luftzutritt kein weiteres Produkt, dasselbe geht, da es sich sofort ausscheidet durch Oxydation nicht in ein Amimid über, wie dieses Bernthsen¹⁾ vor Kurzem beim Phenylacetsulfamid beobachtet hat.

III. Ueber die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Hydro- und Isohydrobenzoïn. — Ueber Pinakone und Pinakoline von Th. Zincke.

Die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf die Alkohole der Stilbenreihe ist zuerst von Limpricht und Schwanert²⁾ studirt worden; ausser öligen, nicht genauer untersuchten Körpern erhielten sie bei dieser Reaction zwei gut krystallisirende Verbindungen, welche nach der Formel: $C_{14}H_{12}O$ zusammengesetzt waren; der Stilbenalkohol lieferte bei 125° schmelzende Nadeln, der Toluylenalkohol ähnliche Krystalle von 95° Schmelzpunkt und der Isotoluylenalkohol gab als Hauptprodukt ein Oel, dessen Zusammensetzung nahezu der Formel $C_{14}H_{12}O$ entsprach, neben wenigen bei 95° schmelzenden Krystallen.

Die später von Forst und mir³⁾ ausgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass nicht drei, sondern nur zwei Stilbenalkohole — Hydro- und Isohydrobenzoïn aus dem Bittermandelöl resp. dem Stilbenbromid darstellbar sind und die beiden von Limpricht und Schwanert erhaltenen Körper $C_{14}H_{12}O$ werden daher ohne Frage von diesen beiden Alkoholen abgeleitet werden müssen.

Mir schienen diese durch Wasserabspaltung entstandenen Körper von grosser Wichtigkeit für die Beurtheilung der Constitution der beiden Hydrobenzoïne zu sein und ich habe deshalb in Gemeinschaft mit Hrn. Breuer eine Untersuchung derselben vorgenommen. Unsere Versuche sind allerdings noch nicht abgeschlossen, doch haben dieselben bereits einige Resultate von allgemeinerem Interesse ergeben, welche namentlich für eine in neuerer Zeit mehrfach studirte Körperklasse, für die Pinakoline von Belang sein dürften.

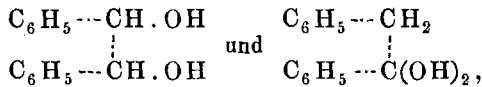
Aus dem Verhalten des Hydro- und Isohydrobenzoïns bei der Oxydation ergibt sich, dass in beiden Alkoholen die Kohlenstoff-

1) Diese Berichte VIII, 1319.

2) Ann. Ch. Ph. 160, 177.

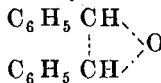
3) Ebendas, 182, 243.

gruppierung die gleiche ist, dass also die Isomerie, wenn man von jeder weiteren Speculation über Molekular- oder besonderer Atomisomerie absehen will, durch die Formeln:

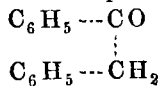


welche sich auch mit der Bildung der Alkohole in Einklang bringen lassen, ausgedrückt werden muss. Die erstere Formel würde aus verschiedenen Gründen dem Hydrobenzoïn und die zweite dann dem Isohydrobenzoïn zuerkannt werden müssen.

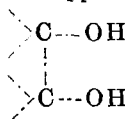
Es liegt nun die Vermuthung sehr nahe, dass in Körpern, wie sie durch jene Formeln ausgedrückt werden sollen, der Wasser- austritt in verschiedener Weise erfolgen wird; die erste Formel lässt zunächst an ein ätherartiges Anhydrid, an



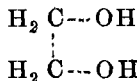
denken und die zweite an einen Körper



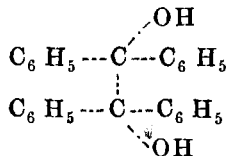
Aber bei diesen Betrachtungen darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass das Hydrobenzoïn, wenn es obiger Formel entspricht, einer besonderen Klasse von zweiwerthigen Alkoholen, den Pinakonen angehört, welche sich durch die Gruppe



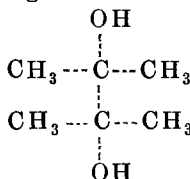
charakterisiren. Das Hydrobenzoïn ist allerdings kein gewöhnliches Pinakon (Keton-Pinakon), sondern ein Aldehyd-Pinakon; es enthält 2 Atom H neben 2 Kohlenwasserstoffresten, während die gewöhnlichen Pinakone 4 derartige Reste enthalten, es steht gewissermassen in der Mitte zwischen dem einfachsten Pinakon der Fettreihe, dem Aethylenalkohol



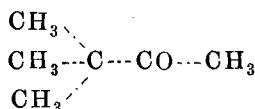
und dem Pinakon der aromatischen Reihe dem Benzpinakon



Bei den Pinakonen mit 4 Kohlenwasserstoffresten scheint der Wasseraustritt niemals in einfacher Weise zu erfolgen, d. h. er führt nicht zu den ätherartigen Anhydriden, sondern zu wahren Ketonen (Pinakolinen) und ist daher von einer sogenannten intramolekularen Umlagerung begleitet; das gewöhnliche Pinakon

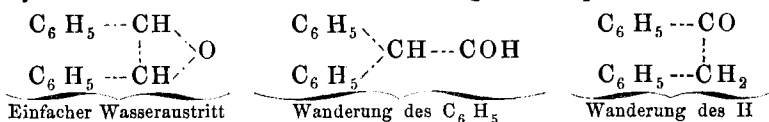


liefert z. B. ein Keton von der Formel:



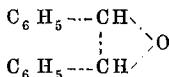
indem die eine Methylgruppe sich löst und an ein anderes Kohlenstoffatom tritt.

Eine ähnliche Reaction musste neben oder anstatt der einfachen Anhydridbildung auch bei dem Hydrobenzoïn erwartet werden und dieses um so mehr als bereits in der Bildung der Benzilsäure aus Benzil eine derartige Umlagerung vorliegt, nur erscheint hier die Sache im Vergleich zu dem gewöhnlichen Pinakon insofern complicirter, als zwei verschiedene Seitenketten (2 H und 2 C₆ H₅) vorhanden sind, so dass nicht ein sondern zwei Pinakoline sich bilden können, je nachdem 1 Atom H oder 1 C₆ H₅ die Wanderung antritt. Aus dem Hydrobenzoïn konnte demnach die Bildung der Körper



erwartet werden, während das Isohydrobenzoïn als ein Aethylidenalkohol aller Wahrscheinlichkeit nach nur zur Bildung eines der dritten Formel entsprechenden Körpers Veranlassung geben konnte. Diese dritte Formel erkennen wir jetzt auf Grund verschiedener Versuche¹⁾

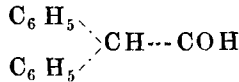
¹⁾ Ich habe früher (d. Berichte IV, 836) für das Desoxybenzoïn die Formel:



angenommen, halte aber jetzt die von Radziszewski gegebene (ebendas. VIII, 756) für die richtige. Diese Formel: C₆ H₅---CH₂---CO---C₆ H₅ stimmt mit eigenen, schon vor längerer Zeit mit Hrn. Forst ausgeführten Versuchen völlig überein; wir haben durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Benzol und Phenyllessigsäure einen Körper erhalten, welcher sich als völlig identisch mit der von Radziszewski dargestellten und uns freundlichst zur Vergleichung über-

dem Desoxybenzoïn zu, welches demnach ebenfalls als ein Pinakolin des Hydrobenzoïns erscheint, eine Auffassung, welche schon früher von Fittig geäußert worden ist.

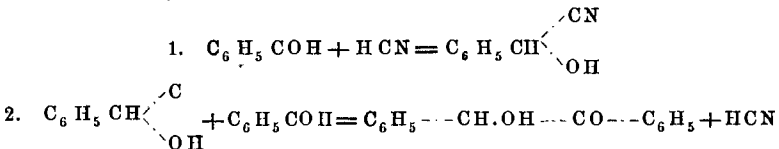
Unsere bezüglichen Versuche haben nun ergeben, dass beide Hydrobenzoïne mit grosser Leichtigkeit Wasser abspalten und in Pinakoline übergeben; aus jedem der zweiwerthigen Alkohole entstehen bei dieser Reaction 2 verschiedene Körper, ein flüssiger, mit Wasserdämpfen flüchtiger und ein nicht flüchtiger, schön krystallisirender. Die aus den beiden Alkoholen erhaltenen flüssigen Verbindungen sind, soweit es sich bis jetzt beurtheilen lässt, völlig identisch; beide stellen farblose, dickflüssige, beim Stehen an der Luft gelblich werdende Orte dar, welche sich bei der Oxydation mit Chromsäuremischung glatt und ohne Nebenreaction in CO_2 und Benzophenon spalten. Die flüssige, aus beiden Alkoholen entstehende Verbindung muss demnach der Formel:



entsprechen, sie ist der Aldehyd der Diphenylessigsäure und diese Säure wird sich daraus bei gelinder Oxydation erhalten lassen¹⁾.

sandten Verbindung herausstellte. Die Reaction verläuft hier nach der Gleichung: $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COOH} + \text{C}_6 \text{H}_6 = \text{C}_6 \text{H}_5 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CO} \cdots \text{C}_6 \text{H}_5 + \text{H}_2 \text{O}$; die Ausbeute ist aber keine reichliche und wir haben deshalb eine Publication unterlassen, um die richtigen Bedingungen zu finden und die Reaction überhaupt weite auszudehnen.

Mit dem Desoxybenzoïn steht das Benzoïn in innigem Zusammenhang und auch für diesen Körper halte ich die von Radziszewski angenommene, übrigens zuerst von Grimaux (d. Ber. II, 280) aufgestellte Formel für die richtige. Sie steht vor allen Dingen, worauf bis jetzt noch nicht aufmerksam gemacht worden ist mit der Bildung des Benzoïns aus Bittermandelöl in völliger Uebereinstimmung; sie folgt gewissermassen aus dieser Bildung. Bekanntlich entsteht das Benzoïn aus dem Bittermandelöl durch Einwirkung von Cyankalium; ich glaube, dass diese Reaction sich nur in der folgenden Weise interpretiren lässt, welche auch Rechenchaft darüber giebt, warum kleine Mengen von KCN grössere Mengen von Bittermandelöl in Benzoïn verwandeln können.



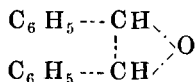
Das KCN wirkt hier natürlich als $\text{KOH} + \text{HCN}$ und dem entsprechend entstehen bei der Reaction stets kleine Mengen von Benzoëssäure. Ich will übrigens nicht unerwähnt lassen, dass es mir trotz vielfacher Versuche nicht gelungen ist, KCN das Bittermandelöl in Benzoïn umzuwandeln.

¹⁾ Auch Limpricht und Schwanert haben bei der besprochenen Reaction ölige Produkte beobachtet, welche bei den Analysen Werthe geben, aus denen annähernd die Formel: $\text{C}_{14} \text{H}_{12} \text{O}$ folgt; unsere Analysen haben ebenfalls keine stimmenden Zahlen gegeben, was an der leichten Oxydirbarkeit des Productes durch den Sauerstoff der Luft zu liegen scheint.

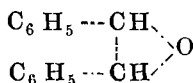
Die nicht flüchtigen, festen Körper $C_{14}H_{12}O$ sind verschieden, der aus Hydrobenzoïn erhaltene krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen, glänzenden Nadeln, welche bei 131 bis 132° schmelzen; er ist in kaltem Alkohol verhältnissmässig schwer, in Aether leichter löslich, aus dem letzteren Lösungsmittel krystallisirt er in grossen, schön ausgebildeten Krystallen, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen. Der aus Isohydrobenzoïn sich bildende Körper schmilzt bei 100 bis 101°; er ist in Alkohol und in Aether leichter löslich. Aus Alkohol krystallisirt er in kugeligen, aus kleinen, glänzenden Kryställchen bestehenden Aggregaten, aus Aether werden prachtvolle, grosse monokline Krystalle erhalten, welche grosse Aehnlichkeit mit kleinen Gypskrystallen besitzen.

Gegen Oxydationsmischungen verhalten sich beide Körper scheinbar ganz gleich; von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure werden sie nur langsam angegriffen, erst bei längeren Kochen entstehen kleine Mengen von Benzoësäure. Energischer wirkt eine Lösung von Chromsäure in Eisessig; aber auch hier tritt keine tiefere Spaltung des Moleküls ein, man erhält gut krystallisirende, indifferente Oxydationsprodukte von annähernd gleichem Schmelzpunkte, während Bittermandelöl oder Benzoësäure, deren Bildung erwartet werden konnte, nur in ganz untergeordneter Menge entstehen.

Die mitgetheilten Daten genügen, um zu zeigen, dass von einer Identität der beiden aus den Hydrobenzoïnen entstehenden Derivate mit dem Desoxybenzoïn nicht die Rede sein kann; die Formel: $C_6H_5 \cdots CO \cdots CH_2 \cdots C_6H_5$ wird demnach nicht weiter in Betracht kommen und man wird für die Verbindung aus dem Hydrobenzoïn die Formel:

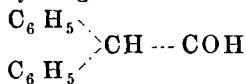


annehmen müssen, welche sehr wohl mit der Beständigkeit des Körpers den oben genannten Oxydationsmitteln gegenüber in Einklang steht. Schwieriger ist es, für das sich ganz gleich verhaltende Isohydrobenzoïnderivat einen Ausdruck zu finden; es bleibt eigentlich nur die Formel $C_6H_5 \cdots COH \equiv CH \cdots C_6H_5$ über, da man von tiefer greifenden Veränderungen bei dieser Reaktion absehen muss. Uns scheint diese Formel ganz unzulässig, sie steht nicht in Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Körpers bei der Oxydation und wir sind deshalb geneigt, auch für das Anhydrid des Isohydrobenzoïns, trotz seiner äusseren Verschiedenheit von dem entsprechenden Hydrobenzoïnderivat die Formel:

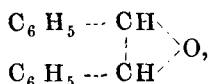


anzunehmen; wir sind also der Ansicht, dass sich beide Alkohole

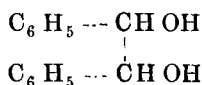
gegen verdünnte Schwefelsäure völlig gleich verhalten, beide geben den Aldehyd der Diphenyllessigsäure



und ein inneres Anhydrid von der Formel:



welches aber in 2 physikalisch verschiedenen Zuständen erhalten wird. Es ist klar, dass bei dieser Annahme auch die beiden Alkohole als verschiedene Zustände ein und desselben Körpers, welcher durch die Formel



ausgedrückt werden muss, erscheinen, dass sie mit anderen Worten als Verbindungen angesehen werden müssen, deren Isomerie durch unsere Formeln nicht erklärt werden kann. Eine weitere Untersuchung der beiden Anhydride, für die es vorläufig noch an Material fehlt, wird lehren, ob diese Annahmen richtig sind oder ob verschiedene chemische Körper vorliegen; ich halte das Letztere nicht für wahrscheinlich, da ich verschiedene Beobachtungen gemacht habe, welche für die beiden Hydrobenzoïne kaum eine andere Auffassung zulässig erscheinen lassen, wie die eben erwähnte.

Die mitgetheilten Beobachtungen verdienen noch nach anderer Seite hin Interesse und grade dieses veranlasst mich, dieselben schon jetzt der Gesellschaft vorzulegen, da ich mir die Weiterführung der Versuche nach verschiedenen Richtungen sichern möchte.

Nach dem oben Gesagten gehört das Hydrobenzoïn (und jetzt auch das Isohydrobenzoïn) den Pinakonen an und es liegt daher die Vermuthung nahe, dass das bei den beiden Alkoholen beobachtete Verhalten sich auch bei andern Pinakonen finden wird, dass mit andern Worten sämtliche Pinakone beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zwei eventuell sogar drei, um $1 \text{H}_2 \text{O}$ ärmere Körper liefern werden, je nachdem sie identische oder verschiedene Seitenketten enthalten; der eine der entstehenden Körper wird ein Anhydrid sein, der andere oder die beiden andern werden zur Classe der Ketone gehören und nur wenn in dem Pinakon an Stelle von 2 Kohlenwasserstoffresten 2H vorkommen, wird auch die Bildung von Aldehyden möglich sein.

In der That liegen aus der neusten Zeit Versuche vor, welche diese Verallgemeinerungen zu bestätigen scheinen: Thörner (diese Berichte IX, 482) hat bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure

auf eine alkoholische Lösung von Tolyphenylketon direct 2 Pinakoline erhalten, welche sich wahrscheinlich aus dem zunächst entstandenen Pinakon durch die wasserentziehende Kraft des Chlorzinks gebildet haben. Allerdings fehlt bei diesem Versuch der einheitliche Ausgangspunkt, das Pinakon, doch darf den obigen Erfahrungen zufolge wohl kaum eine andere Interpretation zulässig erscheinen.

Auch in der älteren Litteratur finden sich hier und da Andeutungen, aus denen man schliessen kann, dass die sogenannte Pinakolinreaction nicht so einfach verläuft, wie bisher angenommen wurde, wenn auch nirgends ein directer Hinweis verliegt, dass zwei Verbindungen entstanden sind. Möglicher Weise hat sich bei den Reactionen in der Fettreihe das entstandene Anhydrid dadurch der Beobachtung entzogen, dass es mit der Schwefelsäure verbunden resp. in ihr gelöst blieb und in der aromatischen Reihe ist die Pinakolinreaction überhaupt noch wenig studirt worden.

Ich habe jetzt eine Reihe von Versuchen begonnen, die diese Fragen hoffentlich aufklären werden, namentlich sollen die Pinakone mit verschiedenen Seitenketten einer Prüfung unterzogen werden, da sich bei diesen etwaige Gesetzmässigkeiten am leichtesten werden constatiren lassen. Auch die Einwirkung des Chlorzinks kommt bei diesen Versuchen in Betracht, da, wie ich vorhin erörtert habe, das Desoxybenzoïn ungezwungen als Pinakolin erscheint, und dann natürlich der Einwirkung von Chlorzink auf vorher entstandenes Hydrobenzoïn seine Entstehung verdankt.

477. C. Liebermann und M. Waldstein: Emodin aus *Rhamnus frangula* Rinde.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In der Absicht, die Frangulinsäure, welche Faust zuerst aus der Rinde von *Rhamnus frangula* isolirt und als Anthracenderivat erkannt hat, näher mit den übrigen Isomeren des Alizarins zu vergleichen, bedienten wir uns einer Substanz, welche Herr Dr. Merck in Darmstadt zu diesem Zwecke aus einer grösseren Menge Frangularinde für uns extrahirt hatte. Zur Darstellung war die Rinde mit verdünnter Natronlauge erschöpft, die Auszüge mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit überschüssiger Natronlauge nochmals gekocht und durch Salzsäure gefällt worden. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag war mit kochendem absoluten Alkohol aufgenommen und wiederholt aus diesem Lösungsmittel krystallisirt worden. Die Methode unterscheidet sich im Ganzen nur dadurch von der, welche Faust angiebt, dass dieser vor dem Umkrystallisiren noch eine Reinigung durch das Bleisalz eintreten lässt.