

Ueber die Resultate der weiteren Untersuchung dieses Körpers und der Reductionsprodukte der beiden Vorigen, hoffe ich bald näher berichten zu können.

Leiden, Universitäts-Laboratorium, 18. Mai 1877.

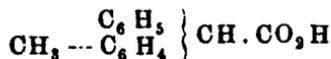
259. Th. Zincke: Mittheilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.

(Eingegangen am 20. Mai; vorgelegt in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

I. Ueber die p-Tolylphenylessigsäure. Von H. Tanisch.

Durch Erhitzen von Phenylbromessigsäure mit Benzol und Zinkstaub ist es Symons und Zincke¹⁾ gelungen, die Diphenylessigsäure leicht und in grösserer Menge darzustellen. Es schien mir nicht ohne Interesse zu sein, diese Reaction auch auf andere aromatische Kohlenwasserstoffe auszudehnen, um die Homologen der Diphenylessigsäure zu erhalten und die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode zur Herstellung aromatischer Biderivate der Essigsäure zu prüfen.

Bei Anwendung von Toluol gelingt die Reaction sehr leicht und man kann ohne Schwierigkeit grössere Mengen von Tolyphenylessigsäure



erhalten; ebenso tritt sie bei Anwendung von Xylol oder Cymol ein. Bis jetzt habe ich nur die bei Anwendung von Toluol entstehenden Säuren einem genaueren Studium unterworfen, da mir grade diese Säuren wegen ihrer Beziehung zu den Benzoylbenzoëssäuren Interesse zu verdienen scheinen.

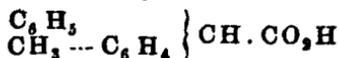
Die Tolyphenylessigsäure ist ein Biderivat des Benzols, wie sich dieses sofort aus obiger Formel ergibt, sie muss also in drei isomeren Modificationen existiren und diese Modificationen werden bei geeigneter Oxydation unter CO₂ Abspaltung in die entsprechenden Benzoylbenzoëssäuren übergehen. Es war somit die Möglichkeit geboten, wenn bei der Reaction die Meta-Tolyphenylessigsäure sich bildete, zu der dritten bis jetzt noch nicht beschriebenen Benzoylbenzoëssäure zu gelangen.

Leider hat der Versuch ein anderes Resultat ergeben; die Reaction zwischen Toluol, Phenylbromessigsäure und Zink verläuft ähnlich wie die zwischen Toluol und Benzylchlorid; in vorwiegender Menge wird das Para-, in untergeordneter Menge das Orthoderivat gebildet, während die Metaverbindung unter den Reactionsprodukten in nach-

¹⁾ Diese Berichte VI, 1188. Ann. Chem. Pharm. 171, 121.

weisbarer Menge fehlt. Die Parasäure konnte mit Hilfe des Kalksalzes oder durch Umkrystallisiren der rohen Säure aus Alkohol in grösseren Quantitäten in reinem Zustand abgeschieden werden, die Orthosäure liess sich dagegen als solche nicht erhalten, ihr Vorhandensein wurde aber aus den Oxydationsprodukten mit Sicherheit nachgewiesen.

Die p-Tolylphenylessigsäure



schmilzt bei 115°, in höherer Temperatur verflüchtigt sie sich und bildet ein aus öligen Tröpfchen bestehendes Sublimat, welches allmählig erstarrt und dann bei 108—110° schmilzt. In kaltem Wasser ist die Säure sehr wenig löslich, etwas leichter wird sie von heissem Wasser gelöst; in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform ist sie leicht löslich, weniger leicht in Petroleumäther. Aus heissem Wasser scheidet sie sich beim Erkalten in kleinen Tröpfchen ab, die später zu dünnen, gezackten Blättchen erstarren; aus einer Lösung in Alkohol oder Schwefelkohlenstoff kann sie durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels in schön ausgebildeten fast rechtwinkligen Tafeln erhalten werden.

Die meisten Salze der Säure zeigen kein grosses Krystallisationsbestreben und zur Reinigung der Säure kann nur das schwerlösliche Calciumsalz benutzt werden.

Das Kaliumsalz krystallisirt aus der concentrirten wässrigen Lösung in grossen, klaren monoklinen Tafeln, welche 4 Mol. H₂O enthalten. Das Natriumsalz bildet leicht lösliche Nadeln mit 6 Mol. Krystallwasser; es verwittert beim Liegen an der Luft. Das Bariumsalz ist sehr schlecht charakterisirt und konnte nur in Form einer harzigen Masse erhalten werden. Das Calciumsalz ist in kaltem und heissem Wasser schwer löslich; es kann durch Kochen einer wässrig-alkoholischen Lösung der Säure mit Kalkhydrat oder durch Füllen des Ammonsalzes mit Chlorcalcium dargestellt werden. Aus heissem verdünnten Alkohol krystallisirt es in feinen glänzenden Nadeln mit 2 Mol. H₂O. Das Blei-Kupfer-Silber und Zinksalz lassen sich wie das Calciumsalz durch Fällung erhalten. Das Bleisalz krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen glänzenden Nadeln; das Kupfer und Zinksalz sind ebenfalls in Alkohol, und noch leichter in Aether-Alkohol löslich, scheiden sich aber in zähen harzigen Tropfen, welche allmählig erstarren, aus. Der Methyläther konnte nur in Form eines dicken Oels erhalten werden; der Aethyläther krystallisirt aus Alkohol in schönen tafelförmigen, bei 34° schmelzenden Krystallen. Das Amid schmelzt bei 151° und krystallisirt aus Alkohol in feinen, zu Warzen vereinigten Nadeln.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigen die in Wasser löslichen Salze gegen Kohlensäure, sie werden in wässriger Lösung von dieser Säure zersetzt; bei dem Kalium- und Natriumsalz scheidet die Zersetzung zu Ende zu gehen, während beim Bariumsalz nur eine theilweise Zerlegung erfolgt; es scheidet sich Säure + Bariumsalz aus, vielleicht in Form eines sauren Salzes, während doppelt kohlensaurer Baryt in Lösung bleibt. Es sind eine Reihe von quantitativen Bestimmungen ausgeführt worden, um etwaige Gesetzmässigkeiten bei dieser Reaction zu entdecken, doch hat sich kein bestimmtes Resultat ergeben.

Beim Erhitzen mit chromsauren Kali und Schwefelsäure wird die Säure oxydirt; es bildet sich zunächst p-Tolylphenylketon, welches mit Leichtigkeit in reinem Zustande erhalten werden konnte; bei fortgesetzter Oxydation entsteht p-Benzoylbenzoëssäure, die sich leicht an ihren charakteristischen Eigenschaften erkennen liess.

Weniger energisch wirkt verdünnte Salpetersäure, erst bei längerem Kochen tritt Abspaltung von CO_2 und Bildung von Tolylphenylketon wird.

Beim Reinigen der p-Säure durch Umkrystallisiren aus Alkohol hinterblieb schliesslich eine Mutterlauge, welche viel ölige Säure enthielt, aber durch kein Mittel zum Krystallisiren gebracht werden kann. Diese flüssige Säure zeigt das Verhalten der p-Säure, sie liefert dasselbe schwerlösliche Calciumsalz und wurde mit Hälfte dieses Salzes verarbeitet. Das abgeschiedene, mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Kalksalz gab aber keineswegs reine p-Säure, es hinterblieb wieder eine ölige Mutterlauge, welche von Neuem krystallisiertes Calciumsalz lieferte, das feste und flüssige Säure enthielt. In dieser Weise konnte 5–6 Mal verfahren werden, dann erhielt man eine flüssige Säure, welche noch das besprochene Ca-Salz gab, ohne dass aus letzterem feste Säure abzuscheiden war; auch bei längerem Stehen blieb die Säure flüssig. Ich glaubte anfangs, jetzt reine Ortho- oder Meta-Säure unter Hände zu haben, erhielt aber bei der Oxydation neben o-Benzoylbenzoëssäure grössere Mengen der p-Benzoylbenzoëssäure¹⁾ so dass also ein flüssiges Gemenge von o- und p-Säure vorliegen musste, welches, wie es scheint, unverändert in das krystallisirende Calciumsalz übergeht und sich überhaupt nicht trennen lässt, wenigstens haben Versuche mit dem sonst gut krystallisirenden Kaliumsalz, sowie mit dem Bleisalz zu keinem besseren Resultat geführt. Das Kaliumsalz wurde hier in syrupösen Zustande erhalten, aus dem keine krystallisirende Säure abgeschieden werden konnte.

¹⁾ Bei einem Versuch wurde auch gleichzeitig Anthrachinon erhalten, welches natürlich aus vorher gebildeter o-Benzoylbenzoëssäure entstanden sein muss. (Vergl. d. ber. VII, 18.)

Weitere Produkte wie p- und o-Tolylphenyllessigsäure scheinen bei der Einwirkung von Toluol auf Phenylbromessigsäure nicht zu entstehen; weder die m-Säure noch eine Dicarbonsäure durch zweimaligen Eintritt des Phenyllessigsäurerestes in Toluol entstanden, konnte abgeschieden oder durch Oxydationsversuche nachgewiesen werden.

II. Untersuchungen über die Körper der Hydrobenzoïnreihe. Von Th. Zincke. (Dritte Mittheilung.)

Gelegentlich der letzten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand haben Dr. Forst und ich einige vorläufige Versuche über die Chlorverbindungen des Stilbens zur Kenntniss der Gesellschaft gebracht. Wir gaben uns damals nicht allein der Hoffnung hin, durch ein eingehendes Studium dieser auf verschiedenen Wegen zugänglichen Chloride für die gleichzeitige Bildung von Hydro- und Isohydrobenzoïn aus einem einheitlichen Stilben ein weiteres Verständniss zu gewinnen, wir erwarteten auch, die Frage nach der Auffassung der beiden Alkohole einer Entscheidung näher bringen zu können.

Diese Voraussetzungen sind in der That durch die Untersuchung der betreffenden Chlorderivate bis zu einem gewissen Grade bestätigt worden, doch ist es zur Zeit noch nicht möglich, sämmtliche in Betracht kommenden Fragen endgültig zu beantworten.

Bei dem Studium der Chloride habe ich sowohl die aus den Alkoholen mit Hilfe von PCl_5 und PCl_3 darstellbaren Verbindungen als auch die direct aus Stilben oder Dibenzyl durch Einwirkung von Chlor sich bildenden Derivate berücksichtigt.

Im Nachfolgenden gebe ich zunächst eine Uebersicht der bei den Alkoholchloriden erhaltenen Resultate, später werde ich über die noch im Gange befindlichen Versuche mit den auf dem zweiten Wege dargestellten Chloriden berichten.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hydro- und Isohydrobenzoïn.

Diese Reaction ist bereits von Fittig und Ammann studirt worden, aus deren Angaben mit einiger Wahrscheinlichkeit gefolgert werden kann, dass beide Alkohole merkwürdiger Weise ein und dasselbe Chlorid liefern.

Meine eigenen, mehrfach wiederholten Versuche haben zu Resultaten geführt, welche an der Identität dieser Chloride $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ (Schmelzpunkt $191 - 192^\circ$) kaum einen Zweifel lassen können; sie haben ausserdem ergeben, dass das Hydrobenzoïn bei der Einwirkung

¹⁾ Diese Berichte VIII, 797.

von P Cl_5 noch ein zweites Chlorid $\text{C}_{14} \text{H}_{12} \text{Cl}_2$ liefert, welches bei $93 - 94^\circ$ schmilzt und welches, wie das erstere beide Chloratome in den Seitenketten enthält. Aus Isohydrobenzoïn liess sich dieses Chlorid nicht erhalten, neben dem bei $191 - 192^\circ$ schmelzenden Chlorid entstanden nur beträchtliche Mengen braunes Harz.

Die Einwirkung des P Cl_5 verläuft beim Hydrobenzoïn ziemlich glatt, doch wendet man zweckmässig keine zu grossen Mengen auf einmal an und lässt die Reaction bei nicht zu hoher Temperatur sich vollenden, das Reactionsprodukt wird mit kaltem Wasser und kohlensauren Natron gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das hochschmelzende Chlorid scheidet sich beim Erkalten aus und kann leicht weiter gereinigt werden, während das zweite Chlorid in Lösung bleibt. Die Reindarstellung dieser letzteren macht meistens Schwierigkeiten; beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet es sich fast immer in öligen oder harzigen Massen ab, die nur durch monatelanges Stehen, häufiges Lösen in Alkohol oder Aether zum Krystallisiren gebracht werden können. Die letzte Reinigung nimmt man am besten mit Ligroïn vor. Uebrigens ist es mir nicht gelungen, alle öligen Produkte in den festen Zustand überzuführen, auch nach 12- bis 15monatlichem Stehen ist noch ein Theil flüssig geblieben.

Aus 10 Gr. Hydrobenzoïn erhielt ich 5 Gr. Chlorid von 191 bis 192° Schmelzpunkt und 2—2.5 Gr. von $93 - 94^\circ$ Schmelzpunkt.

Auf Isohydrobenzoïn reagirt das Phosphorpentachlorid, wie dieses auch Fittig bemerkt hat, viel heftiger; es tritt fast immer Schwärzung der Masse und theilweise Verharzung ein. Die Reinigung des mit Wasser und Soda gewaschenen Produkts wird am bequemsten mit Toluol erreicht, worin die entstandenen chlorhaltigen Harze leicht löslich sind. Ich habe letztere gegen 12 Monate stehen gelassen und von Zeit zu Zeit in Toluol gelöst, ohne dass Krystallisation eingetreten wäre. Die Ausbeute an Chlorid ist in Folge dieser Verharzung eine geringe; aus 8 Gr. Isohydrobenzoïn erhielt ich etwa 2.5 bis 3 Gr. bei $191 - 92^\circ$ schmelzendes Chlorid neben 3.5—4 Gr. zähes Harz. Möglicher Weise schliesst das letztere noch ein zweites Chlorid ein, wenigstens spricht der starke Chlorgehalt und die leicht eintretende Reaction mit Silbernitrat dafür, welche zu Isohydrobenzoïn führt.

Ich habe nun zunächst die beiden hochschmelzenden Chloride mit einander verglichen, ohne Unterschiede von irgend welcher Bedeutung finden zu können. Gegen verschiedene Lösungsmittel zeigen beide dasselbe Verhalten, sie krystallisiren daraus in denselben Formen. Aus heissem Alkohol, worin beide schwer löslich sind, werden lange feine Nadeln erhalten, aus heissem Toluol schiessen dickere prismatische Krystalle an, aus Aether- oder Chloroformlösung können

durch langsames Verdunsten grosse, messbare Krystalle erhalten werden.¹⁾ In einem Paraffinbade gleichzeitig erhitzt, schmelzen beide bei derselben Temperatur (191—92° oder 192—93°); zwischen zwei Uhrgläsern vorsichtig erhitzt, geben sie ein aus langen glänzenden Blättern bestehendes Sublimat, welches denselben Schmelzpunkt besitzt.

Eigenthümliche Erscheinungen zeigen beide Chloride, wenn sie über 200° erhitzt werden; nach dem Erstarren liegt der Schmelzpunkt tiefer und lässt sich schliesslich bis auf 160—165° herabdrücken, wo er constant bleibt. In der Regel ist ein mehrmaliges Erhitzen auf 220—240° nöthig, um diesen Punkt zu erreichen, doch habe ich in einigen Fällen schon nach einmaligem Schmelzen das Sinken des Schmelzpunktes auf 160—165° beobachtet. Es scheint dasselbe noch von einigen Nebenumständen abzuhängen; so tritt es rascher ein, wenn die Proben langsam erkalten; auch das benutzte Lösungsmittel ist scheinbar von Einfluss, wenigstens änderten die aus Chloroform erhaltenen Krystalle ihren Schmelzpunkt rascher und leichter wie die aus Alkohol oder Tolpol angeschossenen. Meistens waren auch die aus Isohydrobenzoin erhaltenen Präparate etwas beständiger, wie die aus Hydrobenzoin dargestellten, aber dieses ist auch der einzige Unterschied, welchen ich bis jetzt zwischen den beiden Chloriden habe beobachten können.

Das zweite Chlorid $C_{14}H_{12}Cl_2$, welches bei der Einwirkung von PCl_5 auf Hydrobenzoin entsteht, unterscheidet sich ganz wesentlich von den oben beschriebenen Chloriden. Es ist in den meisten Lösungsmitteln verhältnissmässig leicht löslich, am wenigsten leicht in Ligroin, aus dem es sich sehr gut umkrystallisiren lässt. Bei raschem Erkalten seiner heissen Lösung in Alkohol oder Ligroin scheidet es sich in vier- oder sechseitigen Blättern oder Tafeln, welche häufig gekerbt sind, aus; bei langsamem Verdunsten werden grössere, oft ganz regelmässig begrenzte dickere Krystalle erhalten. Das Chlorid zeichnet sich durch einen eigenthümlichen angenehm aromatischen Geruch aus; es schmilzt bei 93—94° und sublimirt ohne Zersetzung, ein öliges allmählig erstarrendes Sublimat gebend.

Wird dieses Chlorid im Capillarröhrchen über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so tritt die umgekehrte Erscheinung ein, wie bei der hochschmelzenden isomeren Verbindung, der Schmelzpunkt erböht sich allmählig, bis er bei 160—165° constant wird. Bei einem Versuch lag der Schmelzpunkt nach dem Erhitzen auf 190° bei 130—145°, nach dem Erhitzen auf 200° bei 160—165°.

Das geschilderte Verhalten der bei 191—192° und 93—94° schmelzenden Chloride spricht dafür, dass beide Chloride sich in

¹⁾ Genaue Krystallmessungen wird Hr. Dr. Bodewig ausführen.

einem labilen Gleichgewichtszustand befinden, welcher durch Erhitzen in den stabilen Zustand, dem ein Schmelzpunkt von etwa $160 - 165^{\circ}$ entsprechen würde, übergeht; es müsste somit ein drittes Chlorid von andern physikalischen Eigenschaften in den überhitzten beiden Chloriden enthalten sein. Versuche, dieses Chlorid zu erhalten, haben noch zu keinem bestimmten Ergebniss geführt: das bei $93 - 94^{\circ}$ schmelzende Chlorid, hoch erhitzt und dann aus Alkohol umkrystallisirt, giebt eine reichliche Krystallisation des zweiten Chlorids von $191 - 192^{\circ}$ Schmelzpunkt, während anscheinend von der unveränderten niedrig schmelzenden Modification in Lösung bleibt, ebenso giebt das bei $191 - 192^{\circ}$ schmelzende Chlorid nach dem Ueberhitzen eine Krystallisation der ursprünglichen Verbindung und in der Lösung ist niedrig schmelzendes Chlorid (ob $93 - 94^{\circ}$?) enthalten.

Hiernach wäre es möglich, dass sich beim Schmelzen nur ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Chloriden, welche theilweise in einander übergehen, herstellte, doch halte ich die bis jetzt ausgeführten Versuche noch nicht für genügend zur Entscheidung dieser Frage, auf die ich bei der Untersuchung der aus dem Stilben durch Addition von Chlor darstellbaren Chloride zurückkommen will.¹⁾

¹⁾ Nach meinen bisherigen Versuchen entstehen die oben beschriebenen Chloride in reichlicher Menge, wenn Stilben, in Chloroform gelöst, mit Chlor behandelt wird. Diese Chloride habe ich Hrn. Professor Groth übersandt, welcher eine Untersuchung derselben durch Hrn. Dr. Lehmann veranlasst hat; derselbe theilt darüber das Folgende mit: „die bei $93 - 94^{\circ}$ schmelzende Modification (α) giebt, wenn man sie wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt und langsam erstarren lässt, unter dem Mikroskop zweierlei Krystalle, solche derselben Form (α) und einer neuen Modification (β) von etwas höherem Schmelzpunkt. Bei vorsichtigem Erwärmen des Präparats wachsen die Krystalle von β in denen der Modification α weiter. (α wandelt sich bei Berührung mit β in dieses) indess erheischt diese Beobachtung einige Vorsicht, da die Temperatur, bei welcher das Weiterwachsen eintritt, der Schmelztemperatur sehr nahe liegt. Eine umgekehrte Umwandlung tritt nicht ein, daher ist β stabiler als α und verhält sich zu ihm, wie die stabile Modification des Benzophenons zur labilen.

Ganz abweichend ist das Verhalten der dritten Modification (γ Schmelzpunkt $191 - 192^{\circ}$). Geschmolzen krystallisirt dieselbe unverändert wieder. Wird α nach dem Schmelzen stark erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten dreierlei Krystalle aus, α , β und γ , die letztern in um so grösserer Menge, je stärker die Schmelzmasse vorher erhitzt war; war die Erhitzung bis über deren Schmelzpunkt 190° gesteigert worden, so scheidet sich beim Abkühlen nur noch γ aus.

Diese letzte Modification ist gänzlich indifferent gegen die beiden ersteren, es tritt zwischen ihr und jenen bei gleichzeitiger Anwesenheit in der Schmelze keine Umwandlung ein; in der aus α erhaltenen und nicht überhitzten Schmelze löst sich γ auf und krystallisirt unverändert beim Abkühlen wieder aus.“

Diese Beobachtungen stimmen nicht ganz mit den meinigen überein, aus meinen Schmelzversuchen scheint hervorzugehen, dass γ beim Ueberhitzen ebenfalls verändert wird und dass α sich nicht ganz in γ verwandeln lässt. Ich werde diese Versuche jetzt in grösserem Maassstabe wiederholen und die in den Schmelzen enthaltenen Chloride rein darzustellen suchen; ich hoffe dabei das von Lehmann beobachtete β Chlorid zu finden. Möglicherweise habe ich dasselbe schon jetzt unter Händen, da ich aus den Produkten der Einwirkung von Chlor auf in CS_2 gelöstes Stilben ein bei 110° schmelzendes Chlorid erhalten habe.

Einwirkung von PCl_3 auf Hydro- und Isohydrobenzoïn.

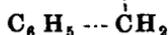
Diese Reaction habe ich näher geprüft, weil ich der Möglichkeit Rechnung tragen musste, dass die energische Einwirkung des PCl_3 zu intramolecularen Umlagerungen Veranlassung gegeben haben konnte, die sich vielleicht bei Anwendung von PCl_5 vermeiden liessen.

Das PCl_3 reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf beide Alkohole, die Reaction verläuft sehr ruhig und nach dem Abdunsten des überschüssigem PCl_3 im luftverdünnten Raum bleibt in beiden Fällen ein fast farbloser krystallinischer Rückstand. Wird derselbe in heissen Alkohol gelöst, so schiessen beim Erkalten die charakteristischen langen Nadeln des bei $191 - 192^\circ$ schmelzenden Chlorids an, während ölige Produkte in der Lösung bleiben.

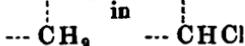
Diese haben nach 15 monatlichem Stehen nur noch einige Krystalle obigen Chlorids geliefert. Ausser dem letzteren scheint kein zweites krystallisirbares Chlorid entstanden zu sein. Beide Alkohole verhalten sich in dieser Beziehung völlig gleich und die aus ihnen entstandenen Chloride sind identisch mit den durch PCl_5 erhaltenen.

Umwandlung der Chloride in Alkohole.

Die Entstehung identischer Chloride aus Hydro- und Isohydrobenzoïn, sowie die gleichzeitige Bildung eines zweiten isomeren Chlorids aus dem Hydrobenzoïn erscheint in hohem Grade auffällig; dieselbe ist nur dann mit der für das Isohydrobenzoïn möglichen Formel:



in Einklang zu bringen, wenn man eine Verschiebung der Clatome also einen Uebergang der Gruppe



annimmt. Macht man diese Annahme, so erscheinen die erhaltenen Chloride als Abkömmlinge des Hydrobenzoïns, für welches vorläufig keine andere Formel als

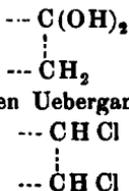


zulässig sein dürfte und sie müssten demnach in dieses übergeführt werden können.

Die mit sämmtlichen Chloriden — es wurden die aus Hydrobenzoïn mit PCl_5 und mit PCl_3 entstehenden, sowie die aus Isohydrobenzoïn durch dieselben Reagentien sich bildenden untersucht — ausgeführten Versuche haben indessen das Gegentheil ergeben. Aus allen entstanden reichliche Mengen von Isohydrobenzoïn

(50—60 pCt. der theoretischen Ausbeute) neben sehr kleinen Mengen von Hydrobenzoïn, die nur unter dem Mikroskop nachgewiesen werden konnten. Die Ueberführung geschah stets mit Silberacetat, doch wurden die entstandenen Essigaether nicht isolirt, sondern direct verseift und das Verseifungsprodukt aus Wasser umkrystallisirt.

Die Resultate sprechen ganz entschieden gegen das Vorkommen der Gruppe



im Isohydrobenzoïn und deren Uebergang in

unter dem Einfluss von PCl_5 oder PCl_3 , man müsste denn die höchst unwahrscheinliche Annahme machen, dass bei der Rückbildung des Alkohols von Neuem eine Verschiebung stattfände oder man müsste dem Isohydrobenzoïn die symmetrische Formel, dem Hydrobenzoïn die unsymmetrische geben, welches aber wegen der Beziehung zum Benzoïn nicht angeht. Am wahrscheinlichsten ist es, dass beiden Alkoholen dieselbe Formel zukommt, beide also als Modificationen derselben chemischen Substanz anzusehen sind, welcher ein in mehreren Modificationen existirendes Bichlorid entspricht, das bei Umsetzungen bald den einen, bald den andern Alkohol, resp. beide gleichzeitig liefern kann.

Ob die Existenz dieser Modificationen mit van't Hoff durch räumliche Stellung der Atome erklärt werden muss, ob sie auf Molekularverhältnisse zurückzuführen ist oder ob sie endlich durch Verschiedenwerthigkeit der H atome erklärt werden kann, dürfte im Augenblick zu entscheiden unmöglich sein.

III. Ueber Styrolenalkohol (Phenylglycol). Von C. Wachen-dorff und Th. Zincke.

In den folgenden Zeilen theilen wir die ersten Resultate einer Untersuchung über die aus den Styrolen darstellbaren Alkohole mit, zu welcher wir durch verschiedene Betrachtungen veranlasst wurden.

In erster Linie soll sich diese Untersuchung an die Versuche über die Stilbenalkohole anschliessen, sie soll die Frage beantworten, ob aus dem Styrolen $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}=\text{CH}_2$ (Phenyläthylen) in analoger Weise zwei isomere zweiwerthige Alkohole gewonnen werden können, wie aus dem ähnlich construirten Stilben $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}=\text{CH---C}_6\text{H}_5$ (Diphenyläthylen). Eine Entscheidung dieser Frage schien uns insofern von Wichtigkeit zu sein, als sie möglicherweise Anhaltspunkte

zur Aufklärung der Isomerien in der Stilbenreihe liefern konnte. Nach den vor Kurzem von van't Hoff¹⁾ über die räumliche Auffassung chemischer Formeln gegebenen höchst interessanten Betrachtungen wird die Isomerie in jener Reihe auf das Vorhandensein asymmetrischer Kohlenstoffatome zurückgeführt, es können nach van't Hoff sogar drei verschiedene Körper der Formel:



existiren. Auch für den Styrolenalkohol:



sieht jene Theorie zwei Isomerien voraus, welche sich von einem einzigen Styrolen ableiten würden, und die thatsächliche Ueberführung des genannten Kohlenwasserstoffes in zwei Alkohole dürfte gewiss als eine wichtige Stütze der van't Hoff'schen Theorie erscheinen. Aber auch ohne diese nahen Beziehungen zur Hypothese von van't Hoff hat die Untersuchung Interesse; denn sobald sich das Vorhandensein von nur einem Alkohol ergibt, kann man an die Möglichkeit denken, die Isomerien in der Stilben- und Tolanreihe, beim Benzophenon und Tolyphenylketon auf das Vorhandensein zweier Benzolreste in Molekül zurückzuführen, und die Isomeriefrage wäre dann, wenn auch nicht erklärt, doch in engere Grenzen gerückt.

Unsere bisherigen Versuche, die allerdings einer weiteren Ausdehnung bedürfen, haben nur einen Alkohol ergeben, den wir aus dem Styrolenbromid mit Hilfe von Silbernitrat oder Kaliumacetat, in Eisessiglösung, sowie mit Kaliumacetat oder mit Silberbenzont in alkoholischer Lösung und Verseifen der entstandenen Aether dargestellt haben.

Der Styrolenalkohol oder das Phenylglykol²⁾



steht in seinen Eigenschaften dem Glykol näher, wie den beiden Diphenylglykolen (Hydro- und Isohydrobenzolen). In Wasser löst er sich sehr leicht und kann aus diesem Lösungsmittel nicht gut umkrystallisirt werden, auch in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig ist er sehr leicht löslich, in Ligroin dagegen schwer löslich. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten ein Gemisch dieses letzteren

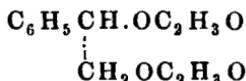
¹⁾ La chimie dans L'espace. Rotterdam. Bazendijk, deutsch von F. Herrmann. Braunschweig 1877.

²⁾ In der Litteratur haben wir in Bezug auf diesen Alkohol nur eine Bemerkung Grimaux' gefunden, nach welcher Cannizzaro die Darstellung desselben vergebens versucht hat. (Ann. Chem. 155. 388.)

mit Benzol; der Alkohol krystallisirt daraus in feinen, seidenglänzenden geruchlosen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 67—68°; in höherer Temperatur lässt sich der Alkohol sublimiren und giebt ein öliges Sublimat, welches erstarrt und dann denselben Schmelzpunkt zeigt.

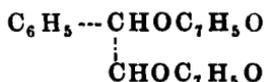
Von Derivaten haben wir bis jetzt in reinem Zustande das Diacetat und Dibenzoat dargestellt.

Das Diacetat



bildet ein öliges, sehr schwach aromatisch riechendes Liquidum, das bis jetzt nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Es lässt sich aus dem Alkohol durch Einwirkung von Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid darstellen.

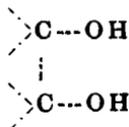
Das Dibenzoat



bildet feine weisse geruchlose Nadelchen, welche bei 96—97° schmelzen und sich ohne Zersetzung sublimiren lassen. Man stellt es am einfachsten aus dem Alkohol durch Erhitzen mit Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid dar.

Bei der oben erwähnten Einwirkung von benzoësaurem Silber auf Styrolenbromid in alkoholischer Lösung entsteht neben freier Benzoësäure in vorwiegender Menge ein anderer Benzoësäureäther; derselbe ist wahrscheinlich Monobenzoat, enthält aber noch andere Körper beigemengt, so dass wir hier vielleicht den gesuchten zweiten isomeren Styrolenalkohol finden werden.

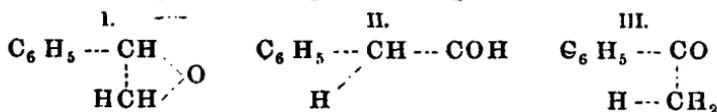
Der Styrolenalkohol enthält wie das Hydrobenzoën oder das Benzpinakon die Gruppe



welche man als charakteristisch für die Klasse der Pinakone ansehen kann;¹⁾ gegen verdünnte Schwefelsäure muss der Alkohol sich demnach wie ein Pinakon und zwar wie ein Aldehydpinakon verhalten, da die 4 Affinitäten jener Gruppe zum Theil durch H gesättigt sind. Genau wie bei dem Hydrobenzoën die Bildung von drei verschiedenen,

¹⁾ Zincke, diese Berichte IX, 1769.

um $1\text{H}_2\text{O}$ ärmeren Körpern erwartet werden kann, so können auch hier drei derartige Verbindungen in analoger Weise sich bilden.



Nur insofern findet ein Unterschied statt, als die Verbindung II (Aldehyd der Phenylessigsäure) sowohl durch Verschiebung eines H, als auch der Gruppe C_6H_5 entstehen kann, während III (Methylphenylketon) sich nur durch Verschiebung von H zu bilden vermag, ein Umstand, welcher in der unsymmetrischen Structur unseres Alkohols seine Erklärung findet.

Die von uns angestellten Versuche zeigen, dass der Alkohol sehr leicht die Pinakolinreaction eingeht; er liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein Liquidum von durchdringendem eigenthümlichen Geruch, welches wahrscheinlich den Aldehyd der Phenylessigsäure enthält. Unser Material hat jedoch zur Trennung resp. Reindarstellung der entstandenen Produkte noch nicht ausgereicht.

260. A. Christomanos: Erwiderung.

(Eingegangen am 19. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Herr Professor Lothar Meyer hat in dem siebenten Hefte (p. 648) dieser Berichte als Erwiderung auf meine unlängst veröffentlichte Abhandlung über Jodtrichlorid einen Artikel veröffentlicht, der mich veranlasst noch einmal auf diesen Gegenstand mit wenigen Worten zurückzukommen.

Zunächst muss ich mich dagegen verwahren, dass ich die Beobachtungen von Hrn. Brenken als unrichtig habe hinstellen wollen. Ich verfolgte in meiner Abhandlung keinen anderen Zweck, als den, einige schon früher gemachte Beobachtungen, die mir die von Hrn. Brenken in erwünschter Weise zu ergänzen schienen, zur allgemeinen Kenntniss zu bringen.

Ferner halte ich an meiner Ansicht fest, dass das Produkt der Einwirkung des Chlors auf festes Jod noch freies Jod enthält. Ich sehe nicht ein, wie man die von mir beobachtete Erscheinung der freiwilligen Umsetzung von JCl_3 in JCl in verschlossenen Gefässen, ohne Freiwerden von Chlor, ja sogar unter Absorption des noch im Gefäss befindlichen, überschüssigen Chlors, erklären will. Das freie Jod ist sowohl durch Destillation, wie auch einfach dadurch nachzuweisen, dass man beim Darüberleiten von Chlor über festes Jod Krusten von gelbem JCl_3 mit einem Kerne von ganz unangegriffen gelassenen Jodblätchen erhält, zwischen beiden aber das braune