

zum Vergleich überlassen worden. Nach unseren Beobachtungen muss dieses Methylanthrachinon verschieden sein von dem von Fischer und von uns dargestellten. Es schmilzt bei 177—179°, krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen haarförmigen Nadeln von hellgelber Farbe und sublimirt in fast farblosen Nadelchen, welche bei 177—178° schmelzen.

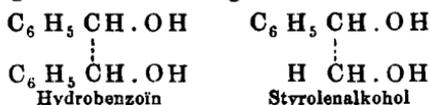
376. P. Hunaeus u. Th. Zincke: Ueber Styrolenalkohol. (Phenylglycol.)

II. Mittheilung.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

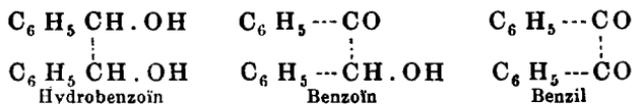
Oxydation des Alkohols: Benzoylcarbinol und Benzoyl-
ameisensäure.

Unter den Derivaten, welche durch Einwirkung verschiedener Reagentien aus dem Styrolenalkohol entstehen konnten, schienen uns die durch oxydirende Einflüsse zu erwartenden in erster Linie Interesse zu verdienen. Die Beziehungen unseres Alkohols zu dem Hydrobenzoin, welche durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



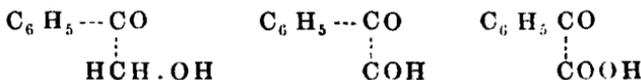
liessen nach dieser Richtung hin ganz bestimmte Resultate erwarten.

Das Hydrobenzoin geht bekanntlich bei der Oxydation mit Salpetersäure in Benzoin und Benzil über, indem zuerst eine secundäre Alkoholgruppe und dann auch die zweite in CO verwandelt wird.

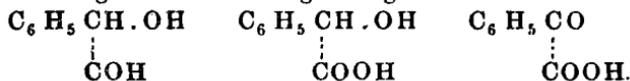


Aehnlich musste die Oxydation bei dem Styrolenalkohol verlaufen; nur war hier die Zahl der möglicher Weise entstehenden Verbindungen eine grössere, da derselbe keine symmetrische Formel besitzt, sondern an Stelle von C₆H₅ ein Wasserstoffatom enthält; neben einer secundären Alkoholgruppe hier also eine primäre fungirt.

Erstreckt sich die Oxydation zuerst auf die Gruppe CH.OH und erst in zweiter Linie auf die Gruppe HCH.OH, so konnten die Verbindungen:



erwartet werden. Wird dagegen die primäre Gruppe zuerst angegriffen, so sind die folgenden Verbindungen möglich:



In beiden Fällen muss ein und dasselbe Endprodukt (Benzoylameisensäure) entstehen, als Zwischenprodukte können sich verschiedene Derivate bilden, deren Bezeichnungen aus den gegebenen Formeln ersichtlich sind.

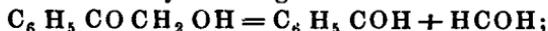
Als Oxydationsmittel haben wir verdünnte Chromsäure, übermangansaures Kali und Salpetersäure in Anwendung gebracht. Alle drei wirken auf den Styrolenalkohol ähnlich wie auf Hydrobenzoïn; die beiden ersten führen Spaltung des Moleküls herbei, es entstehen Bittermandelöl und Ameisensäure resp. Kohlensäure, und man kann unter geeigneten Bedingungen die berechnete Menge von Bittermandelöl erhalten. Salpetersäure führt dagegen keine Bildung von Bittermandelöl herbei, das Molekül wird nicht gespalten, sondern man erhält in erster Linie $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---CH}_2\text{OH}$ — Benzoylcarbinol — in zweiter $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOOH}$ — Benzoylameisensäure — und nur bei andauernder Wirkung geht letztere in Benzoëssäure über.

Bei der Oxydation wird also zuerst die secundäre und dann die primäre Alkoholgruppe angegriffen; ob letztere aber direct in COOH oder erst in COH übergeht, können wir nicht entscheiden, doch machen einige Beobachtungen es wahrscheinlich, dass auch Bildung von Aldehyd, entprechend der Bildung des Benzils aus Hydrobenzoïn, stattfindet.

Die Oxydation selbst unterliegt keinen Schwierigkeiten; man wendet eine Salpetersäure von 1.35—1.38^o spec. Gewicht an und lässt die Einwirkung ohne äussere Erwärmung vor sich gehen. Nach vollendeter Reaction, die, wenn es sich um Darstellung des Carbinols handelt, rechtzeitig unterbrochen werden muss, wird mit Wasser verdünnt, mit Na_2CO_3 übersättigt und das Carbinol mit Aether ausgezogen; die Säure bleibt im Natron gebunden und kann nach dem Ansäuern ebenfalls mit Aether ausgezogen werden.

Benzoylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{OH}$ ist in Alkohol, Aether, Chloroform sehr leicht löslich; weniger leicht löst es sich in verdünntem Alkohol, in Ligroïn oder heissem Wasser. Aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung krystallisirt es in grossen, dicken, sechseitigen Tafeln, aus heissem Wasser oder heissem verdünnten Alkohol in grossen, glänzenden Blättchen, welche Krystallwasser enthalten, aus heissem Ligroïn in Prismen. Es schmilzt bei 85.5—86^o, das wasserhaltige bei 73—74^o. Es ist nicht unzersetzt flüchtig, beim Erhitzen tritt ein stechender Geruch auf, während gleichzeitig Bittermandelöl gebildet wird. Mit saurem schwefligsaurem Alkali bildet es eine krystallisirende Verbindung.

Ausgezeichnet ist das Benzoylcarbinol durch seine stark reducirenden Eigenschaften: aus einer ammoniakalischen Silberlösung schlägt es das Silber sofort in Form eines glänzenden Spiegels nieder, in ammoniakalischer Kupferlösung bewirkt es beim Erwärmen Ausscheidung von Cu_2O , mit Natronlauge und Kupfersulfat zusammengebracht, tritt schon in der Kälte fast momentan Ausscheidung des Oxyduls ein. Bei diesen Reductionen tritt Geruch nach Bittermandelöl auf, und dieselben scheinen auf eine Zersetzung des Carbinols in Bittermandelöl und Formaldehyd zurückgeführt werden zu müssen:



eine Zersetzung, welche auch beim Erhitzen für sich (siehe oben) beim Erwärmen mit Natronlauge oder Barytwasser und selbst beim längeren Erhitzen mit Wasser einzutreten scheint. Directe Versuche, den Formaldehyd oder dessen Oxydationsproduct, die Ameisensäure, nachzuweisen, sind meistens erfolglos geblieben; während sich Bittermandelöl fast immer leicht zu erkennen gab, blieben Proben mit ammoniakalischer Silberlösung auf Formaldehyd meistens erfolglos, nur die durch Erhitzen des Carbinols mit Wasser erhaltene Flüssigkeit reducirte stark, doch können hier noch Spuren unverändertes Carbinol vorhanden gewesen sein.

Von Aetherarten des Carbinols haben wir bis jetzt den Essigsäureäther und den Benzoësäureäther dargestellt; beide wurden durch Erhitzen des Alkohols mit den betreffenden Anhydriden erhalten.

Der Essigäther $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}$ ist in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich und scheidet sich meist in Oeltröpfchen aus, die später erstarren. Am besten krystallisirt er beim Verdunsten einer Lösung in Ligroïn. Er bildet farblose, glänzende, rhombische Tafeln, welche 49—49.5° schmelzen.

Der Benzoësäureäther $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO---CH}_2\text{OC}_7\text{H}_5\text{O}$ krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in kleinen Tafeln, welche häufig zu längeren, flachen Nadeln aneinander gereiht sind; er schmilzt bei 117—117.5° und ist in Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich.

Die Benzoylameisensäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---COOH}$ ¹⁾ haben wir bis jetzt nur in geringer Quantität erhalten und deshalb auf eine Reindarstellung der Säure selbst Verzicht geleistet; wir haben uns begnügt, ihr Vorhandensein durch Darstellung und vollständige Analyse des Barium- und Silbersalzes zu beweisen. Ein directer Vergleich mit der von Claisen²⁾ aus Benzoylcyanid dargestellten Säure bleibt immerhin noch wünschenswerth und soll demnächst ausgeführt werden.

¹⁾ Uns scheint die Bezeichnung dieser Säure als Benzoylameisensäure oder Benzoylcarbonsäure die zweckmässigste zu sein; die noch vorgeschlagene Bezeichnung als Phenoxyssäure oder Phenylglyoxyssäure deutet weniger die Beziehungen der Säure an (vergl. Kolbe, J. pr. Ch. 16, 29).

²⁾ Diese Berichte X, 429 u. 844.

Das Bariumsalz $(C_6H_5COCO_2)_2Ba$ ist im kalten Wasser schwer löslich, leicht in heissem, es krystallisiert aus der heissen, wässerigen Lösung in glänzenden prismatischen Blättchen; bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man häufig Aggregate prismatischer Krystalle. Das Silbersalz C_6H_5COOAg krystallisiert in concentrisch gehäuften, kleinen, flachen Nadeln oder zugespitzten Täfelchen; es lässt sich aus heissem Wasser gut umkrystallisieren. Die Bildung der Benzoylameisensäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Styrolenalkohol zeigt, dass diese Säure gegen jenes Oxydationsmittel relativ beständig ist; sie legt die Vermuthung nahe, dass auch die Mandelsäure $C_6H_5CH.OHCOOH$ beim Behandeln mit Salpetersäure eine ähnliche Oxydation erfahren und durch Umwandlung der $CH.OH$ -Gruppe in die CO -Gruppe in Benzoylameisensäure übergehen könne. Directe Versuche haben diese Versuche bestätigt; die Mandelsäure lieferte in der That beim Behandeln mit Salpetersäure neben kleinen Mengen von Benzoesäure Benzoylameisensäure, und letztere Säure kann auf diesem Wege ohne Frage in grösserer Menge dargestellt werden. Auch hier haben wir uns vorläufig mit der Darstellung und der Analyse des Barium- und Silbersalzes begnügt; beide Salze stimmten in ihren Eigenschaften mit den oben beschriebenen überein, wir haben sie jedoch noch einer Vergleichung mit den entsprechenden Salzen der Mandelsäure unterzogen, um vollständig sicher zu gehen.

Die Bariumsalze unterscheiden sich schon durch Löslichkeit und äusseres Ansehen, die Silbersalze zeigen dagegen ähnliche Löslichkeit und ähnliche Formen; beim Erhitzen verhalten sie sich jedoch ganz verschieden, das mandelsaure Silber liefert beim Erhitzen ein flüssiges Sublimat von starkem Bittermandelölgeruch, das Silbersalz der durch Oxydation erhaltenen Säure giebt dagegen ein sofort erstarrendes krystallinisches Sublimat (Benzil?)

Die oben als Benzoylcarbinol beschriebene Verbindung: $C_6H_5O_2$ stimmt in ihrem Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung oder alkalische Kupferlösung so sehr mit den Aldehyden überein, dass wir uns die Frage vorlegen mussten, ob der betreffende Körper nicht vielleicht der Aldehyd der Mandelsäure: $C_6H_5 \dots CH.OH \dots COH$ sei, dessen Bildung bei der Oxydation des Phenylglycols ebenfalls erwartet werden konnte.

Diese Frage war um so berechtigter, als bereits von Graebe¹⁾ Angaben über den Essigäther des Benzoylcarbinols vorliegen, die mit den unserigen nicht ganz übereinstimmen. Graebe erhielt den Essigäther aus dem Chlorid des Methylphenylketons- $C_6H_5 \dots CO \dots CH_2Cl$

er giebt den Schmelzpunkt zu 44° an und sagt, die Verbindung krystallisire in grossen rhombischen Tafeln. Das Benzoylcarbinol selbst hat Graebe nicht darstellen können.

Wir dachten anfangs die Constitution unseres Oxydationsproductes einfach durch Behandeln mit schwachen Oxydationsmitteln, welche bei einem Körper der Formel: $C_6H_5 \text{---} CH.OHCOH$ Bildung von Mandelsäure herbeiführen mussten, entscheiden zu können. Das leichte Zerfallen des Alkohols in Bittermandelöl und einen zweiten Körper (Formaldehyd?) machte indessen diese Art der Beweisführung unsicher, da aus den Spaltungsproducten, vorausgesetzt, dass wirklich der Aldehyd der Ameisensäure darin enthalten ist, sehr leicht Mandelsäure gebildet werden konnte.

Unter diesen Umständen blieb uns Nichts anderes übrig, als die Darstellung des Benzoylcarbinols resp. der Derivate desselben aus dem Methylphenylketon zu versuchen. Wir haben, den Versuchen von Graebe folgend, das Chlorid dieses Ketons mit essigsaurem Kali und Alkohol sowie mit benzoësaurem Silber und Toluol erhitzt; in beiden Fällen trat Umsetzung ein, doch haben wir den Essigäther noch nicht ganz von fremden Beimengen befreien können, während wir den Benzoësäureäther leicht rein erhielten. Dieser Aether, dem ohne allem Zweifel die Formel: $C_6H_5.COCH_2OC_7H_5O$ zukommt, stimmt nun in allen Eigenschaften auf das genaueste mit dem Benzoësäureäther unseres Oxydationsproductes überein; er zeigt namentlich das gleiche Verhalten gegen ammoniakalische Silber- oder alkalische Kupferlösung; bei längerem Erhitzen mit diesen Lösungen bewirken beide Aether Reduction.

Aus dem Benzoësäureäther (aus Keton erhalten) liess sich kein Benzoylcarbinol darstellen, wie dieses auch, wenn wir in der That das Carbinol unter Händen hatten, nicht anders erwartet werden konnte. Durch Erhitzen mit Wasser und mit Salzsäure kann zwar Verseifung herbeigeführt werden, aber beide Reagentien wirken weiter ein; beim Erhitzen mit Salzsäure erhält man neben Benzoësäure und dem Chlorid des Methylphenylketons einen braunen, harzigen in Wasser unlöslichen Körper, beim Erhitzen mit Wasser bildet sich Bittermandelöl. Ganz in derselben Weise wird aber auch unser Alkohol von den genannten Reagentien verändert. Nach diesen Versuchen kann nicht daran gezweifelt werden, dass das Oxydationsproduct des Styrolenalkohols Benzoylcarbinol ist und die stark reducirenden Eigenschaften desselben müssen wohl auf das Vorhandensein der Gruppe $CO \text{---} CH_2OH$ zurückgeführt werden, welche leicht in COH und $HCOH$ zerfallen kann und daher wie die Aldehydgruppe wirken muss. Es ist nicht unmöglich, dass in complicirten Verbindungen, in welchen man bis jetzt, auf Grund ihrer reducirenden Eigen-

schaften, die Gruppe COH annimmt, nicht diese, sondern die Gruppe CO---CH₂OH vorkommt.

Wir behalten uns vor, später auf diesen Gegenstand zurückzukommen, und werden zunächst versuchen, durch Oxydation mit Salpetersäure aus anderen zweiwerthigen Alkoholen entsprechende Ketonalkohole, sowie aus Oxysäuren die zugehörigen CO-Säuren darzustellen.

377. G. Krinos: Ueber die Trimellithsäure.

(Eingegangen am 8. August.)

Während man seit Jahren gewohnt ist, in der Reihe der zweifach substituirtten Benzole die Constitution der Carbonsäuren als Grundlage für die Ortsbestimmung anzusehen, sind umgekehrt unter den Triderivaten die Carbonsäuren in Bezug auf die Stellung ihrer Seitenketten nur ungenügend untersucht. Denn für die Trimesinsäure allein ist die Stellung (1, 3, 5) constatirt. In Bezug auf die Constitution der Trimellithsäure und der Hemimellithsäure aber, welche beide noch nicht mit Triderivaten von bekannter Constitution verknüpft sind, beschränkt sich unsere Kenntniss lediglich auf eine Vermuthung von Baeyer¹⁾, nach welcher die Hemimellithsäure, da ihr Verhalten beim Erhitzen dem der Mellithsäure analog ist, auch, wie die Mellithsäure, drei benachbarte Carboxylgruppen enthalte. Hiernach wäre die Trimellithsäure als 1, 2, 4 Verbindung anzusehen. Baeyer selbst betrachtete diese Ableitung nur als eine einigermaassen wahrscheinliche, die er bloss in einer vorläufigen Mittheilung aussprach und auf welche er in seinen ausführlichen Abhandlungen²⁾ nicht wieder zurückkam; ja in seinem „Rückblick“ (Liebig's Ann. 166, 344) erklärt er die Constitution der Tri- und Hemimellithsäure (1, 2, 4 und 1, 2, 3) für unbekannt. Auffallenderweise führen demungeachtet mehrere neuere Lehrbücher die Constitution der Tri- und Hemimellithsäure ohne Vorbehalt als 1, 2, 4 und 1, 2, 3 an.

Da für die Trimesinsäure die Stellung der Seitenketten nachgewiesen ist, so reducirt sich das Problem der Platzbestimmung für die Benzoltricarbonsäuren zunächst auf die Aufklärung der Constitution noch einer ihrer beiden Isomeren, wenn auch selbstredend, zur Bestätigung der so gewonnenen Resultate, die analoge Untersuchung in Bezug auf die dritte Säure noch immer wünschenswerth blieb. Es sind daher von vielen Chemikern Versuche angestellt worden, um, ausgehend von bezüglich ihrer Constitution bekannten Benzolderivaten,

¹⁾ Diese Berichte II, 95.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm., Suppl. 7, 1 und Bd. 166, 325.