

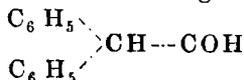
Zur sicheren Feststellung der oben für die flüssigen Körper gegebenen Formel schien uns die Ueberführung derselben in Diphenylessigsäure durchaus geboten, doch haben wir in glatter Weise eine solche nicht erreichen können. Alle Oxydationsmittel, welche wir gleichzeitig bei beiden Oelen anwandten, führten meistens Bildung von Benzophenon herbei, so z. B. Silberoxyd, verdünnte Salpetersäure, verdünnte Chromsäure, übermangansaures Kali, während ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels die Bildung von harzigen Produkten veranlasste. Die leichte Reducirbarkeit einer ammoniakalischen Silberlösung lässt übrigens die Aldehydnatur der betreffenden Körper erkennen und auch das Verhalten gegen saures schwefligsaures Natron führt zu demselben Ergebniss. Beide Oele verbinden sich mit diesem Reagenz zu feinen, in Wasser und in Alkohol leicht löslichen Nadeln, aus denen die ursprünglichen Verbindungen durch Zusatz von kohlsaurem Natron als farblose, stark lichtbrechende Oele abgeschieden werden können.

Da somit die Verbindungen als Aldehyde charakterisirt waren, so haben wir noch versucht, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120—130° Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution derselben zu gewinnen. Bekanntlich geben aromatische Aldehyde, wie Bittermandelöl und Cuminol, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali die zugehörigen Alkohole und Säuren und man nimmt wohl allgemein an, dass diese Reaction für sämtliche aromatischen Aldehyde Gültigkeit habe. Wir erwarteten also aus unseren Verbindungen einerseits Diphenylessigsäure, andererseits Diphenyläthylalkohol zu erhalten. Die Reaction verläuft jedoch hier keineswegs glatt, sondern es entsteht eine ganze Anzahl von Verbindungen. Neben harzigen, nicht weiter beachteten Körpern bildet sich als Hauptprodukt Benzhydrol, welches wir durch Analyse und Ueberführung in den Bernsteinsäureäther charakterisirt haben; ferner wurde Diphenylmethan beobachtet, welches bei einigen Versuchen sogar in vorwiegender Menge auftrat, während Verbindungen von saurem Charakter nur in geringerer Menge nachgewiesen werden konnten.

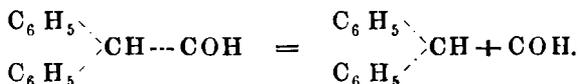
Isolirt haben wir kleine Quantitäten von Benzoësäure neben einer zweiten aus heissem Wasser in langen, bei 142—145° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Säure, welche bei der Oxydation in Benzophenon überging, also wohl als Diphenylessigsäure ¹⁾ angesehen werden darf. Ausserdem waren noch Säuren der Fettreihe entstanden und ein bis jetzt noch nicht weiter studirter Körper, welcher anfangs in das Barytsalz des Säuregemisches überging, beim Behandeln der abgeschiedenen Säuren mit Ammoniak aber ungelöst blieb.

¹⁾ Der Aldehyd aus Isohydrobenzoïn lieferte die Säure leichter in reinem Zustande wie die correspondirende Verbindung aus Hydrobenzoïn, hier wurde sie anfangs ölig und nur allmählig festwerdend erhalten.

Die hier beobachtete Bildung der Diphenylessigsäure dürfte genügen, um für die in Rede stehenden Verbindungen die Formel:

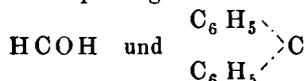


definitiv anzunehmen; dieselbe lässt den leichten Uebergang in Benzophenon bei Einwirkung oxydirender Mittel voraussehen und giebt auch bis zu einem gewissen Grad Aufklärung über die Bildung von Benzhydrol und Diphenylmethan. Man könnte vielleicht annehmen, dass das alkoholische Kali zuerst durch oxydirende Wirkung kleine Mengen von Diphenylessigsäure neben Benzophenon bilde, welches letzteres dann durch Reduction in Benzhydrol und Diphenylmethan überzugehen vermöge. Da wir jedoch bei keinem Versuch Benzophenon nachweisen konnten, so erscheint es uns wahrscheinlicher, dass der grösste Theil des Aldehyds eine Spaltung im Sinne der folgenden Gleichung erleidet:



Die erstere Gruppe kann durch Addition von H in Diphenylmethan, durch Addition von OH in Benzhydrol übergehen, während die Gruppe COH sich zu Ameisensäure oder Kohlensäure oxydiren würde ¹⁾.

Dass die Aldehyde sehr leicht eine Spaltung erleiden, zeigt sich beim Aufbewahren derselben; nach einiger Zeit scheiden sich kleine glänzende Kryställchen ab, während sich gleichzeitig ein sehr stechender Geruch bemerkbar macht und darüber gehaltenes blaues Lackmuspapier geröthet, ammoniakalisches Silberpapier geschwärzt wird. Aus beiden Aldehyden haben wir die Krystalle abgeschieden, die aus Hydrobenzoïn schmelzen bei 212—214°, die aus Isohydrobenzoïn bei 167—168°. Vielleicht findet hier eine Spaltung in



statt, und letzteres verbindet sich dann mit sich selbst zu Tetraphenyläthylen? Hervorgehoben muss der verschiedene Schmelzpunkt der Krystalle werden; derselbe dürfte wohl gegen die absolute Identität (nicht gegen die chemische) der Aldehyde sprechen. Leider ist das Material so schwer zugänglich, dass wir diese freiwillige Zersetzung noch nicht weiter haben verfolgen können.

Die aus den beiden Stilbenalkoholen durch Einwirkung von ver-

¹⁾ Diphenyläthylalkohol kann natürlich bei einem solchen Verlauf der Reaction nicht entstehen und haben wir auch in der That keinen derartigen Körper nachweisen können.

dünnter Schwefelsäure entstehenden festen Verbindungen¹⁾ haben wir wie oben erwähnt als substituirte Aethylenoxyde aufgefasst. War diese Auffassung die richtige, so durfte erwartet werden, dass die betreffenden Körper, welche wir der Kürze wegen als Anhydride bezeichnen wollen, durch Addition von Säuren oder Säureanhydriden in Aetherarten der zugehörigen Alkohole, durch Einwirkung von PCl_5 aber in Chlorderivate des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs übergehen würden.

Wir haben die Einwirkung von Essigsäure und Benzoëssäure, ferner die der entsprechenden Anhydride, sowie die des Phosphorpentachlorids untersucht, konnten aber nur mit dem letzteren Reagenz einigermaßen befriedigende Ergebnisse erzielen.

Benzoëssäure wirkte selbst bei einer Temperatur von $230-240^\circ$ kaum ein; nur aus dem Hydrobenzoïnanhydrid konnten wir neben grösseren Mengen von Bittermandelöl und Stilben in kleiner Menge einen bei $244-245^\circ$ schmelzenden Körper (Hydrobenzoat?) gewinnen, während das Iso-Anhydrid bei derselben Temperatur nur Stilben und Bittermandelöl gab. Letztere sind natürlich in beiden Fällen nur in Folge der angewandten hohen Temperatur aus den Anhydriden entstanden. Günstiger, namentlich bei dem Hydro-Anhydrid, verlief die Einwirkung von Essigsäure; schon beim Erhitzen auf $160-170^\circ$ fand reichliche Bildung von Hydrobiacetat (Schmpkt. 134°) statt; das Iso-Anhydrid lieferte dagegen erst gegen 250° ein Produkt, welches neben Stilben und Bittermandelöl harzige Körper enthielt, die beim Verseifen Spuren von Isohydrobenzoïn lieferten. Ganz ohne Einwirkung auf beide Alkohole zeigten sich die Anhydride der Essigsäure und Benzoëssäure.

Fünffach Chlorphosphor reagirte unter Bildung von POCl_3 schon bei gelinder Wärme auf beide Anhydride; aus beiden erhielten wir das bekannte bei 192° schmelzende Stilbenchlorid $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ ²⁾; ausserdem hatten sich in beträchtlicher Menge halb flüssige, angenehm riechende Körper gebildet. Mit essigsauerm Silber in Eisessiglösung behandelt, gaben die letzteren reichliche Quantitäten von Hydro- und Isohydrobenzoïn, mussten also im Wesentlichen ebenfalls aus einem Chlorid $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ bestehen. Bei den ersten vorläufigen Versuchen mit Iso-Anhydrid erhielten wir übrigens nicht das bei 192° schmelzende Chlorid, sondern ein anderes, in dicken compacten Formen krystallisirendes, dessen Schmelzpunkt bei $152-154^\circ$ lag; bei allen späteren

¹⁾ Dem schon früher über die Eigenschaften der Anhydride Gesagten, können wir noch das Folgende hinzufügen. Beide Anhydride erstarren nach dem Schmelzen amorph und lösen sich dann sehr leicht in Aether, scheiden sich aber sofort im krystallisirten Zustande wieder ab. Bei $150-160^\circ$ beginnen beide sich zu zersetzen, als Spaltungsprodukte treten Stilben und Bittermandelöl auf, bei $180-200^\circ$ geht diese Spaltung rascher vor sich. Ein Uebergang des einen Anhydrids in das andere während des Erhitzens findet nicht statt.

²⁾ Diese Berichte X, 1002.

Versuchen haben wir leider dieses Chlorid nicht wieder erhalten können. Das Auftreten desselben verdient insofern grosses Interesse, als durch die Versuche von Lehmann, sowie des Einen von uns die Existenz eines dritten Stilbenchlorids wahrscheinlich gemacht worden ist¹⁾.

Diese Beobachtungen lassen mit einiger Sicherheit erkennen, dass bei der Bildung dieser sog. Anhydride keine Verschiebung der Kohlenstoffgruppen stattgefunden hat, sie geben aber noch keinen genügenden Aufschluss über die Stellung des Sauerstoffs und lassen es namentlich unentschieden, ob die betreffenden Verbindungen durch $C_{14}H_{12}O$ oder $C_{28}H_{24}O_2$ ausgedrückt werden müssen. Wir haben deshalb beide noch der Oxydation mit Chromsäure, sowie der Reduction mit Phosphor und Jodwasserstoff unterzogen, um einerseits zu Spaltungsprodukten, andererseits durch Ersetzung des O durch H zu dem zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu gelangen.

Die Reduction mit Phosphor und Jodwasserstoff verläuft bei mehrstündigem Erhitzen auf 180—200° ziemlich glatt; neben kleinen Mengen öligler und harziger Verbindungen erhält man aus beiden Körpern Dibenzyl.

Weniger einfach verläuft die Oxydation. Wir hatten eine leicht eintretende Oxydation zu Bittermandelöl und weiter zu Benzoësäure erwartet, und würden darin eine Bestätigung der Formel $C_{14}H_{12}O$ gesehen haben. Statt dessen zeigten sich beide Verbindungen sehr beständig, so dass wir zur Oxydation Chromsäure und Eisessig anwenden mussten. Hierbei erhielten wir allerdings Benzoësäure, aber doch nur als Nebenprodukt oder weiteres Zersetzungsprodukt; als Hauptprodukt der Oxydation lieferten beide Anhydride ein und dieselbe Verbindung, welche zahlreichen Analysen zufolge die Formel $C_{28}H_{22}O_3$ zukommen muss.

Diese Verbindung ist in Alkohol, Aether und Ligroin schwer löslich, in Benzol und heissem Eisessig leicht löslich. Aus heissem Alkohol scheidet sie sich in feinen, weissen, leichten Nadelchen ab, welche bei 154.5—155° schmelzen. Durch längeres Kochen mit Eisessig und Chromsäure wird sie in eine andere Verbindung übergeführt, welche bei etwa 97—98° schmilzt und aus Alkohol oder Aether in sehr schönen Krystallen erhalten werden kann. Beim Erhitzen der Verbindung $C_{28}H_{22}O_3$ mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° tritt Reduction ein, man erhält reichliche Quantitäten von Dibenzyl, aber gleichzeitig noch einen zweiten Körper, welcher der Formel $C_{15}H_{13}O_2$ entspricht. Derselbe ist in Alkohol sehr leicht löslich, in Wasser schwer löslich. Er wird am besten aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol oder aus heissem alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt. Aus dem letztern Lösungsmittel krystallisirt er in feinen, glänzenden

¹⁾ Diese Berichte X, 1002.

Blättchen, welche sich häufig zu langen, flachen Nadeln aneinander reihen, aus Ligroin und Benzol in compacten Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 144—145.5°. Kochen mit Chromsäure und Eisessig oxydirt ihn zu Benzophenon.

Merkwürdigerweise findet sich der Körper $C_{15}H_{13}O_2$ auch unter den Oxydationsprodukten der Anhydride; namentlich das Hydro-Anhydrid lieferte ihn in etwas grösserer Menge, während das Iso-Anhydrid nur Spuren gab.

Das gleiche Verhalten beider Anhydride bei der Oxydation darf wohl als Beweis für die chemische Identität derselben angesehen werden, für welche Annahme auch ihr Verhalten gegen PCl_5 spricht, während sich nicht verkennen lässt, dass die ungleiche Additionsfähigkeit damit nicht ohne Weiteres in Einklang zu bringen ist. Es dürfte indessen als verfrüht erscheinen, näher auf dieses Capitel einzugehen; auch eine specielle Discussion über die den verschiedenen Verbindungen beizulegenden Formeln erscheint unzweckmässig, nur darauf wollen wir hinweisen, dass die Bildung der Verbindungen $C_{28}H_{22}O_3$ und $C_{15}H_{12}O_3$ gegen die Annahme der Formel $C_{14}H_{12}O$ für die Anhydride spricht, diese Formel muss vielmehr verdoppelt werden und die Anhydride würden dann als die wirklichen Aether der 2werthigen Alkohole erscheinen, womit auch das Verhalten gegen PCl_5 in Uebereinstimmung steht. Bei der Bildung von $C_{28}H_{22}O_3$ werden einfach 2 H durch 1 O ersetzt, während die zweite Verbindung $C_{15}H_{13}O_2$ nur durch tiefer greifende Zersetzung und Umlagerung (die Oxydation zu Benzophenon beweist dies letztere) sowohl aus den Aethern als aus deren Oxydationsprodukt entstanden sein kann.

Vielleicht stehen auch die hier beschriebenen Verbindungen mit den Lepidenderivaten in nahem Zusammenhang; beide Reihen enthalten C_{28} und differiren nur mit der Anzahl der H-atome; wir hoffen, dass bereits begonnene Versuche darüber Aufklärung geben werden.

§. Die aus den Stilbenalkoholen durch Austritt von H_2O sich bildenden Verbindungen können, wie wir früher gezeigt haben, auch als Pinakoline aufgefasst werden. Die festen Verbindungen würden dann den α -Pinakolinen, die flüssigen den β -Pinakolinen zugezählt werden müssen. Nach den Untersuchungen von Thörner u. Zincke sind die α -Pinakoline einerseits durch ihre leichte Ueberführbarkeit in die β -Verbindung, andererseits durch ihr Verhalten bei der Oxydation — sie gehen in das ursprüngliche Keton zurück — charakterisirt. In dieser Hinsicht weichen indessen, wie sich aus dem Vorhergehenden ergibt, die sog. Anhydride von den bis jetzt bekannten α -Pinakolinen erheblich ab; nichtsdestoweniger scheinen uns diese Beziehungen zu existiren, da wir bei einzelnen Reactionen thatsächlich Umwandlung in die β -Modification — hier der Aldehyd der Diphenyllessigsäure —

beobachtet haben. So tritt z. B. eine ziemlich glatte Umwandlung beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180—200° ein; weniger glatt ist die Ueberführung beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 100—170°, neben dem Aldehyd wird in geringer Menge das bekannte Stilbenchlorid gebildet. Auch Benzoylchlorid haben wir einwirken lassen, doch tritt hier vorzugsweise Bildung von Stilbenchlorid ein.

18. Ch. Rudolph: Ueber die Einwirkung von Jod auf den phenylirten weissen Präcipitat.

(Eingegangen am 14. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Versuchen Schwarzenbach's¹⁾ wirken Jod und der weisse Präcipitat NH_2HgCl , unter Alkohol zusammengebracht, unter heftiger Explosion auf einander ein und bilden Quecksilberchlorid, Quecksilberjodid, Jodstickstoff und Stickstoff. Interessant war es nun, zu erfahren, wie die Einwirkung des Jods auf den von Forster²⁾ entdeckten, phenylirten weissen Präcipitat verlaufen würde. Diese Untersuchung führte zur Auffindung eines Dijodanilins, dessen Charakteristik der alleinige Zweck dieser Mittheilung ist.

Ich unterlasse es, die Frage zu erörtern, in welcher Weise sich die Bildung des Dijodanilins aus dem Körper $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Hg} \cdot \text{Cl}$ vollziehe. Ich weise nur darauf hin, dass es bei der Annahme der Constitutionsformel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NHg} \cdot \text{HCl}$ für den phenylirten weissen Präcipitat sehr nahe liegt, die Entstehung des Dijodanilins als einen experimentellen Beweis der von Baeyer³⁾ ausgesprochenen Vermuthung über die Bildung von Haloödderivaten organischer Ammoniak aufzustellen. Baeyer hält es für wahrscheinlich, dass bei der Substitution organischer Ammoniakderivate zunächst der mit dem Stickstoff verbundene Wasserstoff ersetzt werde, und dass dann in der so entstandenen Verbindung, einem substituirtten Jodstickstoff, das Haloïd mit einem der Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffradicals die Plätze wechseln. Die von Bunge⁴⁾ ausgeführten Versuche, auf experimentellem Wege Beweise für die Ansicht Baeyer's zu schaffen, waren erfolglos. Ob meine Versuche geeignet sind, diese Frage der Entscheidung näher zu bringen, hoffe ich in einer späteren Abhandlung mittheilen zu können.

Trägt man fein zerriebenes Jod in Alkohol (3 Thle.) ein, in dem der phenylirte weisse Präcipitat (1 Thl.) suspendirt ist, so verschwindet

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1231. Ueber die Zersetzung des weissen Präcipitats durch Jod bei Gegenwart von Wasser vergleiche auch Flückiger, VIII, 1619.

²⁾ Ebendas. VII, 294.

³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm., Suppl.-Bd. VII, 117.

⁴⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm., Suppl.-Bd. VII, 117.