

In kaltem Wasser ist sie unlöslich, äusserst schwer löslich in kochendem, Alkohol löst sie nicht besonders leicht auf, die Lösung reagirt stark sauer; Benzol löst sie in der Kälte sehr schwer, leichter hingegen beim Kochen, beim Erkalten scheidet sie sich aus dieser Lösung in weissen Nadelchen aus.

Alkalien und deren Carbonate lösen die Dibenzoylphenylglycerinsäure leicht auf; durch Säuren wird sie aus dieser Lösung wieder unverändert abgeschieden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 187° , wobei sie sich unter Gasentwicklung zersetzt. Die Ueberführung der Dibenzoylphenylglycerinsäure in den Aethylester durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung ist mir nicht gelungen.

Noch möge bemerkt werden, dass die Phenylglycerinsäure bei der Einwirkung rauchenden Bromwasserstoffs schon bei gewöhnlicher Temperatur in eine Phenylbrommilchsäure übergeht, welche mit der zuerst von Erlenmeyer¹⁾ sowie von Schmitt²⁾ als Zersetzungsprodukt der Bibrompropionsäure beobachteten, von Glaser³⁾ hernach genauer untersuchten isomer, also Phenyl- β -brom- α -hydroxypropionsäure ist. Ueber diese wird Hr. Leschhorn, der mit der genaueren Untersuchung der Phenylglycerinsäure im hiesigen Laboratorium beschäftigt ist, seinerzeit Näheres mittheilen.

München, den 17. Mai. Laboratorium der techn. Hochschule.

253. J. Plöchl und F. Blümlein: Beitrag zur Constitution des Benzoylcarbinols.

(Eingegangen am 23. Mai.)

Aldehyde wie Ketone haben bekanntlich die Fähigkeit, Blausäure anzulagern und in die sogenannten Cyanhydrine, resp. Hydroxycarbonsäuren überzugehen. Diese allgemeine Reaktion ist namentlich in den letzten Jahren auf die verschiedensten Aldehyde und Ketone der Fettreihe und der aromatischen Reihe mit gutem Erfolge angewendet und auf diese Weise eine grosse Zahl von Hydroxysäuren dargestellt worden.

Eine neue Klasse von Körpern, die sich in ihrem Verhalten eng an die Aldehyde und Ketone anschliessen, ist mit der Darstellung der sogenannten Ketonalkohole bekannt geworden. Wir kennen bis jetzt mit Sicherheit nur zwei Repräsentanten dieser interessanten Verbindungen; es sind dies der Acetonalkohol (Acetol)⁴⁾ von Emmerling

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1864, 545.

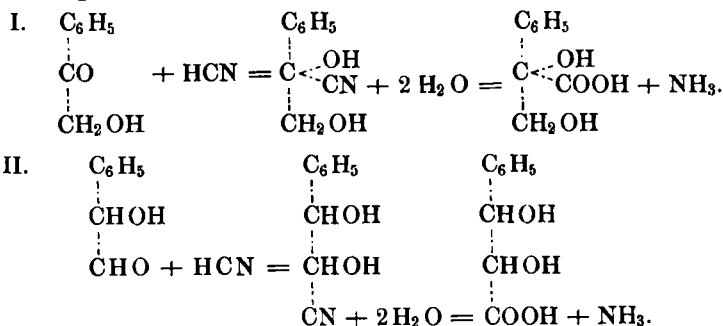
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 127, 319.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 83.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 27.

und das Benzoylcarbinol¹⁾ von Hunaeus und Zincke. Die Entdecker dieser wichtigen Körper haben sich nun auch mit der Aufklärung der Constitution derselben befasst, und wenn man heute ziemlich allgemein annimmt, dass sie als »wahre Ketonalkohole« und nicht als Hydroxysäure-Aldehyde zu betrachten seien, so darf nicht übersehen werden, dass ein direkter Beweis hiefür bislang nicht erbracht wurde; es müsste denn sein, dass die Ausführungen von Hunaeus und Zincke²⁾ über die Constitution des Benzoylcarbinols als absolut beweisend angesehen würden. Indessen schien eine Umlagerung des Acetophenonacetins beim Verseifen von vorneherein nicht undenkbar, ähnlich wie Vinyläthyläther und Phenylvinyläthyläther beim Verseifen nicht die entsprechenden Alkohole, sondern Aldehyde liefern, und konnte es daher nur wünschenswerth sein, weitere Beweise für die Constitution des Benzoylcarbinols beizubringen.

Die oben erwähnte Reaktion haben wir nun auch auf die Ketonalkohole und zwar zunächst auf das leicht zu beschaffende Benzoylcarbinol übertragen, um auf diese Weise einen neuen sichereren Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Constitution dieses Körpers zu erlangen. Besitzt nämlich das Benzoylcarbinol die Struktur, welche seiner Bezeichnung zu Grunde liegt, so muss durch Anlagerung von Blausäure und Verseifung des Nitrils eine Dihydroxycarbonsäure entstehen, welche mit der von Fittig's Schüler, Kast³⁾, auf anderem Wege erhaltenen Atroglycerinsäure identisch ist. Stellt dagegen das Benzoylcarbinol den Aldehyd der Mandelsäure vor, so musste aus diesem durch Anlagerung von Blausäure und Zersetzung des Cyanhydrins eine Säure resultiren, welche mit der zuerst von Anschütz und Kinnicutt⁴⁾ dargestellten und jüngst von A. Lipp als Nebenprodukt bei der Phenyläthylaldehyddarstellung gewonnenen Phenylglycerinsäure übereinstimmt. Nachstehende Formelgleichungen werden das Gesagte erläutern:



¹⁾ Diese Berichte X, 1487.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 27.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 20.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 537.

Das Experiment entschied nun zu Gunsten der ersten Formel.

Das zu diesen Versuchen dienende Benzoylcarbinol war aus Acetophenon durch Bromiren und Acetyliren erhalten worden.

Beim Bromiren des Acetophenons hat sich die jüngst von Möhlau¹⁾ angegebene Methode, sowohl mit Rücksicht auf die gute Ausbeute, als insbesondere der einfachen Operation wegen, als ganz vorzüglich bewährt.

Aus dem Bromacetophenon wurde durch Erhitzen mit alkoholischer Lösung von essigsauerm Kali das Acetin dargestellt, welches schon Graebe²⁾ auf die gleiche Weise aus Chloracetophenon erhalten hatte. Nach dem Umkrystallisiren aus Petroleumäther zeigte es den angegebenen Schmelzpunkt 50° und eine Elementaranalyse bestätigte dessen Reinheit.

Was die Verseifung des Essigäthers mit kohlen sauren Alkalien anlangt, haben wir gefunden, dass sie mit kleinen Mengen ausgeführt erheblich bessere Ausbeuten an Carbinol liefert als bei Anwendung grösserer Portionen. Es tritt dann nur wenig Harz und immer etwas Bittermandelöl auf, welches schon Hunnius³⁾ beobachtete, als er statt kohlen saurer kaustische Alkalien einwirken liess. Das beim Erkalten abgeschiedene Carbinol wird am besten aus Ligroin rein erhalten. Es schmilzt im wasserfreien Zustande bei $86-87^{\circ}$. Die Analyse ergab mit der Formel $C_8H_8O_2$ übereinstimmende Zahlen.

Bringt man reines Benzoylcarbinol mit absoluter Blausäure zusammen, so löst es sich mit grosser Leichtigkeit auf; erst nach langem Stehen dieser Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, etwas rascher beim Erwärmen auf etwa $40-50^{\circ}$ vollzieht sich unter Volumabnahme die Bildung des Cyanhydrins: Bessere Dienste leistet hier wiederum die nascente Blausäure. Die Operation wird dann in derselben Weise ausgeführt, wie es der Eine⁴⁾ von uns bereits früher angeben.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Nitril krystallisirt beim Verdunsten der ätherischen Lösung in langen, dicken Nadeln, welche schon bei 40° erweichen und unter beständiger Abgabe von Blausäure bei $55-57^{\circ}$ schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung gab ein etwas zu niedriges Resultat, was jedenfalls in der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung seinen Grund hat.

Das Cyanhydrin des Benzoylcarbinols löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, schon nach wenigen Minuten tritt Braunfärbung der Lösung und beim Umschütteln Abscheidung eines flockigen Harzes ein. Nach etwa einstündiger Digestion verdünnet man mit Wasser und

¹⁾ Diese Berichte XV, 2464.

²⁾ Diese Berichte IV, 35.

³⁾ Diese Berichte X, 2010.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 1316.

kocht die Lösung zur Ueberführung des Säureamids in die Säure kurze Zeit, wobei sich das Harz zusammenballt und nach dem Erkalten durch Filtration leicht getrennt werden kann. Die klare, fast farblose Lösung muss nun vor dem Eindampfen auf dem Wasserbade von der überschüssigen Salzsäure durch Neutralisation befreit werden, da starke Mineralsäuren auf die entstandene organische Säure zerstörend einwirken.

Der trockene Eindampfrückstand wird mit Aether extrahirt. Durch Umkrystallisiren des noch unreinen Auszuges aus heissem Wasser erhält man eine in Warzen krystallisirende Säure, welche den Schmelzpunkt 146° zeigt und nach der Elementaranalyse die Formel $C_9H_{10}O_4$ besitzt. Sie stimmt in allen Eigenschaften mit der von Kast dargestellten Atroglycerinsäure überein. Zur genaueren Identificirung wurde auch noch das Calcium- und Baryumsalz dargestellt, welche beide, übereinstimmend mit Kast's Angabe, wasserfrei krystallisiren, während die entsprechenden Salze der Stycerinsäure Krystallwasser enthalten. Zu bemerken ist noch, dass auch die Atroglycerinsäure ebenso wie die Stycerinsäure etwas über den Schmelzpunkt erhitzt unter Kohlensäureabspaltung Phenyläthylaldehyd liefert. Rauchende Bromwasserstoffsäure verwandelt die Stycerinsäure nach Lipp in eine Phenylbrommilchsäure, während die Atroglycerinsäure kein Bromsubstitutionsprodukt liefert, sondern hierbei verharzt wird.

Nach diesem Ergebniss kann es wohl kaum mehr einem Zweifel unterliegen, dass das Benzoylcarbinol die ihm von seinen Entdeckern zugeschriebene Constitution besitzt und auch seinen Namen mit Recht verdient. Diese Thatsache dürfte aber zugleich auch als eine Bestätigung für die jüngst von Emmerling¹⁾ in seiner interessanten Mittheilung über eine neue Bildungsweise des Acetols aus Zucker ausdrücklich hervorgehobene Struktur dieses Körper als Acetonalkohol dienen, da letzteres das völlige Analogon des Benzoylcarbinols in der Fettreihe vorstellt.

München, 21. Mai 1883. Chem. Laborat. d. techn. Hochschule.

254. Br. Pawlewski: Zur Dampfdichte-Bestimmung.

(Eingegangen am 23. Mai.)

Es ist unstreitig, dass die Methoden der Dampfdichtebestimmung durch V. Mayer ungemein vereinfacht wurden. Diese Methode jedoch, sowie auch ihre späteren Veränderungen sind nur Vereinfachungen bis zu einer gewissen Grenze — sie sind einfacher und leichter nur im Ver-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 337.