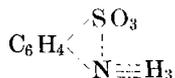


Man könnte aus diesen Thatsachen schliessen, dass die Sulfanilsäure $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ im freien Zustande nicht existirt, sondern dass in ihr die Sulfo-Gruppe mit der Amidogruppe eine Bindung eingeht, und hier gewissermaassen eine Salzbildung eintritt. Es lässt sich dieses durch nachstehende Formel anschaulich machen:



Ein solcher Körper kann durch Essigsäureanhydrid ebensowenig acetylirt werden, wie beispielsweise schwefelsaures Anilin. Im Natriumsalz $\text{NaSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ dagegen liegt die Amidogruppe frei und wird deshalb mit Leichtigkeit acetylirt, ebenso wie dieses beim freien Anilin der Fall ist. Setzt man aus dem gebildeten Salz die Säure in Freiheit, so wirkt der vorhandene Sulfo-Group auf die Acetylamidogruppe beim Erwärmen verseifend, gerade wie es bei Einwirkung einer Mineralsäure auf Acetanilid der Fall ist.

Wir haben nach und nach eine grössere Anzahl von acetylirten Amidosulfosäuren dargestellt. Die Metaamidobenzolsulfosäure, die Sulfosäuren des Ortho- und Paratoluidins sowie des α -Naphthylamins (Naphthionsäure von Piria) liessen sich in Form ihrer Salze mit grosser Leichtigkeit acetyliren. Die Sulfosäure des Orthotoluidins zeigte hier in sofern ein von den übrigen Säuren abweichendes Verhalten, als sie schon im freien Zustande beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat überging.

Es lässt sich diese Verschiedenheit um so schwieriger erklären, als in dieser Säure, ebenso wie in der Sulfanilsäure, die Amidogruppe zur Sulfo-Gruppe in der Parastellung steht.

Wiesbaden, im März 1884.

181. Th. Zincke: Ueber zwei isomere Phenylmethylglycole. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 28. März.)

Vor längerer Zeit habe ich Versuche mitgetheilt, aus denen hervorgeht, dass sich aus einem einheitlichen Stilbenbromid oder Chlorid zwei verschiedene zweiwerthige Alkohole — das Hydro- und Isohydrobenzoïn — darstellen lassen, welche durch dieselbe Formel,

$\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH}$
 durch $\begin{array}{c} | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH} \end{array}$ ausgedrückt werden müssen¹⁾. Aehnliche Versuche habe ich dann später in Gemeinschaft mit C. Wachendorff

¹⁾ Diese Berichte X, 999 und Ann. Chem. Pharm. 198, 128 und 129.

und A. Breuer mit dem Styrolenbromid $C_6H_5CHBrCH_2Br$ an-
gestellt¹⁾; aus diesem Bromid konnte aber nur ein einziger zwei-
werthiger Alkohol, der Styrolenalkohol oder das Phenylglycol,
dargestellt werden; derselbe schliesst sich in seinem allgemeinen Ver-
halten an die Hydrobenzoïne an.

Für die Isomeriefage haben diese Versuche, so sehr auch sonst
der erhaltene Styrolenalkohol Interesse verdiente, somit keine wei-
teren Beiträge geliefert, und habe ich deshalb in Gemeinschaft mit A.
Hebebrand ein anderes Dibromid, welches dem Stilbenbromid näher
steht als das Styrolenbromid, in Untersuchung gezogen, nämlich das

Dibromid,
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \text{---} CH \cdot Br \\ | \\ CH_3 \text{---} CH \cdot Br \end{array}$$
 welches, wie Radziszewski²⁾ gezeigt

hat, durch Bromiren von Propylbenzol in der Wärme erhalten
werden kann.

Das Propylbenzol wurde nach der von Fittig angegebenen Me-
thode erhalten; die Ausbeute ist eine recht gute und das Produkt
nach einmaligem Destilliren über Natrium völlig rein. Zur Darstellung
des Dibromids wurde genau so verfahren wie bei der Darstellung
des Styrolenbromids aus Aethylbenzol; die Ausbeute bleibt beträcht-
lich hinter der berechneten zurück³⁾, da grössere Quantitäten von
ölgigen Nebenprodukten entstehen, welche durch Waschen mit kaltem
Alkohol und Auspressen entfernt werden müssen.

Das erhaltene, krystallinische Dibromid wurde zunächst durch
fractionirte Krystallisation auf seine Reinheit resp. Einheitlichkeit ge-
prüft; sämmtliche Krystallisationen hatten gleiches Ansehen und gleichen
Schmelzpunkt (66—67^o), es lag somit ein einheitlicher Körper vor.

Aus diesem Phenylmethyläthylenbromid haben wir, ähnlich
wie aus dem Stilbenbromid (Diphenyläthylenbromid), zwei isomere

Phenylmethylglycole
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \text{---} CH \cdot OH \\ | \\ CH_3 \text{---} CH \cdot OH \end{array}$$
 darstellen können, welche

sich durch Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheiden.

α -Phenylmethylglycol.

Diese Modification bildet sich wenn das Dibromid in essigsaurer
Lösung mit essigsaurem Kali gekocht wird. Der entstandene Essig-
äther wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit Aether ausgezogen
und durch Erhitzen mit alkoholischem Kali verseift. Durch Destilliren
im Wasserdampfstrom entfernt man das stets in grösserer Menge vor-

1) Diese Berichte X, 1004; XI, 1399 und Ann. Chem. Pharm. 216, 268.

2) Jahresber. 1874, 393.

3) Aus 280 g Propylbenzol wurden 320 g Dibromid erhalten.

handene Monobromid, $C_6H_5C_3H_4Br$, und zieht schliesslich die alkalische Flüssigkeit wiederholt mit Aether aus. Beim Abdestilliren des letzteren bleibt der α -Alkohol als schwach gelblich gefärbtes Oel zurück, das nach dem Trocknen im Wasserbade beim längeren Stehen krystallinisch erstarrt. Aus 100 g Dibromid wurden 25 g Alkohol erhalten.

Der α -Alkohol ist in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich, in Ligroin und in Benzin nur wenig löslich; er ist schwer im krystallisirten Zustande zu erhalten, da ihn die Lösungen beim Verdunsten meistens als langsam erstarrendes Oel zurücklassen. In guten, oft sehr grossen Krystallen erhält man den Alkohol, wenn eine ätherische Lösung mit Benzin versetzt an der Luft verdunstet; unter der Aether-Benzinlösung bildet sich dann eine syrupdicke Schicht, aus welcher sich grosse, glänzende, tafelförmige Krystalle abscheiden. Diese Krystalle gehören, wie mir Dr. Bodewig mittheilt, dem mono- oder dem asymmetrischen Systeme an, sie spalten gut nach einer prismatischen Fläche, nach welcher sie auch Zwillinge bilden; die Winkelmessungen ergaben schwankende Werthe.

Der Schmelzpunkt liegt bei $52-53^{\circ}$, einmal geschmolzen bleibt der Alkohol lange flüssig.

Bei der Verbrennung im offenen Rohr wurden gefunden:

	Gefunden	Berechnet
C	70.88	71.05 pCt.
H	7.93	7.90 »

β -Phenylmethylglycol.

Der Benzoësäureäther dieser Modification wird in unreinem Zustande als dicke, syrupförmige, nicht erstarrende Masse erhalten, wenn man das Dibromid mit benzoësaurem Silber in Benzol- oder Toluollösung erhitzt. Durch Verseifen des unreinen Aethers, Entfernen der Nebenprodukte und Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Aether wird der Alkohol rein erhalten. Leichter und in bedeutend besserer Ausbeute erhält man denselben Alkohol, wenn das Dibromid mit einer Lösung von kohlensaurem Kali (1 : 6) 3—4 Tage gekocht wird. Nach Entfernung des entstandenen Monobromids entzieht man durch Ausschütteln mit Aether der Kalilösung den Alkohol; derselbe bleibt beim Verdunsten des Aethers ölig zurück, erstarrt aber meistens bald.

Der β -Alkohol ist in den oben erwähnten Lösungsmitteln ebenfalls leicht löslich, aber viel weniger leicht als der α -Alkohol. Beim Verdunsten seiner Lösung in Aceton oder in Aether erhält man ihn in Krystallen; die aus der Acetonlösung erhaltenen sind meist dünne, flache Tafeln, die aus der Aetherlösung sind besser ausgebildet.

Nach Dr. Bodewig's Untersuchung gehören sie dem monosymmetrischen Systeme an, sind tafelförmig nach der Basis, nach welcher

sie auch gut spalten. Ausser der Basis kommt noch ein Prisma und eine negative Hemipyramide vor, deren Winkel sich der matten Flächen wegen nicht messen liessen. Die Auslöschungen sind auf der Basis diagonal.

Der Schmelzpunkt des β -Alkohols liegt bei $92-93^\circ$, beim Erkalten erstarrt die geschmolzene Masse sehr bald.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	70.25	70.77	71.05 pCt.
H	7.91	7.89	7.90 »

In den beschriebenen beiden Phenylmethylglycolen liegt also wieder ein Fall von Isomerie vor, der durch unsere Formeln nicht ausgedrückt werden kann. Beide Alkohole entsprechen ganz den Hydrobenzoïnen, sie entstehen in analoger Weise; der niedrig schmelzende mit essigsauerm Kali, der höher schmelzende mit benzoësaurem Silber (resp. mit kohlsaurem Kali). Wie es scheint, entstehen stets beide Hydrobenzoïne gleichzeitig bei den verschiedenen Darstellungsmethoden, wenn auch die eine immer in geringerer Quantität. Ob dasselbe auch hier der Fall ist, müssen wir vorläufig unentschieden lassen; die physikalischen Eigenschaften der beiden Phenylmethylglycole erschweren sehr den Nachweis geringer Quantitäten des einen neben grösseren des andern.

Die Hydrobenzoïne lassen sich nicht direkt ineinander überführen, ebenso wenig ist dieses bei den Phenylmethylglycolen der Fall; die α -Modification bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig; hinzugefügte β -Modification bewirkt rascheres Erstarren, aber der α -Alkohol bleibt ganz unverändert, er geht nicht in dem β -Alkohol über; die Beziehungen beider Alkohole sind also andere, wie die der beiden Benzophenone oder der *p*-Tolylphenylketone.

Bei den Hydrobenzoïnen gelingt die Umwandlung mit Hilfe der Benzoësäureäther, d. h. das Isohydrobenzoïn giebt bei der Einwirkung von Benzoësäureanhydrid neben dem Isobenzoat auch Hydrobenzoïnbenzoat. Aehnliche Uebergänge scheinen auch hier stattzufinden, die entstandenen Benzoësäureäther sind aber noch nicht analysirt und nicht verseift worden und unterlassen wir deshalb weitere Angaben.

Da sowohl aus dem Stilbenbromid:

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\cdots\text{CHBr} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdots\text{CHBr} \end{array}, \text{ als auch}$$

aus dem Phenylmethyläthylenbromid:

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\cdots\text{CH} \cdot \text{Br} \\ | \\ \text{CH}_3\cdots\text{CHBr} \end{array} \text{ zwei iso-}$$

mere Alkohole haben dargestellt werden können, während aus dem Styrolenbromid:

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---CHBr} \\ | \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$$

nur ein einziger erhalten werden konnte, so liegt die Vermuthung nahe, dass alle Bibromide von der Formel:

$$\begin{array}{c} \text{X---CHBr} \\ | \\ \text{X---CHBr} \end{array}$$

worin X ein aromatisches Radikal (C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ u. s. w.) oder ein Alkyl (CH_3 , C_2H_5 u. s. w.) bedeutet, zwei Alkohole liefern werden, während die Bibromide

$$\begin{array}{c} \text{X---CHBr} \\ | \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$$

nur einen Alkohol zu liefern im Stande sind. Das Butylenbromid:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---CH} \cdot \text{Br} \\ | \\ \text{CH}_3\text{---CH} \cdot \text{Br} \end{array}$$

müsste demnach zwei 2 werthige Alkohole liefern, das isomere Bromid:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH} \cdot \text{Br} \\ | \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$$

dagegen nur einen. So weit es angeht, sollen diese Fragen experimentell entschieden werden.

Abgesehen von der Isomerie bietet das Phenylmethylglycol noch nach einer anderen Seite hin Interesse; es ist ein Homologes des Styrolenalkoholes und wird sich diesem ähnlich verhalten. Mit Salpetersäure wird es sich oxydiren lassen und in

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---CO} \\ | \\ \text{CH}_3\text{---CH} \cdot \text{OH} \end{array}$$

oder

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---CH} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{---CO} \end{array}$$

und weiter in ein Deketon übergehen. Mit verdünnter Schwefelsäure wird es ein α - und β -Pinakolin (Phenylmethylacetaldehyd) liefern und fraglich bleibt nur noch, ob es ähnlich wie der Styrolenalkohol durch mässig concentrirte Schwefelsäure in einen Kohlenwasserstoff überzugehen vermag. Ein solcher Uebergang wäre von Wichtigkeit, da dadurch Licht auf die Constitution des aus dem Styrolenalkohol erhaltenen Kohlenwasserstoffs: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ (Diphenylbutin. Beilstein, Handb. der org. Chem.) geworfen werden würde. Dieser Kohlenwasserstoff¹⁾ entsteht wahrscheinlich aus vorhergebildeten Phenylacetaldehyd und seine Constitution, die bei Condensationen der Aldehyde gemachten Erfahrungen zu Grunde gelegt, würde durch die Formel:

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---C---CH} \\ || \quad || \\ \text{HC---C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

ausgedrückt werden müssen.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1402.

Mit dieser Formel steht das Verhalten des Kohlenwasserstoffs, wie ich mit A. Breuer¹⁾ gezeigt habe, nicht ganz in Einklang und erscheint dieselbe daher fraglich. Ist sie richtig und kommt die Condensation durch den Aldehyd: $C_6H_5CH_2-COH$ zu Staude, so kann das Phenylmethylglycol keinen derartigen Kohlenwasserstoff liefern; ist sie nicht richtig, findet ein anderer Condensationsvorgang statt, so ist die Bildung eines Kohlenwasserstoffs: $C_{18}H_{16}$ möglich.

Nach dieser Richtung sollen die Versuche zunächst fortgesetzt werden.

182. E. Kronfeld: Ueber Oxynaphtochinonimid (Oximidonaphtol) und Amidonaphtochinonimid (Diimidonaphtol).

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 28. März.)

Gelegentlich seiner Untersuchungen über das Oxythymochinon (diese Berichte IX, 1779) hat Liebermann für das sogenannte

Oximidonaphtol die Formel $C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} O \\ NH_2 \end{array} \right.$ aufgestellt, während Zincke

aus seinen Versuchen (diese Berichte XV, 481) folgern zu müssen

glaubt, dass die ältere Formel $C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} O \\ NH \\ OH \end{array} \right.$ die richtigere sei. Erstere

Auffassung würde das Oximidonaphtol dem α -Anilidonaphtochinon,

$C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} O \\ NHC_6H_5 \end{array} \right.$ an die Seite stellen, letztere dagegen dem β -Naphtochinoanilid, $C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} O \\ NC_6H_5 \\ OH \end{array} \right.$ Versuche, welche ich auf Veranlassung

von Professor Zincke angestellt habe, zeigen, dass in der That Analogien mit dem β -Naphtochinonanilid vorhanden sind; das Oximidonaphtol zeigt wie dieses, wenn auch in geringerem Maasse, saure Eigenschaften; es vermag Salze zu bilden, während Aether nicht erhalten werden konnten.

Die Darstellung des Oximidonaphtols geschah nach der von Graebe und Ludwig (Ann. Chem. Pharm. 154, 307) angegebenen Methode. Reines, aus Wasser und Salzsäure umkrystallisirtes, salzsaures Amidonaphtochinonimid (Diimidonaphtol) wird in wässriger Lösung mit Ammoniak so lange gekocht, als noch Ammoniak auftritt.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1995; XIII, 631; XIV, 1896.