

Bedingungen gewonnen sind, um Behauptungen zu erklären, welche sonst als einander widersprechend angesehen werden könnten.

Wir nehmen diese Gelegenheit wahr, um unsere Absicht kundzugeben, die physiologische Seite dieser Beobachtungen zu erforschen. Gapon und Dupetit haben gezeigt, dass bei der Reduction von Nitraten bei Anwesenheit von Asparagin durch das Bacterium *Denitrificans* Stickoxydul in beträchtlicher Menge gebildet wird (Ann. Station agron. de Bordeaux 1886). Unser Freund, Herr A. G. Green, hat uns mitgetheilt, dass die Zunahme des Schimmels auf einem Stoff, der mit »Primulin« — dem von ihm selbst entdeckten Abkömmling des Dehydrothiitoluidins — gefärbt und im Dunkeln aufbewahrt war, wie er beobachtete, von einer Diazotirung der Base begleitet war. Wir haben gefunden, dass Primulin leicht in die fibrovascularen Bündel von Blättern und Stielen eindringt; dasselbe könnte also unter gewissen Bedingungen dazu benutzt werden, um die Anwesenheit von salpetriger Säure in Pflanzentheilen zu diagnosticiren.

Vor einigen Jahren haben Victor Meyer und Schulze die wahrscheinlichen Functionen des Hydroxylamins im Pflanzenleben untersucht (diese Berichte XVII, 1554), ihre Versuche führten jedoch zu einem negativen Schluss.

Es scheint jedoch andererseits wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf solche Verbindungen, wie die Lignocellulosen, Oxime gebildet werden, und die Verfolgung dieser Wahrscheinlichkeit liegt mit im Plane unserer Untersuchung.

284. K. Auwers: Zur Kenntniss der Hydrobenzoïne und ihrer Anhydride.

(Eingegangen am 29. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Bei seinen ausgedehnten Untersuchungen über die Hydrobenzoïne hat Zincke¹⁾ auch das Verhalten dieser Körper gegen concentrirte Salpetersäure einer erneuten Prüfung unterzogen. Hierbei wurde festgestellt, dass beide Verbindungen bei mässig erhöhter Temperatur von der Säure je nach der Dauer ihrer Einwirkung zu Benzoïn oder Benzil oxydirt werden. Ein Unterschied war nur insofern zu bemerken, als das Hydrobenzoïn direct krystallinisches Benzoïn oder Benzil lieferte, während die Oxydationsproducte der Isoverbindung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 241 ff; 198, 115 ff.

stets harzartig ausfielen und oft nur schwierig und allmählich in den krystallinischen Zustand übergeführt werden konnten. In einem Falle jedoch beobachtete Zincke¹⁾ ein abweichendes Verhalten des Isohydrobenzoïns. Aus dem harzigen Oxydationsproducte liessen sich nämlich glasglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 98° isoliren, und bei einem zweiten Versuch, bei welchem die Salpetersäure längere Zeit eingewirkt hatte, wurde ein Körper gewonnen, der in kleinen, gelben Nadeln krystallisirte und bei 78°—81° schmolz. Die Schmelzpunkte des Benzoïns und des Benzils liegen bei 137°, bezw. 95°. Zincke hielt es für wahrscheinlich, dass in diesen Substanzen ein zweites Benzoïn und Benzil vorlägen, doch gelang es ihm trotz wiederholter Bemühungen nicht, diese Verbindungen bei späteren Versuchen wieder zu erhalten, vielmehr traten an ihrer Stelle regelmässig gewöhnliches Benzoïn und Benzil auf.

Diese Beobachtung Zincke's gewann nach der Entdeckung und eingehenden Untersuchung der isomeren Benziloxime ein erhöhtes Interesse, da nach der von V. Meyer früher vertretenen Auffassung die Existenz analoger stereochemisch isomerer Benzile nicht ausgeschlossen erschien. Es wurde daher bereits vor etwa einem Jahre eine Reihe von Versuchen angestellt, um womöglich die Zincke'schen Körper wieder aufzufinden.

Dieses Ziel ist, wie gleich bemerkt sei, allerdings nicht erreicht worden, doch sind bei dieser Gelegenheit einige neue Beobachtungen in der Hydrobenzoïngruppe gemacht worden, die hier nachträglich in Kürze mitgetheilt werden mögen.

Oxydation der Hydrobenzoïne.

Concentrirte Salpetersäure vom specifischen Gewicht circa 1.4 greift beide Hydrobenzoïne schon bei Zimmertemperatur ziemlich rasch an; nach 1—2 Stunden sind einige Zehntel Gramm, die mit etwa der zehnfachen Menge Salpetersäure übergossen sind, zu Benzoïn oxydirt. Bei dem Hydrobenzoïn verläuft die Oxydation rascher als bei der Isoverbindung. Letztere wird anfangs für kurze Zeit ölig, erstarrt dann aber zu einem Brei von Nadeln, die annähernd reines Benzoïn darstellen. Wird dagegen während der Oxydation die Temperatur durch gelindes Erwärmen ein wenig gesteigert, so erstarrt das Reactionsproduct aus Isohydrobenzoïn nicht, sondern bleibt hartnäckig ölig. Auch unter Eiskühlung vollzieht sich die Oxydation, nur bedeutend langsamer als bei gewöhnlicher Temperatur. Auch in diesem Falle erhält man aus beiden Hydrobenzoïnen direct gut krystallisirtes Benzoïn, andere Producte wurden trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen niemals beobachtet.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 281; 198, 124.

Auch das Anhydrid des Hydrobenzoïns wird bei Zimmertemperatur von concentrirter Salpetersäure allmählich oxydirt.

Rothe rauchende Salpetersäure, welche mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt ist, führt beide Hydrobenzoïne sofort in Benzoïn über.

Durch Chromsäure werden die Hydrobenzoïne nach der Angabe von Zincke¹⁾ in der Hitze zu Benzaldehyd oxydirt. Ebenso wirkt eine Auflösung von Kaliumbichromat in Eisessig in der Kälte.

Auch eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat, die mit einem Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist, verwandelt schon in der Kälte beide Alkohole ziemlich rasch zu Bittermandelöl. Einmal wurde bei der Oxydation des Hydrobenzoïns daneben eine kleine Menge Benzil gewonnen.

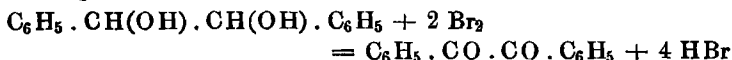
Einwirkung von Brom auf die Hydrobenzoïne.

Die Lösung von 1 g Hydrobenzoïn in Eisessig wurde auf etwa 100° erhitzt und dann tropfenweise mit Brom versetzt, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwand. Beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich gegen 0.2 g Stilbenbromid ab. Aus dem Filtrat wurden durch Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol 0.7 g reines Benzil gewonnen.

Isydrobenzoïn verhielt sich völlig gleich.

Auch das Hydrobenzoïnanhydrid lieferte bei der gleichen Behandlung ein Gemisch von Stilbenbromid und Benzil.

Unter den angegebenen Bedingungen bewirkt somit das Brom eine rasche und verhältnissmässig glatte Oxydation der Alkohole zu dem entsprechenden Diketon, welches sich nach der Gleichung:



bildet.

Eine ähnliche Reaction findet statt, wie v. Pechmann²⁾ gefunden hat, wenn man Bromwasser im Sonnenlicht auf Hydrobenzoïn einwirken lässt, doch verläuft in diesem Falle die Oxydation langsam und schwierig.

o-Tolylycyanat und die Hydrobenzoïne.

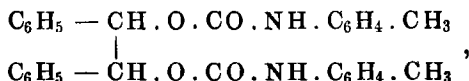
Bekanntlich liefern stereochemisch isomere Oxime bei der Behandlung mit Phenylcyanat nicht identische, sondern isomere Producte. Um das Verhalten der isomeren Hydrobenzoïne einem derartigen Reagens gegenüber kennen zu lernen, unterwarf Hr. Dr. Cantzler dieselben der Einwirkung des *o*-Tolylycyanats, welches uns an

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 198, 121.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2428.

Stelle des Phenylcyanats grade zur Verfügung stand. In der Kälte und ebenso bei mehrstündiger Digestion auf dem Wasserbade am Rückflusskühler findet zwischen dem Hydrobenzoin und dem Cyanat keine Reaction statt. Dagegen erhält man das gewünschte Additionsproduct, wenn man eine Mischung von 1 Mol. Hydrobenzoin und 2 Mol. *o*-Tolylcyanat 2 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Man wäscht etwa noch vorhandenes Cyanat mit Benzol fort und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um.

Der Körper bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 233° bis 234° und entspricht der Formel



wie durch eine Stickstoffbestimmung bewiesen wurde.

0.2810 g Substanz gaben 14.3 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 753 mm Druck.

| | |
|---|-----------|
| Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ | Gefunden |
| N 5.83 | 5.88 pCt. |

In gleicher Weise gewinnt man aus dem Isohydrobenzoin ein isomeres Additionsproduct, welches in Eisessig viel leichter löslich ist als die oben beschriebene Verbindung. Man krystallisirt daher den Körper am besten aus heisser, verdünnter Essigsäure um, aus der er sich in kleinen Nadelchen abscheidet. Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 163°.

Stickstoffbestimmung.

0.1745 g Substanz gaben 9.0 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 754 mm Druck.

| | |
|---|-----------|
| Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ | Gefunden |
| N 5.83 | 5.88 pCt. |

Stilbenbromid und Kaliumsulfhydrat.

2 g Stilbenbromid wurden mit 10 g einer starken alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat 10 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Es hatte sich in reichlicher Menge Stilben gebildet; andere greifbare Producte konnten nicht isolirt werden.

Diese glatte Bildung von Stilben aus reinem Bromid ist auffallend, da man an seiner Stelle eher die Bildung von Monobromstilben $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CBr} - \text{C}_6\text{H}_5$ oder Tolan $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ hätte erwarten sollen. In ähnlicher Weise entsteht nach den Beobachtungen von Forst und Zincke¹⁾ Stilben an Stelle der genannten Körper bei der Einwirkung von essigsäurem Kalium oder oxalsäurem Silber auf Stilbenbromid.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 290.

Diphenylacetaldoxim.

Bei der Darstellung der Anhydride der Hydrobenzoïne nach dem Zincke'schen Verfahren¹⁾ wurde als Nebenproduct Diphenylacetaldehyd, $(C_6H_5)_2CH \cdot CHO$, gewonnen, der von Breuer und Zincke²⁾, sowie neuerdings von Weise³⁾ untersucht worden ist.

Zur weiteren Charakterisirung dieses Aldehyds wurde sein Oxim dargestellt. Man erhält dasselbe leicht, wenn man den Aldehyd in wässrig-alkoholischer Lösung etwa eine halbe Stunde mit überschüssigem Hydroxylamin und der nöthigen Menge Soda bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt und dann das Reactionsproduct in üblicher Weise behandelt. Auch salzsaures Hydroxylamin führt den Aldehyd in sein Oxim über, doch muss in diesem Falle das Gemisch längere Zeit stehen.

Das Oxim wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem, heissem Alkohol gereinigt. Es bildet feine, weisse Nadeln, die bei 120° schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung, welche Hr. v. Meyenburg so freundlich war auszuführen, bestätigte die Zusammensetzung des Körpers. 0.1585 g gaben 9.5 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 752 mm Druck.

| | |
|---------------------------|-----------|
| Ber. für $C_{14}H_{13}NO$ | Gefunden |
| N 6.63 | 6.91 pCt. |

Bei einzelnen Versuchen wurden neben dem beschriebenen Oxim noch geringe Mengen einer stickstoffhaltigen, alkalilöslichen Substanz erhalten, welche bedeutend höher — bei ca. 145° — schmolz. Da es nicht gelang, in bequemer Weise grössere Quantitäten dieses Körpers darzustellen, so wurde auf die nähere Untersuchung desselben verzichtet, und es muss dahingestellt bleiben, ob in ihm vielleicht ein isomeres Oxim des Diphenylacetaldehyds vorliegt.

Moleculargrösse der Hydrobenzoïnanhydride.

In letzter Zeit sind von verschiedenen Seiten⁴⁾ stereochemische Formeln für die Hydrobenzoïne aufgestellt worden, um deren Isomerie zu erklären. Bei der Begründung und Discussion dieser Formeln spielt die Anhydridbildung der Hydrobenzoïne eine gewisse Rolle, doch ist über die Constitution und Moleculargrösse dieser Anhydride selbst nichts Näheres bekannt. Auf Grund ihrer Versuche lassen nämlich Breuer und Zincke⁵⁾ die Frage offen, ob diese Verbin-

¹⁾ Breuer und Zincke, Ann. Chem. Pharm. 198, 156.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 198, 180.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 248, 34.

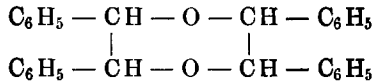
⁴⁾ Vergl. v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 258, 185 f.; Willgerodt, Journ. für prakt. Chem. [2] 41, 297 ff.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 198, 149 f., 160 ff., 180.

dungen als innere Anhydride der Hydrobenzoïne zu betrachten sind,

ihnen also die Formel $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} \end{array} \text{O}$ zukommt; oder ob in ihnen

ätherartige Verbindungen von der Zusammensetzung



vorliegen. Letztere Annahme halten die genannten Forscher für die wahrscheinlichere, da bei der Oxydation der Anhydride Körper mit 28 Kohlenstoffatomen entstehen, doch erscheint ihnen auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das eine Anhydrid der einfachen, das andere aber der letzterwähnten doppelten Formel entspricht, die Verbindungen also polymer sind.

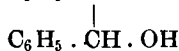
Eine Bestimmung des Moleculargewichts der beiden Körper nach der Raoult'schen Methode hat Zincke's Vermuthung als richtig erwiesen: beide Anhydride besitzen das doppelte Moleculargewicht und stellen daher die Aether der Hydrobenzoïne dar.

Die folgenden Zahlen sind von Hrn. Prof. E. Beckmann mit Hülfe seines neuen Gefrierapparates ermittelt worden, wofür ich Demselben herzlichen Dank sage.

Schmelzpunkt des Eisessigs: 16^o.3.

| Eisessig Gramm | Substanz Gramm | Beobachtete Erniedrigung | Gefundenes Moleculargewicht | Berechnet für C ₂₈ H ₂₄ O ₂ |
|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|--------------------------------|---|
| 1. Hydrobenzoïnanhydrid. | | | | |
| 15.80 | 0.1333 | 0 ^o .089 | 370 | 392 |
| 15.80 | 0.2711 | 0 ^o .167 | 401 | — |
| 17.26 | 0.1601 | 0 ^o .090 | 402 | — |
| 17.26 | 0.3375 | 0 ^o .190 | 401 | — |
| 2. Isohydrobenzoïnanhydrid. | | | | |
| 15.42 | 0.1453 | 0 ^o .093 | 395 | 392 |
| 15.42 | 0.2728 | 0 ^o .177 | 397 | — |

Natürlich schliessen die gefundenen Zahlen die Möglichkeit nicht aus, dass die beiden Aether zu einander in demselben Verhältniss stehen wie die Weinsäure zur Traubensäure, da eine derartige Polymerie sich bekanntlich mit Hülfe der Raoult'schen Methode nicht nachweisen lässt. Das Gleiche gilt für die Hydrobenzoïne selbst, die beide bei der kryoskopischen Untersuchung Zahlen liefern, welche auf die einfache Formel C₆H₅ . CH . OH stimmen.



Bezüglich der Eigenschaften der beiden Anhydride oder Aether habe ich den Angaben von Zincke und Breuer nichts hinzuzufügen. Bemerket sei nur, dass man diese Körper sehr rasch und bequem aus den Hydrobenzöinen und Phosphorsäureanhydrid darstellen kann. Verreibt man ungefähr gleiche Gewichtsmengen der betreffenden Substanzen mit einander, so verflüssigt sich bald die Masse unter lebhafter Erwärmung; wendet man dagegen auf 2 Gewichtstheile des Hydrobenzöins etwa 1 Theil Phosphorsäureanhydrid an, so muss man durch gelindes Erwärmen die Reaction einleiten, welche sich aber dann ohne weitere Wärmezufuhr rasch durch die ganze Masse fortpflanzt. Zum Schluss erhitzt man wieder wenige Augenblicke über der Flamme. Das Reactionsproduct besteht in jedem Falle aus zwei Schichten: einer schweren, gelben, öligen, welche das Anhydrid darstellt, und einer trüben, wässrigen. Fügt man zu dem Ganzen Wasser hinzu und reibt mit einem Glasstabe, so verwandeln sich die Oele in feste Massen, welche man auf Thon streicht und durch Umkrystallisiren reinigt.

Besonders empfiehlt sich dieser Weg für die Darstellung des Hydrobenzöinanhydrids: durch einmaliges Umkrystallisiren des Rohproductes aus siedendem Alkohol erhält man gegen 40 pCt. des angewandten Hydrobenzöins an völlig reinem Anhydrid vom Schmelzpunkt 131—132°, während beim Erhitzen des Hydrobenzöins mit Schwefelsäure die Ausbeute an Anhydrid beträchtlich geringer ist, und die Operation überdies mehr Zeit in Anspruch nimmt. Durch Verarbeitung der Mutterlaugen kann man die Ausbeute nicht unbeträchtlich steigern.

Für die Gewinnung von Isohydrobenzöinanhydrid bietet die neue Methode keine wesentlichen Vortheile.

Moleculargrösse der Anhydride der symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren.

Im Anschlusse an die Bestimmung des Moleculargewichtes der Hydrobenzöinanhydride erschien es wünschenswerth, die gleiche Untersuchung auch an den Anhydriden eines Paares symmetrischer dialkylierter Bernsteinsäuren durchzuführen, da auch bei der stereochemischen Betrachtung dieser Säuren die Anhydride derselben von wesentlicher Bedeutung sind.

Für die Versuche wurden die Anhydride der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren gewählt, welche sich leicht aus den zugehörigen Säuren durch kurzes Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade darstellen lassen. Die Anhydride schmolzen, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Otto und Rössing¹⁾, bei 87° — Anhydrid der leicht löslichen Säure — bezw. 38° — Anhydrid der

¹⁾ Diese Berichte XX, 2741, 2744. — Vergl. auch Bischoff und Voit; diese Berichte XXI, 641 f.

schwer löslichen Säure — und zeigten auch im Uebrigen die angegebenen Eigenschaften.

Moleculargewichtsbestimmungen in Aether nach der Beckmann'schen Siedemethode, die ich gleichfalls der Güte des Hrn. Prof. E. Beckmann verdanke, lieferten das erwartete Ergebniss, dass nämlich beide Verbindungen einfache Anhydride ihrer Säuren sind.

| Aether Gramm | Substanz Gramm | Beobachtete Erhöhung | Gefundenes Moleculargewicht | Berechnet für $C_8H_8O_3$ |
|---|-------------------|-------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| 1. Dimethylbernsteinsäureanhydrid vom Schmp. 87°. | | | | |
| 29.76 | 0.1827 | 0°.102 | 127 | 128 |
| 29.76 | 0.3552 | 0°.192 | 131 | — |
| 29.76 | 0.5947 | 0°.312 | 135 | — |
| Druck 744.7 mm. Bei grösster Verdünnung: | | | 124 | — |
| 2. Dimethylbernsteinsäureanhydrid vom Schmp. 38°. | | | | |
| 28.32 | 0.2512 | 0°.143 | 131 | 128 |
| 28.32 | 0.4382 | 0°.242 | 135 | — |
| 28.32 | 0.6700 | 0°.364 | 137 | — |
| Druck 740 mm. Bei grösster Verdünnung: | | | 129 | — |
| Heidelberg, Universitätslaboratorium. | | | | |

285. J. F. Eykman: Ueber das kryoskopische Verhalten wässeriger Rohrzuckerlösungen.

(Eingegangen am 30. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In Diesen Berichten XXIV, 1321 findet sich ein Aufsatz des Hrn. Traube, worin er sich gegen die Dissociationshypothese von Arrhenius wendet und experimentelle Belege anführt, welche den neueren Theorien der Lösungen ihren grundsätzlichen Boden zu entnehmen scheinen.

Wiewohl vermuthlich auch von anderer Seite eine Controlle der Traube'schen Ergebnisse in Aussicht stehen wird, hielt ich es nicht für unnütz, mit Rücksicht auf die fundamentale Bedeutung der Sache, auch von nicht direct bei dieser Polemik interessirter Seite die genannten Versuche zu wiederholen.

Ich benutzte ein grosses Gefäss, worin ein Gemisch von Eis und Eiswasser unter zeitweiligem Zusatze von etwas Kochsalz auf ca. — 6°