Untersuchungen aus dem Universitäts- Laboratorium in Tübingen.

Mitgetheilt von *Rudolph Fittig*.

(Eingelaufen den 24. April 1873.)

1) Ueber die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf das Bittermandelöl;

von *Hugo Ammann*.

Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das Bittermandelöl erhielt Zinin *) eine gut krystallisirte, bei 130° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung $C^{14}H^{14}O^2$, welche er *Hydrobenzoïn* nannte. Derselbe Körper bildet sich, wie Zinin später **) fand, auch beim Behandeln von Benzoïn mit alkoholischem Kali unter Luftabschluss. Seiner Zusammensetzung und Bildungsweise nach steht das Hydrobenzoïn in derselben Beziehung zum Bittermandelöl, wie das Pinakon zum Aceton, und es stand deshalb zu erwarten, dass dasselbe wie das Pinakon auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf wässriges Bittermandelöl entstehen würde. Nach den vorliegenden Angaben von Church und Claus soll das indess nicht der Fall sein. Church ***) erhielt beim Behandeln von wässrigem Bittermandelöl mit Natriumamalgam Benzylalkohol, Benzoësäure und eine von ihm als *Dicresol* bezeichnete Verbindung C^7H^8O oder $C^{14}H^{16}O^2$, welche bei 129° schmolz und sich von dem Hydrobenzoïn Zinin's, abgesehen von ihrer abweichenden Zusammensetzung, wesentlich dadurch

*) Diese Annalen **123**, 125.

**) Zeitschrift für Chemie 1866, 343.

***) Diese Annalen **129**, 301.

unterschied, daß sie beim Behandeln mit Salpetersäure Nitrobenzoësäure und ein gelbes Nitro-Substitutionsproduct gab, während das Hydrobenzoïn nach Zinin bei gleicher Behandlung ganz glatt in Benzoïn übergeht. Claus *), welcher später die Versuche von Church wiederholte, erhielt allerdings einen Körper von der Zusammensetzung des Hydrobenzoïns, aber mit ganz anderen Eigenschaften. Derselbe schmolz schon unter 100° und gab mit Salpetersäure kein Benzoïn, sondern ein langsam erstarrendes Oel, welches er für Nitrobittermandelöl hielt. In einer späteren Mittheilung **) bezeichnet Claus die von ihm erhaltene Verbindung mit dem Namen *Oxybenzyläther* und erklärt sie für isomerisch, aber nicht identisch mit Zinin's Hydrobenzoïn. Es muß bemerkt werden, daß Claus bei der Reinigung seines Productes durch Umkrystallisiren immer verschiedenartige Krystalle erhielt, Nadeln und Tafeln, welche er Anfangs für verschiedene Substanzen hielt, deren Identität er später aber erkannte. „Ich hielt sie (die Tafeln), sagt er a. a. O. S. 100, natürlich im Anfang für andere Substanz, überzeugte mich aber bald, daß sie doch mit den ersten Nadeln identisch sind, da sie beim Umkrystallisiren theilweise wieder leicht in Nadeln erhalten werden konnten.“ Die nachfolgende Untersuchung wird zeigen, daß dieses der einzige Irrthum von Claus war; seine Angaben sind correct, aber das was er unter den Händen hatte, war kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge von zwei isomerischen Körpern. Claus hält sein Product für identisch mit einer Verbindung, welche Herrmann ***) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine sauer gehaltene Lösung von Benzoësäure neben Benzylalkohol und Benzoleinsäure er-

*) Diese Annalen **137**, 92.

**) Zeitschrift für Chemie 1868, 128.

***) Diese Annalen **132**, 75.

halten hatte und welche nach den Angaben dieses Chemikers die Zusammensetzung, aber nicht die Eigenschaften von Zinin's Hydrobenzoïn besaß. Der Schmelzpunkt von Herrmann's Verbindung lag bei 116°.

Auffälligerweise war es demnach keinem Chemiker gelungen, durch Einwirkung von Natriumamalgam das Bittermandelöl in Hydrobenzoïn zu verwandeln, und es schien, als ob die Reaction des Wasserstoffs in alkalischer Lösung anders als in saurer verlaufe. Die Angaben über die so entstehende Verbindung waren aber so wenig scharf, daß eine Wiederholung der Versuche wünschenswerth erschien. Die Untersuchung von Fittig und Remsen *) über das Piperonal hatte gezeigt, daß dieses in seinem Verhalten dem Bittermandelöl sehr ähnliche Aldehyd bei der Einwirkung von Natriumamalgam neben dem Alkohol zwei durchaus von einander verschiedene Verbindungen lieferte, die ihrer Zusammensetzung nach in derselben Beziehung zu dem Piperonal stehen, wie das Hydrobenzoïn zum Bittermandelöl. Es schien daher möglich, daß beim Bittermandelöl etwas Aehnliches stattfinden würde und daß die Differenzen in den Angaben verschiedener Chemiker darin ihren Grund haben könnten, daß das Product nicht eine Verbindung, sondern ein Gemenge mehrerer isomerischer Körper sei. Schon die ersten Versuche, bei denen das Natriumamalgam auf eine Lösung von Bittermandelöl in wässrigem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur eingewirkt hatte, zeigten sehr deutlich, daß das feste Product aus zwei durch verschiedene Schmelzpunkte charakterisirten Verbindungen bestand. Durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gelang es, von jeder derselben eine kleine Menge so rein zu erhalten, daß bei wiederholtem Umkrystallisiren der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. Die aus der Lösung

*) Zeitschrift für Chemie 1870, 97 und diese Annalen **159**, 129.

zuerst auskrystallisirte Verbindung schmolz constant bei $132^{\circ},5$, die leichter lösliche bei $119^{\circ},5$. Die Trennung dieser beiden Körper von einander ist mit außerordentlich großen Schwierigkeiten verbunden, wenn sie in gleichen oder annähernd gleichen Mengen vorhanden sind, weil sie hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Alkohol, Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln keine große Verschiedenheit von einander zeigen. Es kam deshalb vor Allem darauf an, zu versuchen, ob nicht unter gewissen Verhältnissen ausschliesslich oder doch vorzugsweise die eine oder die andere Verbindung entstand. Dabei zeigte sich, dass sich in bei weitem vorherrschender Menge die bei 119° schmelzende Verbindung bildet, wenn das Natriumamalgam auf ein am aufwärts gerichteten Kühler erhitztes Gemisch von Bittermandelöl und Wasser einwirkt. Unter diesen Verhältnissen entsteht nur wenig Benzylalkohol und wenig von der höher schmelzenden Verbindung. Lässt man dagegen das Amalgam bei gewöhnlicher Temperatur auf eine wässrig-alkoholische Lösung einwirken, so entstehen neben der bei 119° schmelzenden Verbindung ansehnliche Mengen der bei 132° schmelzenden, und zwar um so mehr, je concentrirter der angewandte Alkohol ist. In gleichem Mafse scheint auch die Quantität des sich bildenden Benzylalkohols zuzunehmen. Wenn man es somit auch in der Hand hat, die eine oder die andere Verbindung in vorwiegender Menge zu erhalten, so ist doch die vollständige Trennung und Reindarstellung derselben eine sehr zeitraubende Operation. Nur durch sehr oft wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol, wobei von Zeit zu Zeit die einzelnen Krystallisationen auf ihren Schmelzpunkt zu untersuchen sind, gelangt man zum Ziele.

Die Analyse der beiden Verbindungen zeigte, dass sie isomerisch und nach der Formel $C^{14}H^{14}O^2$ zusammengesetzt sind.

I. 0,1853 Grm. der bei 132°,5 schmelzenden Verbindung gaben
 0,5362 CO² = 0,14623 C, und 0,1096 H²O = 0,01218 H.

II. 0,1979 Grm. der bei 119°,5 schmelzenden Verbindung gaben
 0,5721 CO² = 0,15603 C, und 0,1224 H²O = 0,0136 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ¹⁴	168	78,50	78,91	78,84
H ¹⁴	14	6,54	6,57	6,87
O ²	32	14,96	—	—
	214	100,00.		

1. Hydrobenzoïn.

Die bei 132°,5 schmelzende Verbindung ist unzweifelhaft identisch mit Zinin's Hydrobenzoïn. Sie besitzt alle von Zinin angegebenen Eigenschaften und giebt auch dieselben Zersetzungsproducte. Aus Wasser sowohl wie aus Alkohol krystallisirt sie in grofsen prachtvoll glänzenden Blättchen oder Tafeln ohne Krystallwasser. In Alkohol, namentlich in heifsem, ist sie leichtlöslich, in siedendem Wasser löst sie sich ziemlich, in kaltem wenig. 1 Theil erfordert circa 80 Th. siedenden Wassers und 400 Th. von 15° zur Lösung. Gegen Salpetersäure verhält sich diese Verbindung genau so, wie Zinin's Hydrobenzoïn. In schwach rauchender Salpetersäure löst es sich schon in der Kälte mit Leichtigkeit auf. Wird diese Lösung in kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich ein rein weifser flockig-krystallinischer Niederschlag ab, welcher in kaltem Wasser fast unlöslich ist, in siedendem Wasser sich auflöst und beim Erkalten in dünnen glänzenden, meistens gebogenen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt.

0,1937 Grm. der so erhaltenen Verbindung gaben 0,5629 CO² =
 0,15352 C, und 0,1012 H²O = 0,01124 H.

	Berechnet		Gefunden
C ¹⁴	168	79,25	79,25
H ¹²	12	5,66	5,80
O ²	32	15,09	—
	212	100,00.	

Das Oxydationsproduct hat demnach die Zusammensetzung des Benzoins, und ein Vergleich mit einem in der hiesigen Sammlung befindlichen, aus blausäurehaltigem Bittermandelöl dargestellten Benzoïn machte die Identität damit unzweifelhaft. Beide Verbindungen krystallisirten durchaus in denselben Formen und beide schmolzen in Haarröhrchen an demselben Thermometer befestigt genau gleichzeitig, zwischen 133 u. 134°.

Die Umwandlung des Hydrobenzoins in Benzoïn war vollkommen glatt verlaufen und es hatten sich keinerlei Nebenproducte dabei gebildet.

Einwirkung von Chloracetyl auf Hydrobenzoïn. — In einer weiten Proberöhre wurde Hydrobenzoïn mit überschüssigem Chloracetyl übergossen. Nach kurzer Zeit löste es sich darin unter Entwicklung von Salzsäure klar auf. Diese Lösung wurde 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, dann die Röhre in Wasser von 30° gesetzt und zur Entfernung des überschüssigen Chloracetyls mit Hülfe eines Aspirators ein trockener Luftstrom hindurchgesogen. Dabei blieb in der Röhre ein in großen glänzenden Nadeln krystallisirter Rückstand. Da es wahrscheinlich schien, daß hier eine ähnliche Zersetzung, wie bei den vom Piperonal sich ableitenden Verbindungen (diese Annalen **159**, 132 und 136) stattgefunden habe und diese Krystalle kein Essigäther, sondern ein Chlorid seien, welches sich beim Umkrystallisiren zersetzen konnte, so wurden die in der Röhre zurückgebliebenen Krystalle ohne weitere Reinigung nach kurzem Verweilen im Vacuum auf ihren Schmelzpunkt untersucht und dann direct analysirt (Analyse I.). Dadurch ergab sich, daß sie kein Chlorid, sondern der normale Essigäther des Hydrobenzoins waren, dem nur noch eine Spur von Essigsäure oder irgend einer anderen Verunreinigung anhaftete. Die Krystalle wurden darauf aus Alkohol umkrystallisirt. Sie waren in heißem Alkohol leicht löslich und schieden sich beim Er-

kalten oder freiwilligen Verdunsten der Lösung in großen, wasserhellen, durchsichtigen Prismen ab, deren Schmelzpunkt bei 133 bis 134° liegt. Die Analyse der so gereinigten Verbindung ergab Zahlen, welche scharf für die Formel $C^{14}H^{12} \begin{matrix} \diagup OC^2H^3O \\ \diagdown OC^2H^3O \end{matrix}$ passen.

I. 0,2146 Grm. der direct erhaltenen Krystalle gaben 0,5649 CO^2 = 0,15406 C, und 0,1172 H^2O = 0,01302 H.

II. 0,2022 Grm. der aus Alkohol umkrystallisirten Verbindung gaben 0,5354 CO^2 = 0,14602 C und 0,1113 H^2O = 0,01237 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C^{18}	216	72,48	71,79	72,22
H^{18}	18	6,04	6,07	6,12
O^4	64	21,48	—	—
	298	100,00.		

Einwirkung von Phosphorchlorid auf Hydrobenzoin. — Bringt man in einer kleinen Retorte 1 Mol. Hydrobenzoin mit etwas mehr als 2 Mol. Phosphorchlorid zusammen, so tritt bisweilen schon nach kurzer Zeit freiwillig, regelmäfsig aber bei ganz gelindem Erwärmen eine ziemlich heftige Reaction ein. Die Masse wird flüssig, es entwickeln sich Salzsäure und Dämpfe von Phosphoroxychlorid und beim Erkalten scheiden sich farblose Krystalle ab. Die Masse wurde mit Wasser gewaschen und die abgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren gereinigt. Alkohol eignet sich dazu nicht sehr gut, weil die Verbindung selbst bei Siedehitze darin nur wenig löslich ist. Ziemlich leicht löst sie sich in Toluol und daraus krystallisirt sie in langen farblosen glänzenden Nadeln. Der Schmelzpunkt wurde constant bei 188° beobachtet. Die Analyse ergab für diese Verbindung die Formel $C^{14}H^{12}Cl^2$.

0,1741 Grm. gaben 0,4246 CO^2 = 0,1158 C, und 0,0781 H^2O = 0,00868 H.

	Berechnet		Gefunden
C ¹⁴	168	66,93	66,52
H ¹²	12	4,78	4,98
Cl ²	71	28,29	—
	251	100,00.	

Die Reaction war demnach der Gleichung :

entsprechend verlaufen. Die neue Verbindung mag zum Unterschied von isomeren Körpern mit dem Namen *Hydrobenzoïnchlorid* bezeichnet werden *).

*) Nachdem diese Arbeit, welche durch den Tod des Herrn Ammann einen vorläufigen Abschluß fand, in einer kurzen Mittheilung (Zeitschrift für Chemie 1871, 83) publicirt worden, habe ich noch einige weitere Versuche gemacht, um die Beziehungen des Hydrobenzoïns zu dem Stilben und Tolan zu erforschen. Es schien mir das um so wichtiger zu sein, da Limpricht und Schwanert ihrer letzten Mittheilung zufolge (diese Annalen **160**, 177) aus dem Stilbenbromid C¹⁴H¹²Br² durch successive Behandlung mit essigsauerm Silber und alkoholischem Kali kein Hydrobenzoïn, sondern damit isomerische Körper (Toluylenalkohol und Isotoluylenalkohol) erhalten haben. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali geht das Hydrobenzoïnchlorid sehr leicht und vollständig in *Tolan*, C¹⁴H¹⁰, über. Zu dieser Umwandlung ist weder sehr hohe Temperatur, noch langes Kochen erforderlich. Ich übergieß das Chlorid in einer weiten Proberöhre mit etwas Alkohol, fügte ein Stückchen Kalihydrat hinzu und erhitzte so lange zum Sieden, bis der größte Theil des Alkohols verflüchtigt war und sich unten im Röhrchen eine wässrige Schicht abzuscheiden anfang. Dann wurde etwas Wasser hinzugesetzt und, um besser filtriren zu können, mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich ein farbloses Oel auf der Oberfläche ab, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Dieses war chemisch - reines Tolan, denn seine alkoholische Lösung lieferte beim freiwilligen Verdunsten bis zum letzten Tropfen die für das Tolan so sehr charakteristischen großen durchsichtigen stark glänzenden Krystalle, welche momentan bei 60° schmolzen. Man kann auf diese Weise kleinere Quantitäten (einige Grm.) Hydrobenzoïn in einer halben Stunde in Tolan verwandeln und darauf vielleicht eine praktische Darstellungsweise des Tolans basiren. Zu dem Zweck fügt man zu 1 Mol. Hydrobenzoïn in einem offenen Gefäße etwa 2¹/₄ Mol. Phosphorchlorid, erwärmt einen Moment mit einer kleinen Flamme sehr vorsichtig,

2. Isohydrobenzoïn.

Mit diesem Namen soll die zweite bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf das Bittermandelöl entstehende Verbindung bezeichnet werden. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden es scharf vom Hydrobenzoïn. Es krystallisirt aus Wasser in dünnen, glänzenden, vierseitigen Prismen, welche mehrmals in der Länge von mehreren Centimetern erhalten wurden. Diese Krystalle enthalten Krystallwasser und verwittern an der Luft sehr kurze Zeit nachdem sie aus der Lösung herausgenommen sind. Mehrere Versuche, die Quantität des Krystallwassers zu bestimmen, ergaben aus diesem Grunde keine übereinstimmenden Zahlen. Das Isohydrobenzoïn ist in Alkohol leichter löslich als das Hydrobenzoïn, in Wasser von gewöhnlicher Temperatur dagegen etwas schwerer. Ein Theil erfordert 80 Theile siedenden Wassers und 526 Theile von 15°. Aus Alkohol krystallisirt es in compacten Krystallen ohne Krystallwasser, welche einer optischen Untersuchung zufolge dem hexagonalen System angehören. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 119,5°, also 13° niedriger als das Hydrobenzoïn *). So lange dem Isohydrobenzoïn noch Hydrobenzoïn beigemengt ist, schmilzt es bei erheblich niedrigerer Temperatur. — Natriumamalgam wirkt auf diese Verbindung nicht weiter ein. Nach 8-tägiger Behandlung damit in alkoholischer Lösung war das Isohydro-

und schüttet, wenn die ziemlich heftige Reaction vorüber ist, die Masse in Wasser, wäscht den Niederschlag mit etwas kaltem Alkohol und behandelt ihn dann in der oben beschriebenen Weise mit alkoholischem Kali.

Fittig.

*) Ich habe die Schmelzpunktbestimmung mit einem mir von Herrn Ammann hinterlassenen schön krystallisirten Präparate vor Kurzem wiederholt. Die bei 100° getrockneten Krystalle schmelzen, ohne daß ein vorheriges Erweichen stattfindet, plötzlich und vollständig bei der oben angegebenen Temperatur.

Fittig.

benzoïn ganz unverändert geblieben. Gegen schwach rauchende Salpetersäure verhält sich das Isohydrobenzoïn dem Anschein nach ähnlich wie das Hydrobenzoïn, kleine Mengen lösen sich klar darin auf, bei gröfseren Mengen findet, eben so wie beim Hydrobenzoïn, die Abscheidung eines Oeles auf der Oberfläche der Salpetersäure statt. Giefst man die Masse aber in Wasser, so scheidet sich kein Benzoïn, sondern eine zähflüssige, hellgelbe Masse ab, welche weder durch längeres Stehen, noch durch abermaliges Behandeln mit Salpetersäure, noch durch Auflösen in Alkohol und Verdunsten der Lösung in festem Zustande erhalten werden konnte. Die Versuche mit den beiden isomeren Verbindungen wurden gleichzeitig neben einander, also unter durchaus gleichen Verhältnissen ausgeführt und mehrmals wiederholt. Immer wurde dasselbe Resultat erhalten. Nur einmal schieden sich beim Behandeln der zähflüssigen Masse mit Alkohol ein paar kleine Krystalle ab, welche den Schmelzpunkt des Benzoïns besaßen. Offenbar rührten diese von einer geringen Verunreinigung des angewandten Isohydrobenzoïns mit Hydrobenzoïn her. Da das Oxydationsproduct nicht in einem Zustande erhalten werden konnte, der Garantie für seine Reinheit bot, so kann über die Natur desselben nichts Näheres angegeben werden, aber es kann nach diesen Versuchen das Verhalten der beiden Verbindungen gegen Salpetersäure wohl als das am meisten charakteristische Unterscheidungsmerkmal angesehen werden *).

*) Noch deutlicher zeigt sich die Verschiedenheit der beiden Verbindungen, wenn man statt rauchender Salpetersäure gewöhnliche käufliche concentrirte Säure anwendet. Diese wirkt auf beide Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Erwärmt man beide Proben gelinde, so löst sich das Hydrobenzoïn klar auf, das Isohydrobenzoïn aber verwandelt sich in ein Oel, ohne sich merklich zu lösen. Fügt man jetzt zu beiden Proben Wasser, so erstarrt die Hydrobenzoïnprobe zu einem Krystallbrei von Benzoïn, während die andere Probe nur das zähe Oel abscheidet.

Einwirkung von Chloracetyl auf Isohydrobenzoin. —

Der Versuch wurde genau auf dieselbe Weise wie beim Hydrobenzoin ausgeführt. Nach der Verflüchtigung des überschüssigen Chloracetyls blieb ein zähes Oel zurück, welches erst bei längerem Ueberleiten von trockener Luft zu warzenförmigen Krystallen erstarrte. Die so erhaltene Masse blieb jedoch selbst bei längerem Verweilen im Vacuum noch klebrig und eignete sich deshalb nicht zur directen Analyse. Sie wurde in Alkohol gelöst und durch wiederholtes Umkrystallisiren daraus gereinigt. So wurden glänzende, farblose, blätterige Krystalle erhalten, welche constant bei 117 bis 118° schmolzen. Die Analyse zeigte, dafs diese Verbindung dieselbe Zusammensetzung wie der Essigäther des Hydrobenzoin's besitzt. Sie unterscheidet sich von diesem durch nahezu dieselbe Differenz im Schmelzpunkt, wie die Alkohole, von denen sich beide ableiten.

- I. 0,149 Grm. gaben 0,394 CO² = 0,1075 C, und 0,0843 H²O = 0,00937 H.
 II. 0,1848 Grm. gaben 0,4875 CO² = 0,13296 C, und 0,1002 H²O = 0,01113 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ¹⁸	216	72,48	72,14	71,95
H ¹⁸	18	6,04	6,28	6,02
O ⁴	64	21,48	—	—
	298	100,00.		

Einwirkung von Phosphorchlorid auf Isohydrobenzoin. —

Der Versuch wurde wieder genau so wie beim Hydrobenzoin ausgeführt. Die Reaction verläuft auch in ähnlicher Weise, scheint indefs leichter einzutreten und heftiger zu sein, denn es tritt dabei zuweilen Schwärzung auf, was beim Hydrobenzoin niemals beobachtet wurde. Beim Erkalten erstarrte das Product krystallinisch. Es wurde mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol und aus Toluol umkrystallisirt. Gegen beide

Lösungsmittel verhielt es sich genau so, wie das aus Hydrobenzoïn erhaltene Chlorid und schied sich aus diesen Lösungen in farblosen Nadeln ab, welche dem Hydrobenzoïnchlorid in jeder Beziehung glichen und auch denselben Schmelzpunkt 188 bis 189° besaßen *). So wahrscheinlich es hiernach auch ist, daß die beiden isomerischen Verbindungen mit Phosphorchlorid dasselbe Chlorid geben, so dürften doch noch weitere vergleichende Versuche erforderlich sein, um dieses mit absoluter Gewissheit festzustellen. Es ist bekannt, daß isomerische Chloride und Bromide oft fast genau dieselben physikalischen Eigenschaften besitzen. Man braucht nur an das Dibrommeta- und Dibromparaxylol, an das Tribrommesitylen und Tribrompseudocumol zu denken.

Die vorstehenden Versuche zeigen mit Sicherheit, daß bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Bittermandelöl zwei vollständig verschiedene Verbindungen $C^{14}H^{14}O^2$ entstehen, von denen die eine identisch ist mit dem Hydrobenzoïn von Zinin, dem Limpricht und Schwanert den Namen Stilbenalkohol gegeben haben **). Ein Vergleich des

*) Auch gegen alkoholisches Kali verhält es sich ähnlich: Als ich eine kleine Menge des von Herrn Ammann bereiteten Präparates in der oben beschriebenen Weise mit alkoholischem Kali behandelte, erhielt ich ebenfalls einen bei 60° schmelzenden Kohlenwasserstoff; aber das Product der Einwirkung war nicht so rein, wie das aus Hydrobenzoïn erhaltene. Es mußte mehrmals abgepresst und in Alkohol gelöst werden, bevor sich grobe und farblose Krystalle bildeten. *Fittig.*

) Ich muß jedoch bemerken, daß es mir nicht gelungen ist, das Hydrobenzoïn in die von Limpricht und Schwanert (diese *Annalen* **160, 192) beschriebenen glasglänzenden, bei 125° schmelzenden Krystalle $C^{14}H^{12}O$ umzuwandeln. Reines Hydrobenzoïn mit verdünnter Schwefelsäure (1 Volum concentrirte reine Säure und 4 Volume Wasser, also ungefähr 20-procentig) eine halbe Stunde am aufsteigenden Kühler gekocht, verwandelte

Isohydrobenzoins mit den von Limpricht und Schwanert als Toluylen- und Isotoluylenalkohol bezeichneten Körpern ist nicht möglich, da diese, wie aus der Mittheilung deutlich ersichtlich ist, keine chemischen Verbindungen, sondern Gemenge verschiedener Körper waren. Aus dem sogenannten Toluylenalkohol wurde mit Chloracetyl ein bei 116° schmelzender Essigäther erhalten. Das deutet auf das Vorhandensein von Isohydrobenzoïn darin, während andererseits wieder die Bildung von Benzoïn bei der Behandlung mit Salpetersäure auf das Hydrobenzoïn hindeutet. Man könnte versucht sein, den Toluylenalkohol für ein Gemenge von Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn zu halten, aber dagegen spricht der Schmelzpunkt. Limpricht und Schwanert geben an, daß dieser zwischen 115 und 146° gefunden wurde. Ein Gemenge der beiden Hydrobenzoïne kann nicht wohl über 132° schmelzen. Auf jeden Fall muß demnach noch eine Verbindung mit höherem Schmelzpunkt vorhanden gewesen sein.

Die Thatsache, daß bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Aldehyd neben dem gewöhnlichen Alkohol zwei isomerische wasserstoff-ärmere Verbindungen entstehen, ist einigermaßen überraschend, aber wie es scheint, zeigen alle anderen aromatischen Aldehyde ein gleiches Verhalten, wenig-

sich in ein farbloses, bei längerem Stehen nicht erstarrendes Oel, welches sich leicht und fast vollständig mit den Wasserdämpfen verflüchtigen liefs und sich in der Vorlage unter dem Wasser unverändert wieder ansammelte. In dem Destillationsgefäfs blieb eine sehr kleine Menge einer beim Erkalten harzig erstarrenden klebrigen Masse, welche sich in Alkohol löste, aber weder daraus, noch aus einem Gemisch von Alkohol und Aether krystallisirte. Die mit den Wasserdämpfen überdestillirende flüssige Verbindung war bei weitem das Hauptproduct. Ich weiß nicht, worin die Ursache dieses abweichenden Resultates liegt. Ich wandte 0,5 Grm. der reinen Verbindung zu diesem Versuche an, und Limpricht und Schwanert bemerken ausdrücklich, daß diese Quantität genügt.

Fittig.

stens ist dasselbe von Samosadsky *) und später von Rossel **) beim Anisaldehyd und von Fittig und Remsen ***) beim Piperonal beobachtet worden. Dadurch daß man die Isomerie der beiden Hydrobenzoïne einfach läugnet und sie für chemisch-identisch erklärt, wie es Zincke †) thut, kommt man nicht weiter. Sucht man sich aber über die Möglichkeit der Entstehung isomerer Körper bei dieser Reaction Rechenschaft zu geben, so wird man unwillkürlich darauf geführt, diese Verbindungen als durch den Zusammentritt von Aldehyd und Alkohol gebildete Condensationsproducte zu betrachten. Der Wasserstoff bildet mit dem Bittermandelöl zunächst Benzylalkohol und dieser tritt im Moment des Entstehens mit einem Molecul Aldehyd in Verbindung, indem das Sauerstoffatom des Aldehydmoleculs dem Alkoholmolecul ein Wasserstoffatom entzieht und dadurch Kohlenstoffbindung veranlaßt. Hier sind zwei Fälle möglich. Wird das Wasserstoffatom der Gruppe $\text{CH}^2.\text{OH}$ des Alkohols entzogen, so hat man

wird es dagegen der Gruppe C^6H^5 entzogen, so entsteht

Die erstere Formel ist die von Grimaux, Kekulé und Andern für das Hydrobenzoïn angenommene. Nach unserer heutigen Auffassung der aromatischen Körper kann eine Verbindung von dieser Constitution nur in einer Modification existiren. Die letztere Formel, welche Isomerieen, veranlaßt

*) Zeitschrift f. Chemie, 1868, 643.

) Diese Annalen **151, 36.

***) Daselbst **150**, 129.

†) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 840.

durch die verschiedene Stellung, voraussehen läßt, führt bei consequenter Durchführung zu den von Zincke für das Benzoin u. s. w. vermuthungsweise aufgestellten Formeln. Man ist versucht, diese letztere Formel für beide Hydrobenzoine anzunehmen und ihre Verschiedenheit durch Unterschiede in der Stellung der beiden Gruppen CH.OH und $\text{CH}^2.\text{OH}$ zu erklären; aber es läßt sich nicht läugnen, daß nach den Oxydationsversuchen von Zincke für das Hydrobenzoin die Formel

größere Wahrscheinlichkeit besitzt.

Ob dem Isohydrobenzoin die zweite Formel zukommt, müssen weitere Versuche lehren.

2) Ueber gebromte Benzolsulfosäuren;

von *Adolph Woelz*.

Dibrombenzolsulfosäure. — Als Ausgangspunkt zur Darstellung eines dreiatomigen Phenols und einer der Tricarbonsäuren des Benzols wurde diese Säure dargestellt und eingehender untersucht. Schmitt*) hat schon vor Jahren eine solche Säure durch Zersetzung der Dibromdiazobenzolsulfosäure mit kochendem Alkohol erhalten, dieselbe ist jedoch offenbar mit der aus Dibrombenzol direct dargestellten Säure nur isomer und nicht identisch.

Gut krystallisirtes Dibrombenzol löst sich langsam in der Kälte, leicht beim Erwärmen auf ca. 80 bis 90° in mäßig rauchen-

*) Diese Annalen **120**, 158.