Ich hoffte, die Cladoninsäure einer sorgfältigeren Untersuchung unterwerfen zu können, und verschaffte mir in dieser Absicht eine grössere Menge der *Cladonia rangiferina* aus der Gegend von Moffat. Dieselbe wurde indessen unglücklicher Weise erst im Anfang December gesammelt, und ich war erstaunt zu finden, daß sie kaum eine Spur Cladoninsäure oder einer ähnlichen Säure enthielt. Ich beabsichtige, in dem Sommer mir eine andere Quantität zu verschaffen, und hoffe, daß ich dann bessere Resultate erhalte.

Schließlich habe ich Herrn C. E. Groves für die Beihülfe zu danken, welche er mir bei dieser Untersuchung geleistet hat.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

77) Ueber das Toluylenoxyd oder Desoxybenzoïn, $C_{14}H_{12}O$;

von *H. Limpricht* und *H. Schwanert*.

Diese Verbindung wurde 1860 von Zinin entdeckt. Er *) erhielt sie bei Behandlung zuerst des Benzoïns, später **) des Chlorbenzils mit Zink und Salzsäure, und giebt der letzteren Methode als der vortheilhafteren den Vorzug. — Wir glaubten diese Verbindung auch schon bei Zerlegung des essigsauren Toluylens mit weingeistigem Kali erhalten zu

*) Diese Annalen CXIX, 179; CXXVI, 218.

**) Daselbst CXLIX, 375.

haben und nannten sie Toluylenäther *), sind jedoch jetzt zu der Ueberzeugung gelangt, damals nicht $C_{14}H_{12}O$, sondern $C_{14}H_{14}O$ (Toluylenhydrat) unter Händen gehabt zu haben.

Aufser nach den Methoden Zinin's wird das Toluylenoxyd gewonnen, wenn man Benzoin über erhitzten Zinkstaub leitet :

dabei geht aber die Sauerstoffentziehung zum Theil weiter unter Bildung von Toluylen, $C_{14}H_{12}$, und eines mit demselben isomeren Oels. — Ferner, wenn gebromtes Toluylen **), $C_{14}H_{11}Br$, mehrere Stunden mit Wasser auf 180 bis 190° erhitzt wird :

Uns schien dieses Verfahren das bequemste zur Darstellung größerer Mengen Toluylenoxyd, und wir haben es vorzugsweise zur Beschaffung des Materials für unsere Versuche angewandt.

Das gebromte Toluylen wird in einem starken Rohr aus böhmischem Glas 6 Stunden mit dem vierfachen Volum Wasser auf 180 bis 190° erhitzt, nach dem Erkalten das Rohr durch Aufblasen vor der Lampe geöffnet (wobei zuweilen, wenn die Temperatur höher gestiegen war, starker Druck bemerkbar wird), die wässrige Lösung des Bromwasserstoffs von dem krystallinisch erstarrten Toluylenoxyd abgegossen und letzteres durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Das Toluylenoxyd besitzt die von Zinin angeführten Eigenschaften. Es krystallisirt in Tafeln, die zuweilen sehr

*) Diese Annalen CXLV, 347.

**) Daselbst CXLV, 340.

grofs werden, löst sich leicht in Weingeist und Aether, schmilzt bei 54 bis 55° und läfst sich unverändert überdestilliren.

0,278 Grm. lieferten 0,8785 Kohlensäure und 0,158 Wasser.

Berechnet nach der Formel			Gefunden
$C_{14}H_{12}O$			
C	168	85,6	85,8
H	12	6,1	6,3
O	16	8,3	—
	196	100,0.	

Durch Sauerstoffentziehung kann das Toluylenoxyd in Toluylen übergeführt werden. Dieses folgt schon aus dem Auftreten des Toluydens neben Toluylenoxyd beim Erhitzen des Benzoïns mit Zinkstaub, und wir haben es deshalb unterlassen, denselben Versuch noch mit reinem Toluylenoxyd anzustellen. — Wird das Toluylenoxyd mit Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) 6 Stunden auf 180° erhitzt, so entsteht zuerst ebenfalls Toluylen und daraus dann Dibenzyl*). Das braune theerähnliche Product wurde mit Wasser und Soda gewaschen, in Aetherweingeist gelöst, das beim Verdunsten sich abscheidende Harz entfernt und das aus der Mutterlauge anschliessende Dibenzyl durch Umkrystallisiren gereinigt. Der Schmelzpunkt wurde bei 50° beobachtet.

0,124 Grm. lieferten 0,420 Kohlensäure und 0,090 Wasser.

	Berechnet nach der Formel		Gefunden
	C ₁₄ H ₁₄		
C	168	92,3	92,4
H	14	7,7	8,0
	182	100,0.	

Durch Aufnahme von Wasserstoff entstehen aus dem Toluylenoxyd zwei Verbindungen, $C_{28}H_{26}O_2$ und $C_{14}H_{14}O$. Die weingeistige Lösung des Toluylenoxyds wurde mehrere

*) Diese Annalen CXLV, 334.

Stunden im Wasserbade mit Zinkfeile und Salzsäure digerirt, darauf filtrirt, das Filtrat mit Wasser vermischt und der nach 12 Stunden gesammelte Niederschlag in Weingeist gelöst. Zuerst setzten sich weisse, zuweilen zu Warzen vereinigte kleine Nadeln ab, die bei 156° schmolzen und die Zusammensetzung $C_{28}H_{26}O_2$ besaßen; dann krystallisirte unverändertes Toluylenoxyd heraus und zuletzt blieb eine dickflüssige Mutterlauge. — Weit glatter sind die Resultate bei Anwendung von Natriumamalgam statt Zink und Salzsäure. Die weingeistige Lösung des Toluylenoxyds wurde 24 Stunden im Dampfapparat mit Natriumamalgam behandelt, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt, im Wasserbade der Weingeist verdunstet und endlich mit Wasser vermischt. Der dabei entstehende Niederschlag lieferte aus weingeistiger Lösung Anfangs wieder die bei 156° schmelzenden Krystalle $C_{28}H_{26}O_2$ in geringer Menge, und darauf sehr leicht lösliche feine Nadeln $C_{14}H_{14}O$.

Die Verbindung $C_{28}H_{26}O_2$ bildet glasglänzende kleine Nadeln, die in Weingeist schwer löslich sind.

0,262 Grm. lieferten 0,8145 Kohlensäure und 0,159 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{28}H_{26}O_2$		Gefunden
C	336	85,3	84,8
H	26	6,6	6,7
O	32	8,1	—
	394	100,0.	

Sie hat sich nach der Gleichung

gebildet und ist offenbar ein zwischen dem Toluylenoxyd $C_{14}H_{12}O$ und Toluylenhydrat $C_{14}H_{14}O$ stehendes intermediäres Product.

Toluylenhydrat, $C_{14}H_{14}O$. — Lange feine glasglänzende spröde Nadeln, die häufig von einem gemeinsamen Mittel-

punkt ausgehen, sich in Weingeist (1 Thl. 94procent. Weingeist löst bei $+ 7^{\circ}$ 4,2 Thl. Toluylenhydrat) und Aether äußerst leicht, in Wasser nicht lösen, bei 62° schmelzen und unverändert destilliren.

0,177 Grm. lieferten 0,548 Kohlensäure und 0,1155 Wasser.

Berechnet nach der Formel			Gefunden
	$C_{14}H_{14}O$		
C	168	84,8	84,4
H	14	7,1	7,2
O	16	8,1	—
	<hr/> 198	<hr/> 100.0.	

Das Toluylenhydrat entsteht auch beim Erhitzen des Toluylenalkohols und des Toluylenoxyds mit weingeistigem Kali. Der Toluylenalkohol zerlegt sich nach der Gleichung

Der von uns in einer früheren Abhandlung *) beschriebene Toluylenäther war Toluylenhydrat, und dessen Bildung läßt sich jetzt leicht erklären: Wir hatten es erhalten beim Erhitzen des essigsauren Toluydens mit weingeistigem Kali, wobei ein Theil des zuerst entstandenen Toluylenalkohols nach obiger Gleichung weiter zerlegt worden war. Von der damals dargestellten Verbindung hatten wir noch einen Rest, der zwar nicht hinreichte um eine Analyse damit auszuführen, jedoch genügte, nach nochmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt zu bestimmen. Es wurden lange, bei 62° schmelzende Nadeln erhalten.

Die Zersetzung des Toluylenoxyds beim Erhitzen auf 150° mit weingeistigem Kali erfolgt nach der Gleichung:

Wir erhitzen in zugeschmolzenen Röhren jedesmal 4 Grm. Toluylenoxyd mit einer Lösung von 1 Grm. Natrium

*) Diese Annalen CXLV, 347.

in starkem Weingeist 3 Stunden auf 150°. Läßt man die Temperatur nicht höher steigen, so treten nur die oben angeführten Producte auf und beim Aufschmelzen der Röhren zeigt sich kein Druck; aber schon bei Erhöhung der Temperatur auf 160° ist geringer und auf 170° sehr starker Druck wahrnehmbar, und es hat dann das Toluylenhydrat zum größten Theil eine Spaltung in Toluylen und Wasser erlitten. Der Inhalt der Röhren wurde nach dem Vermischen mit Wasser in gelinder Wärme von dem meisten Weingeist befreit, und setzte darauf beim Stehen das Toluylenhydrat vollständig in Krystallen ab, während aus der abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit Salzsäure die andere Verbindung $C_{18}H_{18}O_2$ harzförmig fällte.

Die Eigenschaften des Toluylenhydrats sind schon oben angegeben. Von dem mit weingeistigem Kali aus Toluylenoxyd dargestellten wurden noch einige Analysen ausgeführt.

1. 0,247 Grm. lieferten 0,7695 Kohlensäure und 0,1655 Wasser.
2. 0,2805 Grm. lieferten 0,869 Kohlensäure und 0,184 Wasser.

	Berechnet nach der Formel		Gefunden	
	$C_{14}H_{14}O$		1.	2.
C	168	84,8	84,9	84,5
H	14	7,1	7,4	7,3
O	16	8,1	—	—
	198	100,0.		

Das Toluylenhydrat wird schon in der Kälte, schneller in gelinder Wärme von Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. in Toluylenoxyd verwandelt. Nachdem die Einwirkung der Salpetersäure kurze Zeit gedauert hatte, wurde mit Wasser gefällt und der Niederschlag in Weingeist gelöst, aus welchem zuerst die bei 54° schmelzenden Tafeln des Toluylenoxyds krystallisirten. Beim Uebergießen des Toluylenhydrats mit Brom entwickelt sich Bromwasserstoff und es bilden sich mehrere Verbindungen, von denen nur Bromtolan mit Sicherheit erkannt wurde.

Wird das Toluylenhydrat eine halbe Stunde mit verdünnter Schwefelsäure (1 Schwefelsäure und 4 Wasser) gekocht, so zerlegt es sich in Toluylen und Wasser :

Das Toluylen besafs nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 120° und gab auf Zusatz von Brom zur ätherischen Lösung bei 230° schmelzendes Bromtoluylen.

Nach derselben Gleichung zerlegt sich das Toluylenhydrat, wenn es 3 Stunden mit weingeistigem Kali auf 170° erhitzt wird. Der beim Oeffnen des Rohres sich zeigende Druck, wahrscheinlich von Wasserstoff herrührend, deutet auf eine andere gleichzeitig vor sich gehende Zersetzung; doch konnte kein Zersetzungsproduct aufser Toluylen in wesentlicher Menge aufgefunden werden.

In Chloracetyl löst sich das Toluylenhydrat sehr leicht unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Chloracetyls in gelinder Wärme und vollständiger Entfernung der Salzsäure durch acht-tägiges Verweilen im Vacuum bleibt ein vollkommen farbloses, dickflüssiges Liquidum, welches *Acetyl-Toluylenhydrat*, $C_{14}H_{13}(C_2H_3O)O$, ist.

0,3105 Grm. lieferten 0,9115 Kohlensäure und 0,189 Wasser.

	Berechnet nach der Formel		Gefunden
	$C_{16}H_{16}O_2$		
C	192	80,0	80,0
H	16	6,6	6,7
O	32	13,4	—
	240	100,0.	

In Weingeist und Aether ist es leicht löslich; bei der Destillation geht es größtentheils unzersetzt über, nur eine geringe Menge zerlegt sich in Essigsäure (am Geruch und Röthung des Lackmuspapiers erkannt) und Toluylen, welches

bei nicht zu starkem Erhitzen in der Retorte bleibt. Mit weingeistigem Kali zerlegt es sich in der Wärme sehr rasch in Essigsäure und Toluylenhydrat, von dem ein Theil in Toluylen verwandelt wird. — Das Acetyl-Toluylenhydrat wird bei vierstündigem Erhitzen auf 150° mit überschüssigem Chloracetyl vollständig in Essigsäure und Toluylen zerlegt.

Die *Verbindung* $C_{18}H_{18}O_2$, welche zugleich mit dem Toluylenhydrat beim Erhitzen des Toluylenoxyds mit weingeistigem Kali auftritt, wird aus der vom Toluylenhydrat abfiltrirten Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag ist harzig, löst sich leicht in Weingeist und krystallisirt daraus entweder sehr bald, oder scheidet sich beim allmäligen Verdunsten des Weingeistes ölförmig ab und verharzt in diesem Zustande oft wochenlang; die Krystallisation kann dann durch Uebergießen mit wenig Weingeist und tüchtiges Umrühren befördert werden.

Beim Erkalten der concentrirten heißen weingeistigen Lösung krystallisirt die Verbindung in büschelförmig vereinigten langen weissen Nadeln; bei langsamer Umwandlung des Oels in Krystalle bilden sich oft kurze wasserhelle Prismen. Sie schmelzen bei 100° , doch trat dieses einigemal nicht in kochendem Wasser, sondern erst in einem auf 102 bis 103° erhitzten Oelbade ein. Beim Erhitzen im Röhrchen über der Gasflamme ziehen sich Oelstreifen von der erhitzten Stelle weg und in den kälteren Stellen des Rohres bildet sich ein weißer Anflug. Die Verbindung löst sich leicht in Aether und Eisessig, ziemlich leicht in kochendem, viel weniger in kaltem Weingeist; concentrirte Schwefelsäure löst sie erst in der Wärme mit gelber Farbe, Wasser fällt sie wieder. Kohlensaures Natrium, Ammoniak und Natronlauge lösen sie auch in der Wärme nicht; dagegen wird sie von weingeistigem Kali aufgenommen und aus dieser Lösung nicht durch Wasser, wohl aber durch Salzsäure wieder gefällt. Die wein-

geistige Lösung giebt mit Bleizucker und Höllenstein keinen Niederschlag, auch nicht nach Zusatz von Ammoniak; die mit einer *sehr geringen* Menge Kali versetzte weingeistige Lösung giebt mit Höllenstein einen braunen Niederschlag von Silberoxyd.

Es gaben :

1. 0,2485 Grm. (Schmelzp. 100°) 0,7395 Kohlensäure und 0,157 Wasser.
2. 0,298 Grm. (Schmelzp. 100°) 0,8880 Kohlensäure und 0,187 Wasser.
3. 0,218 Grm. (Schmelzp. 100°) 0,6460 Kohlensäure und 0,1395 Wasser.
4. 0,357 Grm. (Schmelzp. 102°) 1,0495 Kohlensäure und 0,221 Wasser.
5. 0,214 Grm. (Schmelzp. 103°) 0,6345 Kohlensäure und 0,136 Wasser.

Berechnet nach der Formel

	$C_{18}H_{18}O_2$		Gefunden				
	1.	2.	3.	4.	5.		
C	216	81,2	81,2	81,3	80,8	81,3	80,9
H	18	6,8	7,0	6,9	7,1	6,9	7,1
O	32	12,0	—	—	—	—	—
	266	100,0.					

Natriumamalgam bewirkt bei 24stündiger Berührung mit der in Weingeist gelösten Verbindung keine Veränderung. — Auch beim Kochen der essigsauren Lösung mit Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) tritt keine Zersetzung ein (die Analyse der wieder abgeschiedenen Verbindung ist oben unter 5. angeführt). — Brom wirkt auf die freie Verbindung und auf die essigsaure Lösung ein unter Bildung krystallisirter und ölförmiger Producte.

Wird die Verbindung mit rauchender Salzsäure $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 180° erhitzt oder mit verdünnter Schwefelsäure (1 Schwefelsäure und 4 Wasser) 2 Stunden gekocht, so bildet sich ein braunes, in Weingeist leicht lösliches Oel. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser fällt ein braunes Harz aus der weingeistigen Lösung und die von demselben abgegosse-

Flüssigkeit liefert Krystalle, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden. Es sind dann kleine wasserhelle Prismen, die sich in Weingeist ziemlich schwer lösen, bei 132° schmelzen und ebenfalls $C_{18}H_{18}O_2$ zusammengesetzt sind.

0,203 Grm. lieferten 0,606 Kohlensäure und 0,1275 Wasser, entsprechend 81,4 pC. Kohlenstoff und 6,9 pC. Wasserstoff.

Wir hätten gerne noch mehr Versuche zur Aufklärung der Constitution dieser aus Toluylenoxyd mit weingeistigem Kali entstehenden Verbindung $C_{18}H_{18}O_2$ angestellt, mußten aber wegen Mangels an Material davon abstehen.

Gebromtes Toluylenoxyd, $C_{14}H_{11}BrO$. — Die ätherische Lösung des Toluylenoxyds erwärmt sich auf Zusatz von Brom, jedoch nicht bis zum Sieden des Aethers. Als gleiche Molecule zusammengebracht wurden, war nach 10 Minuten die Farbe des Broms verschwunden; beim Abdestilliren des Aethers entwich viel Bromwasserstoff und der ölige Rückstand erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch. Die weingeistige Lösung desselben setzte nach mehreren Tagen nur Oeltropfen ab, die sich beim Einstellen des Glases in Eis in weißse warzenförmige Krystalle verwandelten.

0,808 Grm. in weingeistiger Lösung mit Silberlösung gefällt lieferten 0,562 Bromsilber.

Berechnet nach der Formel		
	$C_{14}H_{11}BrO$	Gefunden
Br	29,1	29,5.

Dieses gebromte Toluylenoxyd löst sich leicht in Aether und heißem Weingeist, schmilzt bei 50° und färbt sich gelb bei 100° . Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° , mit weingeistigem Kali auf 150° , beim Digeriren der weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam und beim Vermischen der weingeistigen Lösung mit Silberlösung tritt das Brom vollständig aus.

Die weingeistige Lösung wurde mit salpetersaurem Silber vollständig ausgefällt, das überschüssige Silber mit Salzsäure entfernt, das Filtrat mit Soda neutralisirt, eingedampft, mit Wasser vermischt und der Niederschlag in Weingeist gelöst. Diese Lösung hinterliefs bei freiwilligem Verdunsten ein Oel von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_2$.

0,3063 Grm. lieferten 0,887 Kohlensäure und 0,168 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{12}O_2$		Gefunden
C	168	79,3	78,9
H	12	5,6	6,0
O	32	15,1	—
	212	100,0	

und die Zersetzung ist nach der Gleichung

erfolgt. Ob aber dieses Oel wirklich eine einfache chemische Verbindung gewesen ist, müssen wir unentschieden lassen; denn nach mehreren Tagen setzten sich Krystalle von Benzil in großer Menge ab und nach Entfernung derselben blieb ein Oel, das auch nach mehreren Monaten noch nicht erstarrt war. Wird von der verdoppelten Formel obiger Verbindung, $C_{28}H_{24}O_4$, die Formel des Benzils, $C_{14}H_{10}O_2$, abgezogen, so bleibt ein Rest $C_{14}H_{14}O_2$, der die Zusammensetzung des Toluylenalkohols hat, mit dem jenes Oel aber keine Aehnlichkeit besitzt.

Das gebromte Toluylenoxyd giebt beim Erhitzen mit Wasser auf 160° Benzil, Toluylenoxyd und Bromwasserstoff:

Wir haben uns nur überzeugt, daß dem gebromten Toluylenoxyd beim Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 150° und bei Digestion mit Weingeist und Natriumamalgam das Brom vollständig entzogen wird, ohne die dabei entstehenden Verbindungen einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

Nach dem Erhitzen mit weingeistigem Kali fällt Wasser ein Oel, das Filtrat scheidet auf Zusatz von Salzsäure nochmals ein Oel ab; beide waren nicht zum Krystallisiren zu bringen. — Nach dem Digeriren mit Natriumamalgam wurde von Wasser ein Oel gefällt, das aus weingeistiger Lösung weiche glas- helle, bei circa 60° schmelzende Krystalle und Toluylenhy- drat absetzte, und das Filtrat lieferte mit Salzsäure einen der Benzoësäure gleichenden krystallinischen Niederschlag.

Zweifach-gebromtes Toluylenoxyd, $C_{14}H_{10}Br_2O$. — Die ätherische Lösung des Toluylenoxyds giebt nach Zusatz von überschüssigem Brom bei freiwilligem Verdunsten diese Ver- bindung. Sie wird auch mit genau denselben Eigenschaften gewonnen, wenn man zu geschmolzenem Toluylenoxyd Brom tropft; unter heftigem Aufbrausen entweicht Bromwasserstoff und nach genügendem Bromzusatz erstarrt die Masse plötz- lich krystallinisch. Nach letzterem Verfahren hat Zinin *) diese Verbindung schon dargestellt. — Sie krystallisirt in harten soliden vollkommen weissen Prismen, löst sich leicht in Aether und heißem Weingeist, schwer in kaltem Wein- geist; die weingeistige Lösung ist gelb gefärbt. Die Kry- stalle schmelzen bei 110 bis 112° und färben sich bei circa 200° braun; Zinin giebt an, dafs sie bei 87° schmelzen und bei unbedeutendem Ueberhitzen sich braun färben sollen, was wir trotz mehrfach wiederholter Versuche nicht beob- achten konnten.

0,216 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,229 Bromsilber.

Berechnet nach der Formel

	$C_{14}H_{10}Br_2O$	Gefunden
Br	45,2	45,1.

Die weingeistige Lösung mit Silberlösung vermischt läßt *alles* Brom als Bromsilber fallen. Das Filtrat liefert nun reines Benzil, wenn man es von überschüssigem Silber mit

*) Diese Annalen CXXVI, 220.

Salzsäure befreit, dann mit Soda neutralisirt, eindampft, den Rückstand mit Weingeist auszieht und die weingeistige Lösung verdunstet. Diese Zersetzung ist auch schon von Zinin beobachtet.

Bei sechsständigem Erhitzen auf 160° mit Wasser wird das zweifach-gebromte Toluylenoxyd vollständig in Bromwasserstoff und Benzil zerlegt.

Nach vierständigem Behandeln der weingeistigen Lösung mit Salzsäure und Zink giebt das Filtrat mit Wasser einen Niederschlag, der aus weingeistiger Lösung Krystalle von Toluylenoxyd und Toluylenhydrat absetzt.

Die Ansicht Zinin's, das zweifach-gebromte Toluylenoxyd entspreche dem Chlorbenzil, $C_{14}H_{10}Cl_2O$, kann bei der Uebereinstimmung aller Reactionen deshalb wohl keinem Zweifel mehr unterliegen.

Dafs bei Behandlung des Toluylenoxyds mit Phosphorchlorid eine Verbindung $C_{14}H_{11}Cl$ entsteht, hat Zinin*) schon beobachtet. Ihre Eigenschaften — Bildung von Toluylen bei Einwirkung von Natriumamalgam, Bildung von Tolan beim Erhitzen mit Kalilauge — lassen sie als das Analogon des gebromten Toluydens, $C_{14}H_{11}Br$, erkennen. — Es war uns früher**) nicht geglückt, letzteres vollkommen rein zu erhalten, sondern immer gemengt mit Toluylen oder Tolan. Namentlich das Tolan entsteht jedesmal, sowohl bei der Destillation des Bromtoluydens, als auch beim Kochen desselben mit weingeistigem Kali, auch wenn diese Operation nur so lange im Wasserbade fortgesetzt wird, bis das Bromtoluylen kaum verschwunden ist. Wir haben das gebromte Toluylen jetzt durch Krystallisation reinigen können. Das unreine ölförmige gebromte Toluylen erstarrt in starker Winterkälte

*) Diese Annalen CXLIX, 376.

**) Daselbst CXLV, 340.

72 *Limpricht u. Schwanert, über das Toluylenoxyd*

zu einer Krystallmasse, und aus der weingeistigen Lösung scheiden sich bei einer Temperatur unter 0° Anfangs Krystalle von Tolan, später von $C_{14}H_{11}Br$ ab, die durch mehrmaliges Lösen und Krystallisirenlassen vollkommen rein erhalten werden. Sie bilden durchsichtige Säulen, die bei 25° schmelzen und einmal geschmolzen erst in sehr niedriger Temperatur wieder fest werden.

0,259 Grm. lieferten 0,191 Bromsilber.

	Berechnet nach der Formel	Gefunden
	$C_{14}H_{11}Br$	
Br	31,0	31,4.

Das gebromte Toluylen verändert sich nicht beim Erhitzen auf 180° in trockenem Ammoniak. — Mit Anilin auf 180° erhitzt entsteht ein braunes, nicht krystallisirendes und in Säuren unlösliches Harz. — Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf die weingeistige Lösung des gebromten Toluylens entsteht Toluylen. Dieselbe Verbindung tritt auch auf, wenn das trockene $C_{14}H_{11}Br$ mehrere Stunden mit Natriumamalgam zum schwachen Sieden erhitzt wird. Das nach dem Erkalten feste Product wurde mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und der braune Rückstand mit Weingeist ausgekocht, welcher ein braunes Harz ungelöst liefs und beim Verdunsten Krystalle von Toluylen gab. Sie schmolzen bei 120° und

0,230 Grm. lieferten 0,786 Kohlensäure und 0,142 Wasser.

	Berechnet für die Formel		Gefunden
	$C_{14}H_{12}$		
C	168	93,3	93,2
H	12	6,7	6,8
	180	100,0.	

Das braune Harz muß eine wasserstoffärmere Verbindung gewesen sein, vielleicht von der Zusammensetzung des Tolans, $C_{14}H_{10}$; denn

Der mehreremal angestellte Versuch gab jedesmal dasselbe Resultat.

Acetyl-Toluylenoxyd, $C_{14}H_{11}(C_2H_3O_2)$, wird aus dem gebromten Toluylen beim Erhitzen desselben auf 130 bis 140° mit essigsauerm Silber und Eisessig gewonnen. Nach 8 Stunden wurde vom Bromsilber abfiltrirt, die Essigsäure größtentheils abdestillirt und mit Wasser ein brauner Syrup gefällt, welcher sich aus weingeistiger Lösung eben so wieder abschied und keine Neigung zu krystallisiren zeigte. — Bei sehr langsamer Destillation, so daß nur alle 5 Minuten ein Tropfen überging, blieb ein bedeutender Rückstand, und das gelbe ölige Destillat setzte nach einiger Zeit Toluylen in reichlicher Menge ab. — Auch bei der Destillation im Vacuum blieb in der Retorte ein harziger Rückstand; das gelbliche, bald krystallisirende Destillat bestand aus fast reinem Toluylenoxyd.

Mit Wasser zersetzt sich die Acetylverbindung nur sehr langsam und erst bei einer Temperatur über 200° nach der Gleichung

Beim Kochen mit weingeistigem Kali entsteht essigsaueres Salz und Tolan :

Obgleich das Acetyl-Toluylenoxyd in eine zur Analyse geeignete Form nicht zu bringen war, glauben wir durch die Bildungsweise und diese beiden Zersetzungen den Beweis für die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}(C_2H_3O_2)$ geliefert zu haben.

Wir haben endlich noch versucht, aus dem Toluylenoxyd mittelst Säurechlorüren ätherartige Verbindungen darzustellen, ohne zu befriedigenden Resultaten gelangt zu sein. Mit Chlor-

benzoyl läßt sich das Toluylenoxyd 6 Stunden auf 170° erhitzen, ohne bemerkbare Veränderung zu erleiden. Wird es mehrere Stunden mit Chloracetyl auf 150° erhitzt, so bleibt nach dem Abdestilliren des Chloracetyls ein krystallinisch erstarrender Rückstand, der aus weingeistiger Lösung wieder Krystalle von Toluylenoxyd und nur als letzte Mutterlauge geringe Mengen einer dickflüssigen Verbindung liefert.

Für das Toluylenoxyd hat zuerst Grimaux 1867 eine rationelle Formel gegeben :

Wir stellten in demselben Jahre *) eine ganz ähnliche auf :

ohne von der Grimaux' Kenntniss zu haben. Später **) glaubten wir wegen Umwandlung des Toluylenoxyds in $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}$ bei Behandlung mit Phosphorchlorid und Entstehung des Toluylenoxyds aus dieser Verbindung beim Erhitzen mit Wasser vielmehr eine den Alkoholen entsprechende Constitution für das Toluylenoxyd annehmen zu müssen :

Dagegen erklärte sich Grimaux ***) , der für möglich hielt, dafs mit PCl_5 zuerst $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ gebildet werde, welches dann durch Abgabe von HCl in $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}$ übergehe. Endlich hat auch noch Kekulé †) dem Toluylenoxyd dieselbe Formel

*) Diese Annalen CXLV, 331.

**) Berichte der deutschen chem. Ges. 1869, 134.

***) Ebendasselbst 1869, 281.

†) Ebendasselbst 1869, 611.

beigelegt.

Mit diesen Formeln stimmt die von Städeler *) angenommene

in so weit überein, als sie den Sauerstoff in näherer Verbindung mit 2 At. C und nicht als Hydroxyl darin annimmt, weicht aber wesentlich in der Stellung der beiden Atome Phenyl ab, die hier an ein und dasselbe Kohlenstoffatom angelagert worden sind. Bei Berücksichtigung nur des Toluylenoxyds und seiner nächsten Derivate liegt kein Grund vor, dieser Formel den Vorzug vor den oben angeführten zu geben. Es scheint sogar natürlicher, je 1 At. Phenyl mit je 1 At. C des Methylrestes zu verbinden, wenn man bis auf die Bildung des Toluylens z. B. aus dem Benzylsulfür zurückgeht :

Werden aber sämtliche Glieder der Toluylengruppe in Betrachtung gezogen, so zwingt die Formel der Benzilsäure oder Diphenylglycolsäure, welche nach unserer heutigen Kenntniss der Säure schwerlich anders als

geschrieben werden kann, die Städeler'sche Ansicht zu adoptiren **).

*) Diese Annalen CLI, 45.

**) Diese rationelle Formel der Benzilsäure hat auch schon Oppenheim aufgestellt : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1869, 281.

76 *Limpricht u. Schwanert, über das Toluylenoxyd*

Die rationellen Formeln der in vorliegender Abhandlung beschriebenen Verbindungen werden demnach folgende Form erhalten :

Die bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Toluylenoxyd zuerst entstehende Verbindung $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2$ ist :

Der genetische Zusammenhang zwischen Toluylenoxyd, Chlorbenzil und Benzil wird sogleich bei Vergleichung ihrer rationellen Formeln klar :

Das dem Toluylenoxyd nahe stehende gebromte Toluylen und die daraus gewonnene Acetylverbindung erhalten die Formeln :

Die aus dem Toluylenoxyd bei Behandlung mit weingeistigem Kali neben Toluylenhydrat auftretende Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ kann vielleicht

sein, jedoch reichen die vorliegenden Versuche nicht hin zur Aufstellung einer rationellen Formel.

Mit dem Toluylenoxyd $C_{14}H_{12}O$ isomere Verbindungen entstehen aus den Modificationen des Toluylenalkohols *) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Die eine bildet glasglänzende, bei 132° schmelzende Prismen, die andere ist ein farbloses Oel. Ausführlicheres hierüber werden wir in einer bald erscheinenden Abhandlung mittheilen und wollen hier nur noch bemerken, daß das Desoxyanisoin Rossel's **), aus dem Hydranisoin und Isohydranisoin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, deshalb wahrscheinlich auch nicht dem Toluylenoxyd entspricht.

78) Ueber die Benzilsäure oder Diphenylglycol-säure;

von Dr. A. Jena.

Unsere Kenntniß dieser Säure ist bis jetzt eine sehr beschränkte gewesen. Obgleich sie schon 1838 von Liebig ***) entdeckt wurde, sind später nur von Zinin †) und Cahours ††) einige Versuche mit derselben angestellt, welche

*) Schon auf der Naturforscherversammlung zu Innsbruck hat Einer von uns mitgetheilt, daß wenigstens zwei Modificationen des Toluylenalkohols existiren; diese Notiz ist auch in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1869, 610 veröffentlicht.

**) Diese Annalen CLI, 40.

***) Daselbst XXV, 25.

†) Daselbst XXXI, 329.

††) Daselbst LXX, 46.