

einer Gruppe von Körpern, deren Anzahl durch die classischen Untersuchungen Hofmann's allerdings sehr vermehrt worden ist und welche dadurch ein besonderes Interesse gewonnen haben.

Carlsruhe, den 11. Januar 1862.

Ueber die Radicale der aromatischen Alkohole
(des Benzoë-, Cumin- und Anisalkohols);
von *S. Cannizzaro* und *A. Rossi* *).

Die Einwirkung der Alkalimetalle auf die Chlorwasserstoffsäure-Aether des Benzoëalkohols (Benzylalkohols) und des Cuminalkohols ist ganz analog derjenigen, welche diese Metalle auf die Chlorwasserstoffsäure-Aether der Alkohole von der Form $C_nH_{2n+2}O$ ausüben. Man erhält in der That die Radicale der aromatischen Alkohole.

Radical des Benzoëalkohols. Benzäthyl oder Benzyl. — Läßt man überschüssiges Natrium auf den Chlorwasserstoffsäure-Aether des Benzoëalkohols (das Chlorbenzyl) einwirken und erwärmt auf 100° , so färbt sich das Metall blauviolett, während die Flüssigkeit gelbe Färbung und taigige Consistenz annimmt. Schüttelt man das Gemische mit wasserfreiem Aether, so löst sich alle organische Substanz auf, und das Natrium bleibt mit der blauen Verbindung überzogen als Rückstand. Bei der Einwirkung von Feuchtigkeit entfärbt sich die letztere Verbindung, und man hat zuletzt nur ein Gemenge von Natrium, Chlornatrium und Natronhydrat.

*) Compt. rend. LIII, 541.

Bei dem Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt eine gelbliche ölige Substanz, die nach einiger Zeit in Blättchen und Nadeln krystallisirt. Diefes ist das Radical des Benzoëalkohols im unreinen Zustand. Zur Reinigung desselben prefst man es zwischen Fließpapier, wo eine kleine Menge einer öligen Substanz beseitigt wird, und läßt es dann zwei- oder dreimal aus starkem Alkohol krystallisiren. Das Benzäthyl oder Benzyl (C_7H_7)₂ ist ein weißer, deutlich krystallisirter Körper. Er schmilzt und erstarrt zwischen 51°,5 und 52°,5, und siedet ohne Zersetzung gegen 284°; die destillirte Substanz ist ganz weiß und rein. Dieser Körper ist unlöslich in reinem Wasser, aber ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und noch löslicher in siedendem Alkohol; er löst sich reichlich in Aether und in Schwefelkohlenstoff. Aus der beim Sieden gesättigten alkoholischen Lösung scheidet er sich beim Erkalten derselben in Nadeln ab; beim langsamem freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in einer Mischung von Alkohol und Aether krystallisirt er in Blättern oder in Prismen, die wie Salpeterkrystalle an einander gewachsen und gestreift sind.

Radical des Cuminalkohols. Cuminäthyl oder Cuminyl.
— Die Einwirkung des Natriums auf den Chlorwasserstoffsäure-Aether des Cuminalkohols geht unter Wärmeentwicklung vor sich; das Metall überzieht sich mit einer violett-blauen Verbindung; die organische Substanz färbt sich gelblich und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Man löst sie in Aether und erhält durch Verdampfen der Lösung als Rückstand das Cuminäthyl oder Cuminyl krystallisirt, noch mit einer kleinen Menge eines gelben Oels verunreinigt, von welchem man es leicht durch Auspressen zwischen Fließpapier und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol befreit. Dieses Radical ist eine weiße Substanz, die sowohl beim Erkalten der siedend gesättigten alkoholischen

Lösung als auch beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung in breiten dünnen perlmutterglänzenden Blättern krystallisirt. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber ziemlich leicht in kaltem und noch leichter in siedendem Alkohol, in großer Menge auch in Aether und in Schwefelkohlenstoff. Es siedet ohne merkliche Zersetzung bei einer oberhalb 360° liegenden Temperatur. Seine Zusammensetzung ist ausgedrückt durch die Formel $(C_{10}H_{13})_2$.

Radical des Anisalkohols. — Nach unseren Versuchen verhält sich der Chlorwasserstoffsäure-Aether des Anisalkohols gegen Natrium in derselben Weise, wie die im Vorstehenden betrachteten Chlorwasserstoffsäure-Aetherarten. Die Einwirkung vollendet sich schon in der Kälte. Schüttelt man das Product der Einwirkung mit Aether und dampft die ätherische Lösung ein, so erhält man einen weissen krystallinischen Körper, welcher das sauerstoffhaltige Radical des Anisalkohols sein muß. Wir hatten nicht genug Substanz zu unserer Verfügung, um diese Vermuthung durch die Analyse bestätigen zu können.

Da wir die Radicale zweier homologen Alkohole, des Benzoëalkohols und des Cuminalkohols, deutlich krystallisirt erhielten, erschien es uns als sehr wichtig, daß sie einer vergleichenden krystallographischen Untersuchung unterworfen werden. Wir glaubten hierfür Nichts Besseres thun zu können, als den geschickten Krystallographen Quintino Sella um die krystallographische Bestimmung der genannten Substanzen zu bitten. Wir veröffentlichen hier die von ihm uns mitgetheilten Resultate; er selbst wird seine, noch weiter fortzusetzenden Untersuchungen später ausführlicher bekannt machen.

Das Radical des Benzoëalkohols bildet undeutlich begrenzte Blätter und schwierig zu messende Zusammenwach-

sungen von Prismen, die dem monoklinometrischen System angehören. Es ist annähernd $100, 101 = 30^\circ$; $010, 111 = 48^\circ$; $001, 101 = 48^\circ, 5$. Beobachtet sind die Flächen $001, 101, \bar{1}01, 110, \bar{1}03$. Der blattförmige Habitus beruht auf dem Vorherrschen von $\bar{1}01$. Die Krystalle sind spaltbar nach 110 und, doch weniger deutlich, nach 010 . Die optischen Axen liegen in der Symmetrie-Ebene, und auf den Blättern $\bar{1}01$ sieht man bei Anwendung des Polarisations-Mikroskops eine Reihe von Ringen, deren Axe von einer auf $\bar{1}01$ rechtwinkelig stehenden Linie um etwa 19° abweicht.

Das Radical des Cuminalkohols bildet sehr dünne Blätter, deren Seitenflächen zu bestimmen unmöglich war. Sie gehören gleichfalls dem monoklinometrischen System an, denn man sieht im Polarisations-Mikroskop eine Reihe von Ringen, deren Axe von der zum Blättchen perpendicularen Linie um etwa 12° abweicht. Die Ebene der optischen Axen ist einer der seitlichen Spaltungsrichtungen der Blätter parallel; aber es findet eine Verschiedenheit zwischen diesen Blättern und denen des Benzoëalkohol-Radicals insofern statt, als bei den letzteren die Richtung der größten optischen Elasticität rechtwinkelig auf der Ebene der optischen Axen steht, während sie bei den Blättern des Cuminalkohol-Radicals dieser Ebene parallel ist. Dieser Verschiedenheit ungeachtet darf man man wohl schliessen, dass die Krystallformen beider Substanzen ziemlich große Aehnlichkeit zeigen; denn man kennt eine große Zahl wirklich isomorpher Körper, deren optische Charactere entgegengesetztes Zeichen haben.
