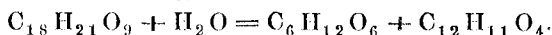


mithin eine procentische Zusammensetzung von:

Die Formel $C_{12}H_{11}O_4$ verlangt:			
C	65.2	C	65.75
H	4.9	H	5.02
O	20.9		
<hr/>			
100.0			



Erlangen, im Januar 1876.

12. Th. Zincke: Ueber α - und β -Dibenzylbenzol.

(Eingegangen am 5. Januar; gelesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In diesen Berichten (1873, S. 119) habe ich zwei Körper als Kohlenwasserstoff I. und II. beschrieben, welche ich neben Benzylbenzol (Diphenylmethan) bei der Einwirkung von Zink auf Benzylchlorid und Benzol erhalten hatte. Beide Kohlenwasserstoffe zeichneten sich dadurch aus, dass sie in grossen, anscheinend einheitlichen Spiessen zusammenkrystallisirten, welche nur schwierig in die betreffenden Componenten zerlegt werden konnten. Bald darauf theilte A. Baeyer (diese Ber. 1873, S. 220) mit, dass er aus Methylal und Benzol durch Einwirkung von Schwefelsäure neben Benzylbenzol in grösserer Menge einen zweiten Kohlenwasserstoff erhalten habe, welcher sich leicht rein darstellen lasse und mit meinem Kohlenwasserstoff I. identisch sein müsse. Dies ist in der That der Fall, ich habe beide Kohlenwasserstoffe, da mir Hr. Baeyer eine grössere Quantität des von ihm erhaltenen Produktes freundlichst zur Verfügung stellte, auf das Genaueste vergleichen und ihre Identität feststellen können. Den zweiten Kohlenwasserstoff konnte Baeyer durch die erwähnte Reaction nicht gewinnen, doch deuten die von ihm beobachteten grossen spiessigen Krystalle darauf hin, dass derselbe ebenfalls, wenn auch nur in sehr geringer Menge, entstanden war.

Ich habe jetzt beide Kohlenwasserstoffe der Oxydation unterworfen, um ihre Constitution, welche durch Analyse und Bildungsweise noch nicht genügend festgestellt erschien, kennen zu lernen. Beide gehen durch Oxydation mit Chromsäure und Essigsäure oder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Verbindungen über, welche der Formel $C_{20}H_{14}O_2$ entsprechen; beide charakterisiren sich dadurch als isomere Modificationen des Dibenzylbenzols $C_{20}H_{18}$ für welche ich sie auch in meiner ersten Mittheilung angesprochen habe. Die Oxydation verläuft demnach in der Weise, dass die beiden CH_2 Gruppen in CO Gruppen übergehen und die neu entstandenen Ver-

bindungen müssen demnach als eine besondere Art von Doppelketonen aufgefasst werden $= \text{C}_6\text{H}_5 \text{ --- CO --- C}_6\text{H}_4 \text{ --- CO --- C}_6\text{H}_5$.

Neben diesen Ketonen entstehen bei der Oxydation in kleinen aber mit völliger Sicherheit nachweisbare Mengen α - und β -Benzoylbenzoësäure: $\text{C}_6\text{H}_5 \text{ --- CO --- C}_6\text{H}_4 \text{ --- COOH}$. Kohlenwasserstoff I. liefert die α -Säure, Kohlenwasserstoff II. die β -Säure. Diese Bildung weist zunächst darauf hin, dass die Kohlenwasserstoffe, was Stellung der Seitenketten anbelangt, den beiden Benzyltoluolen, resp. den bis jetzt bekannten Benzoylbenzoësäuren entsprechen; man unterscheidet sie daher zweckmässig in ähnlicher Weise und bezeichnet I. als α oder 1.4 Dibenzylbenzol, II. als β oder 1.2 Dibenzylbenzol.

Die durch Oxydation entstehenden Ketone erscheinen dann ganz einfach als Dibenzoylbenzole.

Die oben erwähnten Säuren können natürlich nur dadurch entstehen, dass eine C_6H_5 Gruppe völlig wegoxydirt wird, während die Gruppe CH_2 in COOH übergeht; bei der ganz symmetrischen Stellung der beiden $\text{CH}_2 \text{ --- C}_6\text{H}_5$ erscheint dieses auffällig, doch habe ich bereits in Gemeinschaft mit Weber (diese Ber. 1874, S. 1153) bei den Dibenzyltoluolen eine ganz ähnliche Beobachtung gemacht. Länger fortgesetzte Oxydation vermehrt die Menge der entstandenen Säuren nicht, ihre Bildung scheint also nur im ersten Moment der Oxydation stattzufinden und schon entstandenes Keton scheint nicht mehr in der angegebenen Weise spaltbar zu sein.

Das α -Dibenzoylbenzol $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$ wird am besten durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig dargestellt, die Ausbeute beträgt 80—90 pCt der berechneten. In Wasser ist das Keton unlöslich, in kaltem Alkohol löst es sich schwer, leichter in heissem, beim Erkalten scheidet es sich in flachen glänzenden Nadeln oder Blättchen aus. Auch in Aether ist es schwer löslich, die ätherische Lösung hinterlässt es in Form grösserer prismatischen Nadeln; bessere Lösungsmittel sind Chloroform und Eisessig, aus Chloroform wird es in grösseren keilförmig zugespitzten Krystallen erhalten, aus heissem Eisessig in glänzenden breiten Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 159—160°; es ist nicht unzersetzt flüchtig, sondern zersetzt sich beim Erhitzen unter Verbreitung eines Geruchs nach Diphenyl.

Das β -Dibenzoylbenzol $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$ wird wie die α -Verbindung dargestellt, die Ausbeute ist jedoch bei Weitem geringer, da ein grosser Theil des Kohlenwasserstoffs unter heftiger Kohlensäureentwicklung zerstört wird.

Das β -Keton ist in den oben genannten Lösungsmitteln verhältnissmässig leicht löslich und zeigt grösseres Krystallisationsbestreben. Man erhält es aus Alkohol, Aether oder Chloroform in grossen, rechtwinkligen Tafeln von schwach gelber Farbe, die häufig trichter- oder

treppenförmig aneinander gewachsen sind. Es schmilzt bei 145—146° und ist nicht unzersetzt flüchtig.

Zu weiteren Versuchen, namentlich zur Darstellung der den Ketonen entsprechenden Isoalkohole hat mein Material nicht ausgereicht, doch habe ich Hrn. Wehnen veranlasst, diese Lücke auszufüllen und wird derselbe in nächster Zeit die von ihm erhaltenen Resultate mittheilen. Aus den beiden Kohlenwasserstoffen habe ich dann noch die Nitroderivate darzustellen versucht, welche insofern Interesse verdienen, als sie mit dem Leukanilin und Rosanilin in naher Beziehung stehen können; eine Möglichkeit, auf welche ich bereits in der oben citirten Abhandlung hingewiesen habe und die später auch von Graebe und Caro (Ann. Chem. 179, 184) hervorgehoben worden ist. Leider haben meine Versuche, die Trinitroverbindungen herzustellen, keinen Erfolg gehabt; ich habe bis jetzt nur schlecht charakterisirte, meist harzige und zur Amidirung ungeeignete Körper erhalten können.

Marburg, Chemisches Institut, Januar 1876.

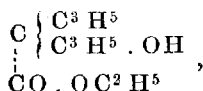
13. Alexander Saytzeff: Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kasan.

(Eingegangen am 8. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wir haben uns entschlossen, die Resultate einiger Untersuchungen hier kurz mitzuthellen, da ihnen einerseits ein gewisses Interesse nicht versagt werden kann und andererseits die ausführliche Publication in den Annalen der Chemie erst nach geraumer Zeit möglich ist.

1. Die Synthese der Diallyloxalsäure von Michael Saytzeff.

Durch Einwirkung eines Gemenges von Jodallyl und Oxalsäure-äthyläther auf granulirtes Zink bildet sich Diallyloxalsäureäther



der eine farblose, bei 210° (uncorr.) siedende Flüssigkeit darstellt. Die Diallyloxalsäure krystallisirt, giebt ziemlich leicht lösliche, krystallisirende Barium-, Zink- und Silbersalze und verbindet sich mit vier Atomen Brom.

2. Die Synthese eines ungesättigten tertiären Alkohols aus der Reihe $\text{C}_n \text{H}_{2n-1} \cdot \text{OH}$ von Michael und Alexander Saytzeff.

Reagirt man mit dem Gemisch von Jodallyl und Dimethylketon auf Zink, so bekommt man Allyldimethylcarbinol

$$\begin{array}{c} \text{C}^3 \text{H}^5 \\ \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^3 \text{H}^5 \\ \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \right. \text{C} \cdot \text{OH} \text{ mit}$$