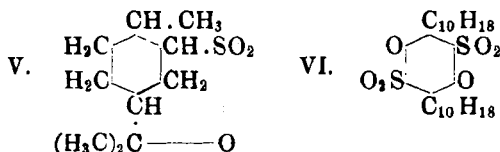


intermolekular (VI), durch wechselseitige Veresterung zweier Moleküle, entstanden,



vermögen wir vorläufig nicht zu sagen.

Der Ester $(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S})_x$ bildet sich allem Anschein nach auch in nicht unerheblicher Menge aus Camphylsulfobromid und Camphanhydratsulfochlorid, wenn man diese beiden Substanzen durch längere Digestion mit warmem Wasser in die zugehörigen Sulfosäuren überzuführen versucht, doch konnten wir sie in beiden Fällen noch nicht so weit von den dabei auftretenden Nebenproducten befreien, dass wir sie mit Sicherheit hätten identificiren können. Die Sulfosäuren selbst erhielten wir bei diesen Versuchen, wenn überhaupt, nur in so untergeordneten Quantitäten, dass uns ein eingehenderes Studium derselben vorläufig unmöglich war.

372. August Klages: Notiz über das Hydrobenzoïn.

(Eingegangen am 21. Juni 1906.)

In Gemeinschaft mit J. Kessler habe ich vor Kurzem gezeigt, dass das *asymm.* Diphenyläthylenoxyd¹⁾ sich in Diphenylacetaldehyd umlagert. Es lag mir daran, diesen Aldehyd mit dem von Zincke und Breuer²⁾ aus Hydrobenzoïn erhaltenen Diphenylacetaldehyd zu vergleichen. Da die Darstellung des Hydrobenzoïns nach der Zinckeschen Methode etwas umständlich ist, so wurde eine neue, vortheilhafter erscheinende Methode von Apitzsch und Metzger³⁾ benutzt. Apitzsch und Metzger geben an, dass Benzoïn zu 99.7 pCt. in Hydrobenzoïn übergehe, wenn man Benzoïn mit alkoholischer Salzsäure und Zinn-

¹⁾ Diese Berichte 39, 1753 [1906]. — C. Paal und Erich Weidenkaff (diese Berichte 39, 2062 [1906]) citiren: »Auch das *asymm.* Diphenyläthylenoxyd haben wir schon vor längerer Zeit aus dem Aminomethyl-diphenylcarbinol — diese Berichte 39, 810 [1906] — durch Behandeln mit salpetriger Säure gewonnen«. Dazu bemerke ich, dass das Diphenyläthylenoxyd zuerst von Klages und Kessler, und später, i. c., von Paal und Weidenkaff aus dem von ihnen allerdings früher dargestellten Carbinol bereitet wurde.

A. Klages.

²⁾ Ann. d. Chem. 248, 34.

³⁾ Diese Berichte 37, 1676 [1904].

salz koche. Es wurde also verfahren, wie Apitzsch und Metzger angeben. Das erhaltene Product sieht verlockend aus, farblose, glasglänzende Nadeln, besitzt scharfen Schmelzpunkt, 134° . Es ist aber kein Hydrobenzoïn, sondern reines Benzoïn, dem die gelbliche Färbung fehlt, die das umkrystallisirte Benzoïn gewöhnlich aufweist. Apitzsch und Metzger geben zwar eine Analyse an:

$C_{14}H_{14}O_2$. Ber. C 78.51, H 6.54.

Gef. » 78.64, » 6.75.

$C_{14}H_{12}O_2$. Ber. C 79.3, H 5.6;

da aber Benzoïn und Hydrobenzoïn völlig gleich schmelzen, so hätte dieser Befund allein zur Kennzeichnung der Substanz nicht genügen dürfen. — In der That zeigte es sich, dass Benzoïn und Hydrobenzoïn (Apitzsch und Metzger) beim Mischen keine Schmelzpunkts erniedrigung gaben, dass beide Producte, im Gegensatz zu Hydrobenzoïn (Zincke), Fehling'sche Lösung stark reducirten¹⁾ und beide beim Behandeln mit Methylalkohol und Salzsäure quantitativ in den Methyläther des Benzoïns²⁾, $C_6H_5.CH(OCH_3).CO.C_6H_5$, übergingen. 11 g Hydrobenzoïn lieferten 10.8 g Benzoïn-Methyläther, der aus Ligroïn umkrystallisirt bei 48° schmolz. Zudem liess sich aus dem Hydrobenzoïn durch Kochen mit Schwefelsäure weder das Anhydrid $C_{28}H_{24}O_2$, noch Diphenylacetaldehyd gewinnen. Ich muss daher feststellen, dass es mir und Anderen, denen ich die Ausführung der Reaction übertrag, nicht gelungen ist, nach der Vorschrift von Apitzsch und Metzger wirkliches Hydrobenzoïn zu erhalten³⁾.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ E. Fischer, Ann. d. Chem. 211, 215.

²⁾ E. Fischer, diese Berichte 24, 2413 [1891].

³⁾ Hr. Dr. Zahn hat im Verlauf einer anderen Untersuchung, die er im hiesigen Institute mit Prof. Stollé ausführte, festgestellt, dass der Schmelzpunkt eines Gemisches von Benzoïn und Hydrobenzoïn (Zincke) auf etwa 114° sinkt, dass das nach Apitzsch und Metzger erhaltene Product mit Phenylisocyanat das Phenylurethan des Benzoïns (Gumpert, Journ. für prakt. Chem. 32, 280) liefert, während der Phenylurethan des Hydrobenzoïns, $C_{28}H_{24}O_4N_2$, bei 231° schmilzt.

Ber. C 74.3, H 5.3, N 6.2.

Gef. » 74.4, » 5.3, » 6.1.