

sirten Licht betrachtet, dunkelblau, mit himmelblauem Rande erscheinen. Von diesem Lösungsmittel lassen sich die Krystalle nach dem Erkalten mit Aether oder Alkohol leicht trennen. Ebenso gut kann siedendes Paraffin als Lösungsmittel dienen, welches den Indigo nicht mit blauer, sondern mit der prächtig rothen Farbe seines Dampfes reichlich löst (ähnlich wie Jod in Schwefelkohlenstoff die Dampffarbe zeigt). Eine etwas verdünnte Paraffinlösung des Indigotin lässt sich von einer alkoholischen Fuchsinlösung nicht unterscheiden. Nach dem Erkalten kann man die ausgeschiedenen Nadeln mit Benzol etc. reinigen.

Auch Petroleum löst Indigo mit carminrother Farbe; die Paraffinlösung lässt nur absolut homogen rothes Licht durch, und zeigt dasselbe Spectrum, wie der Dampf des Indigoblau's. Eben so gut verwendbar ist Wallrath und Stearinsäure; ersterer löst das Indigotin carminviolett, letzterer mit blauer Farbe auf. Sind diese Stoffe nun rein, und entwickeln beim zu starken Erhitzen Acrolein, so entfärben sie eine gewisse Menge Indigotin. Aus venetianischem Terpentin krystallisirt das Indigoblau in prächtigen, lazurblauen Tafeln, und zwar von sanduhrförmiger Gestalt, während es sich aus Paraffin in langen, ungleich dicken Prismen, manchmal, besonders beim schnellen Erkalten, in rosettenförmig gruppirten Büscheln ausscheidet, welche unter dem Mikroskop vollständig die Form des sublimirten Indigo zeigen. Dass siedendes Chloroform ein ziemlich reichliches Lösungsmittel für Indigo ist, hat schon Stokvis vor längerer Zeit gefunden.

Ofen, 2. April 1871.

102. Limpricht und Schwanert: Ueber das Benzoin.

(Eingegangen am 6. Apr.)

Die nahe Beziehung des Toluylens zum Benzoin hat uns wiederholt geübt, auch diesen Körper in das Bereich unserer Untersuchungen zu ziehen, deren Resultate zum Theil im Folgenden enthalten sind.

Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit Jona*) die allgemein verbreitete Angabe, dass das Benzoin beim Behandeln mit weingeistigem Kali Benzilsäure liefern solle, widerlegt; die sehr geringe Menge Benzilsäure, welche bei den Versuchen resultirte, wurde der Verunreinigung des Benzoins mit etwas Benzil zugeschrieben. Diese Abstammung der Benzilsäure vom Benzil können wir bestätigen, müssen aber zur Vervollständigung hinzufügen, dass unter Umständen wein-

*) Ann. Chem. Pharm. 155, 89.

geistiges Kali aus dem Benzoin Benzil erzeugt, und daher die Menge der auftretenden Benzilsäure eine etwas grössere werden kann. Es ist dieses davon abhängig, ob man das weingeistige Kali auf das Benzoin in offenen oder in verschlossenen Gefässen einwirken lässt. Im ersteren Falle, wenn z. B. das Benzoin mit der Kalilösung im Digerirkolben auf dem Wasserbade erwärmt wird, zeigt die Mischung von Anfang an die dunkel violette Farbe, welche für die Lösung des Benzils in weingeistigem Kali so charakteristisch ist, und versetzt man nach einigen Stunden, ehe noch die violette Farbe verschwunden ist, mit Wasser, so fällt ein Gemenge verschiedener Substanzen, unter welchen Toluylenalkohol (orthorhombischer) und die am oben citirten Orte angeführten Verbindungen, aber auch Benzil enthalten ist. Von dem Benzil haben wir aus etwa 200 Grm. Benzoin mehrere Gramm vollkommen rein darstellen können, nachdem wir uns natürlich von der Abwesenheit desselben im angewandten Benzoin überzeugt hatten.

Die Bildung des Benzils aus dem Benzoin erklärt sich aus der gleichzeitigen Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, denn bei Ausführung der Operation in zugeschmolzenen Röhren wurde Benzil nie, Benzilsäure dagegen in so geringer Menge erhalten, dass nur einige Reaktionen mit ihr angestellt werden konnten, nur so viel, dass ihre Bildung (oder vielmehr die des vorhergehenden Benzils) aus der in den Röhren vorhandenen Luft abzuleiten ist. Auch beobachtet man beim Erhitzen in Röhren die violette Färbung nur zu Anfang, sie verschwindet sehr rasch wieder beim Erhitzen.

Die Flüssigkeit, welche von dem mit Wasser gefällten Niederschlag getrennt ist, giebt mit Salzsäure einen aus Benzoesäure, Benzilsäure (3—4 Grm. aus 200 Grm. Benzoin) und einer dritten Verbindung bestehenden Niederschlag. Letztere ist der sogenannte Tolanalkohol, der schon mehreremal von Jena beobachtet wurde*). Derselbe hatte bei Verarbeitung grosser Mengen Benzil auf Benzilsäure nur etwa 1 Grm. dieser Verbindung erhalten und musste daher von einer genaueren Untersuchung absehen. Wir haben nun gefunden, dass sie vom Benzoin abstammt und daher im Benzil noch etwas Benzoin vorhanden gewesen sein muss; dass ferner der vorläufig gewählte Name Tolanalkohol aufgegeben werden muss, denn die Zusammensetzung ist nicht $C_{14}H_{12}O_2$, sondern $C_{30}H_{26}O_4$ und wir werden diese Verbindung Aethylidibenzoin nennen. — Beim Auskochen des mit Salzsäure erhaltenen Niederschlags mit Wasser gehen Benzoesäure und Benzilsäure in Lösung, das Aethylidibenzoin bleibt als Harz zurück, welches dann aus weingeistiger Lösung in schönen, bei 200° schmelzenden Krystallen anschiesst.

Während bei Bildung des Benzils 1 Molekül Benzoin 2 Atome

*) Diese Ber. II. 384. — Ann. Chem. Pharm. 155, 80.

H verliert, geben bei Bildung des Aethyldibenzoins 2 Moleküle Benzoin 2 Atome H ab und vereinigen sich zu 1 Molekül Dibenzoin und in diesem wird noch 1 Atom H durch Aethyl ersetzt. Ausgehend

von der Formel $\begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HO} \\ \vdots \\ \text{COH} \end{array}$ für das Benzoin, wird demnach das

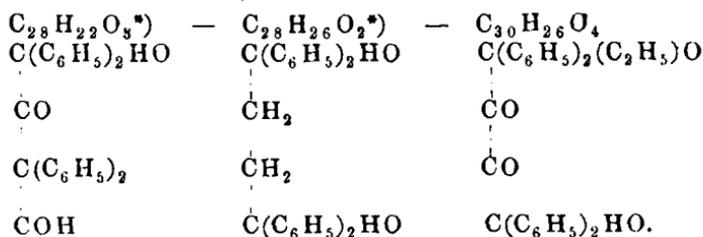
Aethyldibenzoin die Formel $\begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O} \\ \vdots \\ \text{CO} \\ \vdots \\ \text{CO} \end{array}$ erhalten müssen.

Dass noch 1 Atom H als Hydroxyl darin vorkommt, zeigt die Bildung

von Acetyläthyldibenzoin $\begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O} \\ \vdots \\ \text{CO} \\ \vdots \\ \text{CO} \\ \vdots \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{O} \end{array}$ (bei 145° schmelzende

Krystalle) beim Erhitzen mit Chloracetyl. Hervorheben wollen wir noch, dass das Aethyldibenzoin nicht aus dem Benzoin entsteht, wenn dasselbe in geschlossenen Röhren mit weingeistigem Kali erhitzt wird; aus der wässrigen Lösung des so erhaltenen Produktes fällt Salzsäure neben Benzoesäure und Spuren von Benzilsäure, die nicht krystallisirende Aethylbenzilsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{11}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_3^*$.

Es sind bis jetzt drei Verbindungen bekannt, die beim Erhitzen des Benzoins mit weingeistigem Kali durch Aneinanderlagerung von 2 Molekülen Benzoin unter Austritt von Wasser, oder Wasserstoff, oder Sauerstoff entstehen, nämlich

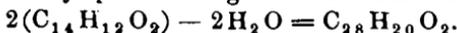


Als vierte Verbindung reiht sich diesen das Oxylepiden an, das sich aus dem Benzoin beim Erhitzen mit Säuren bildet, mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren, wie Zinin nachwies**), oder mit ver-

*) Ann. Chem. Pharm. 155, 160.

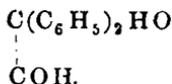
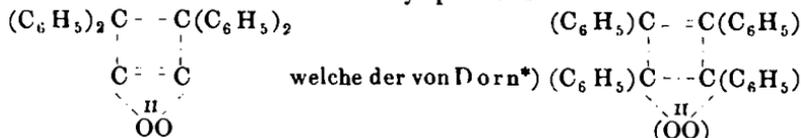
**) Chem. Centralbl., 1867, 373.

dünnter Schwefelsäure im Digerirkölbchen, nach unseren Versuchen. Die Bildung des Oxylepidens erfolgt nach der Gleichung



Das Oxylepiden steht also der oben angeführten Verbindung $C_{28}H_{22}O_3$ sehr nahe und wird aus dieser bei Einwirkung von Säuren unzweifelhaft hervorgehen.

Die rationelle Formel des Oxylepidens ist



Gegen die aufgestellte Bildungsgleichung des Oxylepidens aus dem Benzoin könnte eingewandt werden, dass Zinin (l. c.) nicht Oxylepiden, sondern Lepiden, $C_{28}H_{20}O$, erhalten hat. Dieses Lepiden ist aber aus dem Oxylepiden unter dem Einfluss des Benzoins erst entstanden, denn ein direkter Versuch hat uns gelehrt, dass beim Erhitzen von Oxylepiden und Benzoin mit Wasser auf 150° eine Umsetzung zu Lepiden und Benzil erfolgt, neben Lepiden war aber Benzil das von Zinin gefundene Hauptprodukt. Das dicke Oel, welches dieser Chemiker bei derselben Reaktion beobachtete, steht zur Oxylepidenbildung sicher in keiner direkten Beziehung.

Wir erwähnen noch, dass wir mit der Untersuchung der angeführten Verbindungen beschäftigt sind.

Greifswald, 3. April 1871.

103. J. Y. Buchanan: Ein Vorlesungsapparat.

(Eingegangen am 6. April.)

Dieser Apparat ist eine hydrostatische Wage, worauf man alle in Vorlesungen vorkommenden Wägungen mit hinlänglicher Genauigkeit ausführen, und auch spezifische Gewichte fester Körper, seien sie leichter, seien sie schwerer wie Wasser, bestimmen kann.

*) Ann. Chem. Pharm. 156, 100.