

Dasselbe gilt für Phenol, Resorcin und Brenzcatechin, wenn man dafür sorgt, dass dieselben nur bei Gegenwart von überschüssigem Alkali mit der Diazoverbindung zusammentreffen und dadurch verhindert werden, die bekannten Azofarbstoffe zu bilden.

Ueber die Natur des rothvioletten Farbstoffes, der bei allen Aldehyden der gleiche zu sein scheint, können wir nichts Näheres angeben. Derselbe verschwindet beim langen Stehen der alkalischen Lösung an der Luft und wird schon beim blossen Ansäuern verändert.

Bemerkenswerth ist die Fähigkeit des Traubenzuckers, die beschriebene Aldehydreaktion in besonders schöner Weise zu geben, während er gegen Fuchsin-Schwefligsäure indifferent ¹⁾ ist. Aus dieser Beobachtung einen bestimmten Schluss auf die Constitution des Zuckers zu ziehen, scheint uns jedoch nicht angezeigt. Ebensovienig aber können wir der anderen Ansicht, dass der Traubenzucker ein Ketonalkohol sei, den Vorzug geben. Die Gründe für die eine oder andere Anschauung halten sich ungefähr das Gleichgewicht.

131. Friedrich Jourdan: Zersetzung benzilartiger Körper durch Cyankalium.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. März.)

Verreibt man Benzil unter Alkohol mit etwas Cyankalium, so entsteht eine bräunlich rothe, klare Lösung, welche nach einiger Zeit breiig erstarrt. Wasserzusatz scheidet daraus ein mit einem festen Körper durchsetztes Oel ab. Der feste Körper erwies sich durch den Schmelzpunkt (137°) und die reducirende Wirkung auf Fehling'sche Lösung als Benzoin. Der flüssige Theil bestand aus Benzaldehyd und Benzoësäureäthyläther; letzterer wurde durch Siedepunkt, Elementaranalyse und die Verseifungsprodukte identificirt.

0.3362 g der Substanz lieferten 0.8859 g Kohlensäure und 0.2032 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_2$
C	71.86	72.00 pCt.
H	6.54	6.66 »
O	—	— »

Substituirt man in der zuvor beschriebenen Reaktion den Aethylalkohol durch Methylalkohol, so entsteht in gleicher Weise der Methyläther der Benzoësäure; die anderen Reaktionsprodukte sind dieselben.

¹⁾ V. Meyer. Diese Berichte XIII, 2343.

Diese Spaltung des Benzils findet offenbar in folgender Weise statt: unter dem Einflusse des Cyankaliums nimmt dasselbe die Elemente des Alkohols auf und zerfällt in Bittermandelöl und den Aether der Benzoësäure. Die Bildung des Benzoinis ist ein secundärer Process; sie wird veranlasst durch die Einwirkung des Cyankaliums auf entstandenen Benzaldehyd.

Die Wirkung des Cyankaliums ist in diesem Falle unverkennbar eine fermentähnliche, da dasselbe bei der Reaktion keine Veränderung erleidet und in geringer Menge genügt, um beträchtliche Quantitäten Benzil umzuwandeln.

Uebergiesst man 1 g Cyankalium mit der zehnfachen Alkoholmenge, so kann man 20 g Benzil hinzusetzen, ohne dass ein Aufhören der Reaktion bemerklich wird. Sorgt man dafür, dass kleine Mengen von Benzoësäure, die neben dem Aether immer entstehen, durch Soda neutralisirt werden, so kann die Menge des Cyankaliums bis auf $\frac{1}{50}$ der Benzilmenge herabgemindert werden.

Wendet man nun statt Alkohol eine starke Sodalösung an, so verläuft die Reaktion in gleichem Sinne, aber langsamer; das Benzil zerfällt in diesem Falle in Bittermandelöl und Benzoësäure. Die letztere wird durch das kohlen saure Natron neutralisirt und dadurch die Zerlegung des Cyankaliums vermieden. Lässt man bei dem Process die Soda weg, so wird die Wirkung des Cyankaliums sehr bald durch die freiwerdende Säure aufgehoben; denn die freie Blausäure verändert bei gewöhnlicher Temperatur das Benzil gar nicht und wirkt selbst beim Erhitzen in alkoholischer oder wässriger Lösung erst dann, wenn sie selbst unter Bildung von Ammoniak zerlegt wird. An Stelle von Cyankalium kann man mit gleichem Erfolg Cyanammonium anwenden.

Die eben beschriebene Reaktion ist nicht nur auf das Benzil beschränkt, sie scheint für alle Verbindungen gültig zu sein, welche die Gruppe CO---CO enthalten. Ausführlich geprüft habe ich dieselbe zunächst nur bei dem Furil, von welchem Hr. Professor E. Fischer mir ein ganz reines Präparat zur Verfügung zu stellen die Güte hatte. Uebergiesst man ein Gemisch von Furil und Cyankalium mit Alkohol, so färbt sich die Flüssigkeit anfangs tief dunkelblau, bei längerem Umrühren entsteht eine röthlich-braun gefärbte Flüssigkeit. Das Furil ist jetzt gänzlich verschwunden und die Lösung enthält seine Spaltungsprodukte, Furfurol und Brenzschleimsäureäthyläther. Der letztere wurde mit Wasser gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Er zeigte den Schmelzpunkt 33—34° und gab folgende Zahlen:

0.194 g der Substanz lieferten 1.4285 g Kohlensäure und 0.1033 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_8O_3$
C	66.93	67.40 pCt.
H	5.92	6.45 »
O	—	— »

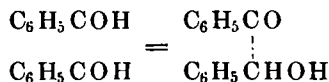
Das Furfurol wurde am Geruche und Verhalten gegen fuchsin-schweifige Säure erkannt.

Die oben erwähnte, anfangs auftretende, später aber verschwindende Blaufärbung rührt jedenfalls her von einer kleinen Menge Furoïn, welche analog dem Benzoïn aus Furfurol und Cyankalium entsteht und, wie bekannt, mit Alkalien tief gefärbte, aber leicht oxydirbare Verbindungen eingeht¹⁾.

Das ähnlich constituirte Phenanthren scheint eine ganz gleiche Zersetzung zu erfahren. Lässt man dasselbe mit Cyankalium und Alkohol 1—2 Tage stehen, so geht es vollständig in Lösung und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein gelber, amorpher Körper ab, den ich nicht weiter untersucht habe.

Isatin wird unter den gleichen Bedingungen von Cyankalium nicht verändert. Dieses Verhalten spricht gegen das Vorhandensein einer CO---CO-Gruppe und stimmt also vollständig mit der neuerdings von Baeyer und Oeconomides²⁾ gegebenen Isatinformel überein.

Die oben beschriebene Wirkung des Cyankaliums auf Benzil und verwandte Substanzen steht nicht ohne Analogie da, sie erinnert zunächst an das von Strecker beschriebene Verhalten des Alloxans³⁾, ferner an die von Wallach publicirte Umwandlung des Chlorals in Dichloressigsäure⁴⁾. Bei weitem am interessantesten scheint mir aber die Analogie mit der Benzoïnbildung zu sein. Im letzteren Falle treten zwei Moleküle Bittermandelöl mit der Aldehydgruppe zusammen und es entsteht die Combination von einer Keton- und einer Alkoholgruppe:



Beim Benzil wird ebenfalls eine CO-Gruppe reducirt, die andere oxydirt und der Effekt ist hier gerade der umgekehrte, nämlich die Sprengung des Moleküls in zwei Stücke.

¹⁾ E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 211, 219.

²⁾ Diese Berichte XV, 2093.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 113, 47.

⁴⁾ Diese Berichte VI, 117; X, 1525, 2120.