

Alkohol ziemlich leicht, in Aether fast nicht löslich. Sie schwärzt sich im Lichte und wird durch Wärme (unter 100⁰) zersetzt.

Zwei Silberbestimmungen ergaben:

		Berechnet für
	Gefunden	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \cdots \text{C} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{NHAg} \end{array}$
Ag	64.26	64.29 pCt.
	64.44	— »

Eine Lösung, welche auf 1 Molekül Silbernitrat 2 Moleküle Ammoniak enthält, bildet durch Aldehydzusatz Krystalle der von C. Liebermann und A. Goldschmidt als Aethylidenimidsilbernitrat bezeichneten Substanz. Diese Verbindung habe ich mit theoretischem Silbergehalt dargestellt und im trochnen Zustande bei 100⁰ beständig gefunden.

Brüssel, Universitätslaboratorium.

195. H. Klinger¹⁾: Ueber das Isobenzil.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem die Untersuchungen von M. Wittenberg und Victor Meyer¹⁾ die alte Frage nach der Constitution des Benzils wieder angeregt haben, gewinnen auch die Isomeren dieser Verbindung erneutes Interesse.

Schon seit längerer Zeit²⁾ habe ich mich mit der Darstellung desjenigen Isobenzils³⁾ beschäftigt, welches nach Brigel⁴⁾ bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Benzoylchlorid in trockenem Aether entsteht und sich aus dem ätherischen Rohprodukte nach einiger Zeit in Krystallen absetzen soll.

Trotzdem Jena⁵⁾ die Brigel'schen Angaben nicht bestätigt fand, und auch ich selbst bei den ersten Versuchen nur negative Resultate erhielt, habe ich mich dadurch von einer fortgesetzten Bearbeitung dieses Themas nicht abhalten lassen. Ich habe den Gehalt des Amalgams an Natrium und das Mengenverhältniss des Letzteren zum Ben-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 500.

²⁾ Vergl. Kekulé, Lehrbuch III, 419.

³⁾ Vergl. Boilstein, Lehrbuch der org. Chemie, 1699.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 172.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 104.

zoylchlorid mehrfach variirt und sowohl mit Aether, der über Natrium und Phosphorsäureanhydrid, als auch mit solchem, der nur über Chlorcalcium getrocknet war, und endlich auch mit feuchtem Aether gearbeitet: das Resultat ist im Wesentlichen immer das gleiche geblieben.

Aus den ätherischen Lösungen, welche man durch die Reaktion erhält, setzen sich manchmal Krystalle des Brigel'schen Isobenzils ab, manchmal auch nicht; öfter findet man an Stelle des gesuchten Körpers geringe Quantitation eines anderen, der sich in Alkohol sehr schwer löst und sich aus demselben in farblosen mikroskopischen Prismen abscheidet; nach dem Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Alkohol schmilzt er bei 242—244⁰). Da es mir jedoch wesentlich auf die Gewinnung und Untersuchung des Isobenzils ankam, so ist diese Verbindung, welche immer nur in sehr geringer Menge entsteht, noch nicht weiter untersucht worden.

Die Reaktion selbst verläuft im allgemeinen so, wie Brigel angegeben hat.

Man übergiesst 5proc. gepulvertes Natriumamalgam (5—6 Theile) mit soviel Aether, dass es von diesem gerade bedeckt wird, fügt dann nach und nach Benzoylchlorid (1 Theil) durch den Rückflusskühler hinzu und erwärmt, nachdem die, oft sehr heftige, freiwillige Einwirkung vorüber, 2—3 Tage auf dem Wasserbade. Nach Verlauf dieser Zeit giesst man die gelbe oder braungefärbte Lösung von den festen Theilen ab, wäscht diese mehrmals mit Aether aus und schüttelt dann die vereinigten ätherischen Lösungen anhaltend mit Natronlauge. Die ätherische Lösung wird nun auf dem Wasserbade zuerst für sich, dann im Dampfstrom destillirt (wobei Benzoësäure und Benzylalkohol übergehen); hierauf behandelt man das Nicht-Uebergegangene mit Natronlauge und nimmt das Ungelöst-Bleibende in Aether auf.

Wenn man nun diese Lösung mit Alkohol versetzt, so scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag aus, und da nach Brigel das Isobenzil in Alkohol schwer löslich ist, so habe ich anfänglich in dieser Fällung das Isobenzil, jedoch vergeblich, gesucht.

Die filtrirte, alkoholisch-ätherische Lösung wird eingedampft, der Rückstand in Aether gelöst und nochmals Alkohol hinzugefügt, worauf eine neue Quantität des gelben Körpers sich abscheidet.

Beim Eindampfen der nun bleibenden Lösung erhält man einen honiggelben Syrup, den man einige Tage sich selbst überlässt; wird er dann in möglichst wenig Aether aufgenommen und fügt man darauf Alkohol zu der Lösung, so scheidet sich Isobenzil nach und nach in glänzenden Krystallblättchen aus. Die Mutterlauge des Isobenzils liefert bei der Destillation neben Bezoësäure und Bezoësäureanhydrid in relativ beträchtlicher Menge das gewöhnliche Benzil; ein grosser

¹⁾ Die nicht umkrystallisirte Substanz schmilzt bei 237—238⁰.

Theil der Substanz verkohlt jedoch beim Erhitzen, indem sich hochsiedende, dunkelgefärbte Zersetzungsprodukte bilden.

Das Isobenzil krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen und Nadeln, aus Aether in kompakten Krystallen, die bei 155—156° schmelzen¹⁾. Die aus Alkohol erhaltene Substanz beginnt manchmal schon bei 145° zu erweichen; einmal geschmolzen und wieder erstarrt, oder aus Aether und Schwefelkohlenstoff krystallisirt, zeigte sie stets den zuerst angegebenen Schmelzpunkt. Aus einer sehr concentrirten alkoholischen Lösung schieden sich einmal flache Nadeln ab, die sich beim Trocknen, unter lebhafter Bewegung der ganzen Krystallmasse, in Blättchen verwandelten (Schmp. 155—156°).

Auch gegen Schwefelkohlenstoff zeigt das Isobenzil ein merkwürdiges Verhalten. Es löst sich in Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht auf; plötzlich erstarrt diese Lösung zu einem Magma aus Krystallnadeln, die sich bei Zusatz von mehr Schwefelkohlenstoff und beim Erwärmen wieder lösen. Auch diese Krystallnadeln schmelzen bei 155—156°.

Die Analysen des Isobenzils bestätigen die von Brigel gegebene Formel.

		Gefunden		Berechnet für C ₇ H ₅ O
C	79.89	79.93	79.96	80.00 pCt.
H	4.80	4.81	4.90	4.76 »

Mit alkoholischem Kali zeigt das Isobenzil sehr schön die Benzilreaktion; durch Acetylchlorid wird es wohl gelöst, aber auch bei längerer Einwirkung nicht angegriffen.

Eine bemerkenswerthe Spaltung erleidet das Isobenzil in Schwefelkohlenstofflösung durch Brom, von welchem es in gewöhnliches Benzil (Schmp. 94—95°) und Benzoylbromid verwandelt wird und zwar, wie aus der nachfolgenden Analyse hervorzugehen scheint, nach der Gleichung:



Aus 1 g Isobenzil konnte ich auf diese Weise 0.57 g Benzoësäure erhalten; das obige Schema verlangt 0.58 g. Wenn die der Gleichung entsprechende Menge Brom nur kurze Zeit auf das Isobenzil einwirkt, so gewinnt man letzteres, nach dem Abdampfen der Lösung, zum grössten Theil unverändert wieder.

Ueber weitere Umsetzungen des Isobenzils hoffe ich bald Mittheilung machen zu können.

Lässt man Benzoylchlorid direkt auf Natriumamalgam wirken, oder erzeugt man das letztere in der Weise unter dem erwärmten

¹⁾ Der Schmelzpunkt des Isobenzils liegt dem des Diketons der Furfurolvereihe, des Furils, nahe (162°); vergl. E. Fischer, diese Berichte XIII, 1334, Ann. Chem. Pharm. 211, 229.

Chlorid selbst, dass man in dieses zuerst Quecksilber und dann Natrium einführt, so erfolgen ganz ungemein heftige Reaktionen und die Produkte derselben geben bei der Destillation unter theilweiser Verkohlung, bald in grösserer, bald in geringerer Menge, das gewöhnliche Benzil.

196. H. Klinger: Ueber basische Doppelsalze.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Arbeiten von E. Beckmann ¹⁾ über Verbindungen von Barytsalzen mit Aluminiumoxyd veranlassen mich, die folgenden Beobachtungen über ähnliche basische Doppelsalze schon jetzt mitzuthellen.

Die ersten Versuche wurden zur Prüfung der Frage angestellt, ob aus z. B. Cadmiumoxyd und Bleinitrat einerseits und aus Bleioxyd und Cadmiumnitrat andererseits basische Bleicadmiumnitrate entstehen und ob diese Verbindungen alsdann verschieden von einander sind oder nicht.

Der Versuch hat gezeigt, dass in beiden Fällen (es wurde überdies mit den Metalloxydhydraten gearbeitet) neben unlöslichen basischen Salzen sich basisch-salpetersaures Blei $\text{Pb} \cdot \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NO}_3 \end{matrix}$ bildet, welches aus den filtrirten Lösungen bei langsamem Abkühlen in weissen Nadeln krystallisirt.

	Gefunden	Berechnet
PbO	77.90	77.97 pCt.
H ₂ O	3.28	3.15 »

Cadmiumoxydhydrat wirkt demnach in derselben Weise wie Zinkoxyd auf salpetersaures Blei ein. ²⁾

War Bleioxydhydrat in heisse Cadmiumnitratlösung eingetragen worden, so krystallisirte aus den Filtraten nach dem basischen Bleisalz in manchen Fällen ein zweites Salz aus, welches aus basisch-salpetersaurem Cadmiumoxyd bestand. Dieses Salz, welches bis jetzt noch nicht beschrieben worden ist, erhält man auch durch vorsichtiges Erhitzen von Cadmiumnitrat, leichter jedoch durch Auflösen von Cadmiumoxydhydrat in einer heissen Cadmiumnitratlösung. Es krystallisirt in irisirenden, scheinbar rhombischen Täfelchen, die, mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet, eine atlasglänzende Krystallmasse bilden. Es hat die Formel $\text{Cd} \cdot \begin{matrix} \text{NO}_3 \\ \text{HO} \end{matrix}, \text{H}_2\text{O}$;

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 26, 385, 474: 27, 126.

²⁾ Gmelin-Kraut, Anorg. Chem., 6. Aufl., III, 260.