

## 415. B. S. Burton: Ueber Derivate des Benzils.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie d. Wissenschaften zu München.]

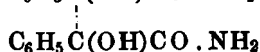
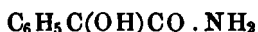
(Eingegangen am 15. August.)

Zinin (Ann. Chem. Pharm. 34, 189) bekam bei der Einwirkung von wasserfreier Blausäure auf eine alkoholische Lösung von Benzil ein Additionsprodukt von der Formel  $C_{14}H_{10}O_2(CNH)_2$ , welches wohl als das Nitril der Diphenylweinsäure aufzufassen ist.

Durch Verseifung dieser Verbindung zu der freien Säure zu gelangen habe ich mir als Aufgabe gestellt. Das Nitril wurde nach der Vorschrift von Zinin dargestellt, und besitzt alle die von ihm beschriebenen Eigenschaften.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, unter den verschiedensten Bedingungen angestellt, bei welchen Benzoëssäure als Hauptprodukt der Reaktion gebildet wurde, ist es mir endlich in der folgenden Weise gelungen ein mehr befriedigendes Resultat zu bekommen. Das fein gepulverte Nitril wurde in einen grossen Ueberschuss von mit Bromwasserstoff bei 0° gesättigtem Eisessig gebracht, und unter häufigem Schütteln ein paar Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Die ganz klar gewordene von etwas unveränderter Substanz getrennte Flüssigkeit schied beim Stehen schöne glasglänzende monokline Krystalle aus, nach deren Entfernung kohlen-saures Ammoniak einen in kaltem Wasser unlöslichen weissen Niederschlag hervorrief, welcher gut ausgewaschen, und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Der Körper ergab bei der Analyse Zahlen, welchen die Formel



entspricht.

	Berechnet	Gefunden
C	64.00	64.33 pCt.
H	5.33	5.67 »
N	9.33	9.75 »
O	21.34	— »

Einen genauen Schmelzpunkt zu ermitteln war nicht möglich wegen allmählicher Erweichung der Substanz. Bei 150° fing sie an dunkler zu werden, bis sie endlich eine tief roth-braune Farbe bekam, erst bei 230° war sie vollständig geschmolzen. In kaltem Wasser ist die Verbindung unlöslich, in heissem löslich und scheidet sich beim Abkühlen in kleinen verfilzten Nadeln wieder aus.

In Alkohol ist sie leicht, in Aether fast gar nicht löslich.

Entsprechend seiner Amidnatur ist der Körper nur sehr schwach basisch und löst sich zwar in concentrirter heisser Salzsäure, scheidet sich aber beim Abkühlen wieder unverändert ab. Bromwasserstoff verbindet sich damit zu einer schön krystallisirenden Verbindung, die weiter unten näher beschrieben werden soll.

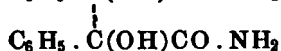
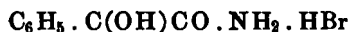
Ebenso besitzt dieses Amid keine sauren Eigenschaften und löst sich nicht in kohlenurem Natron; Natronlauge nimmt es zwar auf, indessen findet dabei eine Zersetzung statt, die Lösung färbt sich gelb, beim Erwärmen tief roth, und scheidet dann auf Säurezusatz rothe Flocken ab, die noch Stickstoff enthalten. Besser geeignet zur Verseifung des Amides ist die Salzsäure, man erhält beim Kochen damit Substanzen von sauren Eigenschaften, die aber bisher noch nicht stickstofffrei erhalten werden konnten.

Die oben erwähnten Krystalle, die sich aus der ursprünglichen Mutterlauge abgeschieden hatten, waren zwischen Fließpapier getrocknet und längere Zeit über Schwefelsäure und Natronkalk stehen geblieben. Bei dieser Behandlung haben sie ihren ursprünglichen Glanz beibehalten. Letzteren verlieren sie jedoch bald, wenn sie der Luft ausgesetzt werden; sie werden trübe und matt. Sie schmelzen bei 185° unter Aufbrausen und Entwicklung von Bromwasserstoff und färben sich gleichzeitig tief roth. Durch kohlenures Natron werden sie schnell unter Bildung von Bromnatrium in das oben beschriebene Amid übergeführt.

Bei diesen Eigenschaften war es wohl anzunehmen, dass eine Bromwasserstoff-Verbindung des Amides vorlag.

Die fein gepulverte Substanz wurde zur Brombestimmung mit Sodalösung übergossen, die Flüssigkeit abfiltrirt, mit Salpetersäure angesäuert, und mit salpetersaurem Silber gefällt. Zwei Bestimmungen gaben 20.85 und 20.80 pCt. Brom.

Die Formel



verlangt 20.99 pCt. Brom.

Mit dem weiteren Studium dieses Gegenstandes bin ich gegenwärtig beschäftigt.

München, den 1. August 1883.