

Sie ist der Phtalsäure homolog und isomer mit der Uvitinsäure<sup>1)</sup>, den Xylidinsäuren, der Homoterephtalsäure<sup>2)</sup> und der Isuvitinsäure<sup>3)</sup>. Mit letzterer zeigt sie übrigens einige Aehnlichkeiten.

Durch Behandeln der Säure mit Acetylchlorid nach der Methode von Anschütz<sup>4)</sup> lässt sich sehr leicht das Anhydrid erhalten. Aus Benzol krystallisirt es in langen, biegsamen Prismen vom Schmp. 140.5 bis 141<sup>o</sup>, die sich leicht in Aether und Chloroform lösen. Die Analyse liefert die von der Formel  $C_9H_6O_3$  verlangten Zahlen.

Gefunden	}	C	66.5	(berechnet 66.7 pCt.)
		H	3.8	(berechnet 3.7 » )

Beim Kochen mit Wasser entsteht wieder die Säure vom Schmp. 173.5<sup>o</sup>.

Aus den eben beschriebenen Versuchen geht also hervor, dass durch Cyankalium die Lactonbindung im Phtalid gelöst wird, indem Kalium an den Carboxylsauerstoff tritt und Cyan sich an die Methen- gruppe anlagert.

Aehnlich scheint sich das Cumarin zu verhalten. Ich beabsichtige, die Reaktion an anderen Lactonen und lactonähnlichen Verbindungen zu prüfen.

Würzburg, chemisches Universitäts- Laboratorium.

## 29. Mary E. Owens und Francis R. Japp: Ueber Condensationsverbindungen von Benzil mit Aethylalkohol.

(Eingegangen am 19. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei einer Darstellung von Benzilsäure durch Erhitzen von Benzil mit alkoholischem Kali erhielt Jena<sup>5)</sup> einen indifferenten, bei 200<sup>o</sup> schmelzenden Körper, dem er die Formel  $C_{14}H_{12}O_2$  und den Namen Tolanalkohol beilegte. Die Menge, worüber er verfügte, reichte nicht zur weiteren Untersuchung hin.

Später erhielten Limpricht und Schwanert<sup>6)</sup> dieselbe Verbindung durch Erhitzen von Benzoin mit alkoholischem Kali unter

1) Finck, Ann. Chem. Pharm. 122, 184; Fittig & Furtenbach, Ann. Chem. Pharm. 147, 295.

2) Paternò u. Spica, diese Berichte X, 1746.

3) Barth u. Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. 138, 68.

4) Ann. Chem. Pharm. 226, 1.

5) Ann. Chem. Pharm. 155, 79.

6) Diese Berichte IV, 335.

Luftzutritt. Sie schrieben ihr die Formel  $C_{30}H_{26}O_4$  zu, veröffentlichten aber keine Analysen. Sie betrachteten sie als Benzoinderivat, legten ihr den Namen Aethyldibenzoïn bei, und sprachen zugleich den Verdacht aus, dass das von Jena angewandte Benzil durch Benzoin verunreinigt gewesen sein müsse. Dabei wiesen sie aber nach, dass in dem eigenen Versuch eine Verwandlung von Benzoin in Benzil durch die oxydirende Wirkung der Luft stattfände.

Wir haben nun gefunden, dass durch die fortgesetzte Wirkung von sehr verdünntem alkoholischem Kali auf Benzil in der Kälte die obige Verbindung in grosser Menge gebildet wird. Die Ausbeute, welche sich in einem Versuch auf 6 g Substanz aus 10 g sorgfältig gereinigten Benzils belief, schliesst die Möglichkeit einer Bildung aus einem als Verunreinigung vorhandenen Benzoin jedenfalls aus. Unsere Analysen führen zu der Formel  $C_{30}H_{24}O_4$ , welche sich von der Formel von Limpricht und Schwanert durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet. Die Bildung einer derartigen Verbindung aus Benzil und Aethylalkohol lässt sich durch die Gleichung:  $2 C_{14}H_{10}O_2 + C_2H_6O = C_{30}H_{24}O_4 + H_2O$  ausdrücken.

Um diese Verbindung darzustellen, wurden 10 g festes Aetzkali in  $2\frac{1}{2}$  Liter Alkohol gelöst und zu der Lösung 200 g feingepulvertes Benzil zugegeben. Es wurde geschüttelt bis die Flüssigkeit mit Benzil gesättigt war, worauf das Ganze bei Luftabschluss und unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen wurde. Die Ausscheidung der neuen Verbindung fängt nach dem ersten oder zweiten Tage an und ist nach vierzehn Tagen so gut wie vollendet. Auf diese Art wird die Substanz als feines krystallinisches Pulver erhalten, wendet man aber eine grössere Menge Alkohol an, so dass das ganze Benzil von Anfang an in Lösung ist, so scheidet sie sich in mässig grossen, glänzenden Krystallen aus.

Das Rohprodukt wurde mit Aether gewaschen, um unverändertes Benzil zu entfernen, und dann umkrystallisirt, zuerst aus Benzol und nachher aus Alkohol. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet sich die Substanz in kleinen, glänzenden, alkoholhaltigen Krystallen aus, welche erst nach längerem Erhitzen auf  $120^{\circ}$  den Krystallalkohol verlieren, indem sie bei  $100^{\circ}$  noch ganz beständig sind. Die alkoholfreie Substanz schmolz bei  $200-201^{\circ}$  und gab bei der Analyse Zahlen, welche zur Formel  $C_{30}H_{20}O_4$  stimmten. Wir geben vergleichungshalber die theoretischen Zahlen für die Formel von Limpricht und Schwanert.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{30}H_{24}O_4$ (Owens u. Japp)	für $C_{30}H_{26}O_4$ (Limpricht u. Schwanert)	I.	II.
C	80.36	80.00	80.08	80.24 pCt.
H	5.36	5.78	5.41	5.38 >
O	14.28	14.22	—	— >

Der Unterschied in der Zusammensetzung ist etwas klein, wir glauben aber, dass die für den Wasserstoff erhaltenen Zahlen, besonders wenn man sie in Zusammenhang mit der oben beschriebenen Bildungsweise der Substanz betrachtet, die von uns berechnete Formel als die weitaus wahrscheinlichere erscheinen lassen.

Wir glauben, dass die von unseren Vorgängern erhaltenen Resultate möglicherweise der Thatsache zuzuschreiben sind, dass diese Forscher den Krystallalkohol entweder übersehen, oder wenigstens die Schwierigkeit denselben vollständig auszutreiben unterschätzt haben. Jena, sowie Limpricht und Schwanert, krystallisirten die Substanz aus Alkohol um, aber keiner von ihnen erwähnt die Gegenwart des Krystallalkohols. Jena scheint ein Präparat analysirt zu haben, woraus nur ein Theil des Krystallalkohols entfernt worden war. Die Verbindung  $C_{30}H_{24}O_4$ ,  $C_2H_6O$  verlangt C 77.73 und H 6.07 pCt., während Jena C 78.7 und H 5.8 pCt. findet, oder Werthe, welche zwischen den vorhergehenden und den für die alkoholfreie Verbindung verlangten liegen. Ein ähnlicher aber geringerer Fehler hat vielleicht den Werth für Kohlenstoff zu niedrig und den Werth für Wasserstoff zu hoch bei den Analysen von Limpricht und Schwanert ausfallen lassen. Es muss hervorgehoben werden, dass eine Schmelzpunktbestimmung der zu analysirenden Substanz nicht nothwendig Auskunft über die Gegenwart des Alkohols geben würde, denn wir haben gefunden, dass nur bei ziemlich schnellem Erhitzen der Schmelzpunkt der alkoholhaltigen Substanz irgendwie niedriger als derjenige der alkoholfreien Substanz ausfällt.

Wir bestimmten den Krystallalkohol in der lufttrockenen Substanz mit folgendem Resultat:

Ber. für $C_{30}H_{24}O_4, C_2H_6O$	Gefunden
Alkohol 9.31	9.24 pCt.

Da der Wasserstoffgehalt bei den beiden Formeln  $C_{30}H_{24}O_4$ ,  $C_2H_6O$  und  $C_{30}H_{26}O_4, C_2H_6O$  auch ein verschiedener ist, so führten wir eine Verbrennung der lufttrockenen, alkoholhaltigen Substanz aus.

Ber. für $C_{30}H_{24}O_4, C_2H_6O$	Gefunden
C 77.73	77.55 pCt.
H 6.07	6.01 »
O 16.20	— »

Die Formel  $C_{30}H_{26}O_4, C_2H_6O$  auf der anderen Seite verlangt C 77.42 und H 6.45 pCt. Der für den Wasserstoff erhaltene Werth entscheidet also wieder zu Gunsten der wasserstoffärmeren Formel.

Aus der Lösung in heissem Benzol scheidet sich das Condensationsprodukt in mikroskopischen schiefen Platten aus, welche Krystallbenzol enthalten und der Luft ausgesetzt, verwittern und undurchsichtig werden. Ein Theil der krystallisirten Substanz, zwischen

Filtrirpapier gepresst und kurze Zeit an der Luft stehen gelassen, verlor beim Erhitzen auf  $120^{\circ}$  14.96 pCt. an Gewicht. Die Formel  $C_{30}H_{24}O_4$ ,  $C_8H_6$  verlangt einen Verlust von 14.83 pCt.

Limpricht und Schwanert (l. c.) erwähnen, dass durch Erhitzen von »Aethyl-dibenzoïn« mit Acetylchlorid ein bei  $145^{\circ}$  schmelzendes Acetylderivat erhalten wird. Wir können dieses Resultat nicht bestätigen. Die Substanz lässt sich während einer Stunde mit Acetylchlorid auf  $100^{\circ}$  ohne Veränderung erhitzen. Längeres Erhitzen bewirkt allmähliche Verharzung, desgleichen eine höhere Temperatur. Ebenso wenig gelang es durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat zu erzeugen. Wir haben aber eine Beobachtung gemacht, welche die vermeintliche Existenz einer Acetylverbindung vielleicht erklärt. Krystallisirt man das Condensationsprodukt aus Eisessig um, so sinkt der Schmelzpunkt jedesmal, bis bei ungefähr  $130^{\circ}$  eine Grenze erreicht wird. Diese Grenze lässt sich in einer einzigen Operation dadurch erreichen, dass man das Condensationsprodukt mehrere Stunden mit dem Eisessig kocht. Die so erhaltene Substanz ist aber kein Acetylderivat, sondern eine Verbindung des Condensationsprodukts mit einem Molekül Essigsäure (oder möglicherweise mit Acetyl und Hydroxyl). Der Luft ausgesetzt, oder schneller beim Erhitzen, giebt die Verbindung Essigsäure ab, und der Schmelzpunkt schwankt zwischen den Grenzen  $130^{\circ}$  und  $200^{\circ}$  (der Schmelzpunkt der ursprünglichen Substanz) je nach dem Grade des Trocknens. Wenn nun Limpricht und Schwanert das Produkt der Einwirkung von Acetylchlorid aus Eisessig umkrystallisirten, so würden sie diese Molekularverbindung erhalten, und es ist möglich, dass sie ein Präparat analysirt haben, woraus die Essigsäure nur theilweise ausgetrieben war. Diese Annahme würde sowohl den von diesen Forschern erhaltenen Schmelzpunkt, als ihren Schluss auf ein Monacetylderivat erklären, da, was Letzteres betrifft, die Zusammensetzung eines Monacetylderivates in der Mitte zwischen derjenigen der Molekularverbindung und derjenigen der ursprünglichen Substanz liegt:

Berechnet		
für $C_{30}H_{24}O_4$ , $C_2H_4O_2$	für $C_{30}H_{23}(C_2H_3O)O_4$	für $C_{30}H_{24}O_4$
C	75.59	78.37
H	5.51	5.31
O	18.90	16.32
		80.36 pCt.
		5.36 »
		14.28 »

Eine bei  $133^{\circ}$  schmelzende Probe der Molekularverbindung ergab uns bei der Verbrennung C 75.48 und H 5.34 pCt.

Da Limpricht und Schwanert mit Bezug auf ihr Acetylderivat weder Details der Darstellung noch analytische Zahlen veröffentlichten, so stellen wir die obige Erklärung der von ihnen erhaltenen Resultate nur vermuthungsweise hin.

In den Benzol-Mutterlaugen, welche von der Reinigung des oben-erwähnten Condensationsproduktes zurückblieben, fanden wir eine zweite, in mikroskopischen gelben Krystallen sich ausscheidende, bei 232° schmelzende Substanz. Eine grössere Menge dieser Verbindung wurde aus der ursprünglichen, alkoholisch-kalischen Mutterlauge dadurch erhalten, dass diese mit Salzsäure angesäuert, die Flüssigkeit auf ein kleines Volum eingeeengt und dann die organische Substanz mit Wasser ausgefällt wurde. Durch Behandlung mit Alkohol wurde Benzoësäure und ein lösliches Harz daraus entfernt. Die zurückbleibende, krystallinische Substanz wurde in heissem Phenol gelöst und durch Alkohol gefällt. Beim Wiederholen dieser Reinigungsmethode wurde die Verbindung als gelbes Krystallpulver erhalten, welches wie oben bei 232° schmolz. Die Analyse führte zu der Formel  $C_{46}H_{34}O_4$ :

	Berechnet für $C_{46}H_{34}O_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	84.92	84.67	84.78	84.81 pCt.
H	5.23	5.39	5.37	5.47 »
O	9.85	—	—	— »

Diese Analysen wurden mit von verschiedenen Darstellungen stammenden Präparaten ausgeführt.

Die Bildung einer Verbindung dieser Formel aus Benzil und Aethylalkohol lässt sich durch die Gleichung



ausdrücken.

Wir haben ferner gefunden, dass verdünntes, alkoholisches Kali auch auf Benzoin in der Kälte einwirkt und bei Luftabschluss dieses in eine in seideglänzenden Nadeln krystallisirende, bei 250° schmelzende Verbindung langsam verwandelt, welche von allen bis jetzt durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Benzoin erhaltenen Verbindungen scheinbar verschieden ist. Eine nähere Beschreibung dieser Reaktion bleibt für eine spätere Mittheilung aufbewahrt.

London im Januar. Normal School of Science.