

207. Heinrich Klinger und Otto Standke:
Ueber das Isobenzil.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 23. April.)

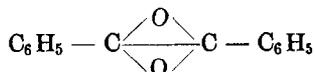
Das Isobenzil ist, nachdem es eine Zeitlang verschollen gewesen war, durch Klinger wieder aufgefunden und etwas eingehender wie durch Brigel, seinen ersten Entdecker untersucht worden¹⁾. Die hierbei erhaltenen Resultate gestatteten indessen noch nicht, auf die Constitution des Isobenzils einen auch nur einigermaassen sicheren Schluss zu ziehen, wengleich bei kritischer Betrachtung derselben sich immer mehr und mehr eine Vermuthung aufdrängte, die sich nun auch als richtig erwiesen hat: dass das Isobenzil einem Reductionsprocess seine Entstehung verdanke und eine esterartige Verbindung sei. Gesprächsweise ist dieser Vermuthung Fachgenossen, so auch Herrn V. Meyer, gegenüber von unserer Seite mehrfach Ausdruck gegeben worden.

Der Eine von uns hat oft und andauernd versucht, der Unsicherheit über die Constitution des Isobenzils auf experimentellem Wege abzuhelfen; diese Versuche scheiterten jedoch immer und immer wieder an der entweder ganz ausbleibenden oder doch nur höchst geringen Ausbeute von Isobenzil. Sie wurden wieder aufgenommen, als Herr V. Meyer etwas Isobenzil zu besitzen wünschte, um dessen Verhalten gegen Hydroxylamin zu untersuchen. Als Ausbeute aus ca. 800 g Benzoylchlorid und Frucht mehrwöchentlicher Arbeit konnte ihm dann die von ihm in der betr. Abhandlung genannte Menge übersandt worden: 0.2 g²⁾. Damit ist aber auch in seinen Händen das Menschenmögliche geleistet worden; konnten doch K. Auwers und V. Meyer mittheilen, dass das Isobenzil unverändert destillire und der Siedepunkt dem des gewöhnlichen Benzils sehr nahe liege, Polymerie der beiden Verbindungen folglich ausgeschlossen sei; dass es beim Erhitzen mit Methylalkohol und salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade, ebenso wie mit Aethylalkohol und dem nämlichen Salze auf 130 — 140° unverändert bleibe, dagegen durch die zuletzt angeführten Substanzen bei 140 — 150°, wenn auch nur zum geringen Theile, in einen stickstoffhaltigen, alkalilöslichen Körper verwandelt werde, der nicht nur seinem Schmelzpunkte nach, sondern auch

¹⁾ Diese Berichte XVI (1883) 994; XIX (1886) 1862. Eine vorläufige Mittheilung über die im Folgenden beschriebenen Versuche findet sich in den Sitzungsberichten der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde, Bonn, 1890, 79 ff.

²⁾ Diese Berichte XXI (1888) 809.

durch Krystallform, Löslichkeit usw. die grösste Aehnlichkeit mit dem β -Dioxim des Benzils besitze. K. Auwers und V. Meyer halten es hiernach für sehr wahrscheinlich, dass dem Isobenzil die Formel



zukomme¹⁾.

Als wir im Wintersemester 1889/90 uns abermals mit dem Isobenzil zu beschäftigen angingen, handelte es sich natürlich für uns zuerst darum, eine halbwegs sichere und ergiebige Darstellungsweise aufzufinden. Dieses erste Ziel wurde bald erreicht, zum Theil durch den Einfluss der Influenzaepidemie, während welcher wir gezwungenermassen die Erfahrung machten, dass es von grossem Vortheil sei, dieselbe Geduld wie Brigel zu üben, d. h. die Präparate in einem gewissen Zustande einige Zeit sich selbst zu überlassen.

Darstellung von Isobenzil.

In einem trocknen starkwandigen Kolben wurden 900 g zerstossenes 2.5 pCt. Natriumamalgam mit 150 ccm. trockenem Aether übergossen und dann nach und nach 100 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Der mit Rückflusskühler versehene Kolben stand während dessen in kaltem Wasser. In den meisten Fällen trat keine, in einigen nur eine sehr ruhig verlaufende Reaction ein. Nach ungefähr einer Stunde brachten wir den Kolben auf ein mässig erwärmtes Wasserbad, wobei sich die Reaction gewöhnlich bemerkbar machte. Wir erhielten nun den Kolbeninhalt, der vor Feuchtigkeit geschützt war, 36 Stunden hindurch in lebhaftem Sieden. Gasentwicklung haben wir dabei nicht beobachtet. Die gelb bis gelbbraun gefärbte Lösung wurde nach Ablauf der angegebenen Zeit filtrirt, der Rückstand mehrmals mit siedendem Aether ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten durchschüttelten wir, um Benzoësäure und Benzoylchlorid zu entfernen, andauernd mit Sodalösung und destillirten dann den Aether aus ihnen ab. Der dickflüssige, bräunliche Rückstand wurde mit möglichst wenig Aether in eine geräumige Schale gespült und diese im Vacuum einige Tage sich selbst überlassen.

In der dickflüssigen Masse setzten sich in reichlicher Menge Krystalle ab, die mit Hilfe von etwas Aether abfiltrirt und gewaschen wurden. Die Mutterlaugen resp. Filtrate kamen von Neuem ins Vacuum; sie lieferten nochmals eine wenn auch geringere Ausbeute an Isobenzil. Aus 100 g Benzoylchlorid haben wir durchschnittlich 8 g davon erhalten.

¹⁾ Vergl. auch Graebe, diese Berichte XXIII (1890) 1346.

Das so gewonnene Isobenzil sieht schon fast rein weiss aus. Es enthält noch geringe Mengen des von Klinger beobachteten, bei 242—244° schmelzenden Körpers¹⁾. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und schliesslich aus kaltem Aether lässt es sich von der hochschmelzenden Verbindung, die darin sehr schwer löslich ist, ziemlich leicht trennen.

Das derart erhaltene Isobenzil besitzt die schon früher beschriebenen physikalischen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse. Sehr gut krystallisirt es aus Eisessig, in dem es sich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig löst; es scheidet sich daraus in glänzenden compacten Krystallen ab. Den Schmelzpunkt des Isobenzils fanden wir jetzt um 3° höher wie früher, bei 159°.

Eine Verbrennung gab folgende Zahlen:

0.2209 g Substanz lieferten 0.6478 g Kohlensäure = 0.1767 g Kohlenstoff = 79.98 pCt. und 0.0985 g Wasser = 0.01097 g Wasserstoff = 4.94 pCt.

	Berechnet für C ₇ H ₅ O		Gefunden
C ₇	83.79	79.99	79.98 pCt.
H ₅	5.00	4.77	4.96 «
O	15.96	15.24	
	104.75	100.00	

Nach unseren Erfahrungen zersetzt sich das Isobenzil, wenn es zum Sieden erhitzt wird, theilweise unter Bildung von Benzoësäureanhydrid; der Dampf zeigt eine Temperatur von 330°²⁾.

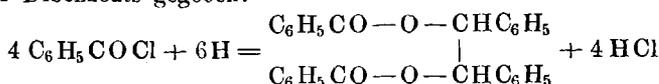
Für die weitere Untersuchung liessen wir uns durch folgende Ueberlegungen leiten.

Nach den vorliegenden Angaben wird Isobenzil durch Brom resp. durch Salpetersäure in Benzil und Benzoylbromid, resp. Benzoësäure gespalten. Dies schien darauf hinzudeuten, dass es aus zwei unter einander verschiedenen Hälften znsammengesetzt sei, von denen die eine leicht in Benzil, die andere leicht in Benzoësäure übergeführt werden kann. Mit andern Worten, das Isobenzil benahm sich bei diesen Reactionen etwa so, als ob es der Benzoësäureester eines Alkohols mit dem Skelett C₆H₅—C—C—C₆H₅ sei. Wir stellen uns vor, dieser Alkohol sei durch eine sehr gelinde verlaufende Reduction aus dem Benzoylchlorid entstanden und dann sofort durch überschüssiges Benzoylchlorid benzoylirt worden.

¹⁾ Diese Berichte XVI (1883) 995.

²⁾ Nach einer gütigen Mittheilung Herrn V. Meyer's ist Isobenzil bei 345° noch sehr wenig flüchtig, bei 368° zersetzt es sich sehr bedeutend; eine Dampfdichtebestimmung scheint daher nicht wohl möglich.

Wenn sich auch die Angabe Klinger's, nach welcher das Isobenzil durch alkoholisches Kali fast vollständig in Benzilsäure übergeführt wird¹⁾, mit einer solchen Auffassung scheinbar nicht vereinigen liess, so sprach doch noch ein weiterer Umstand für dieselbe. Die Eigenschaften des bei 242—244° schmelzenden Körpers stimmen nämlich, soweit sie aus Klinger's früherer Veröffentlichung bekannt sind, auffällig mit denen des Hydrobenzoindibenzoats überein, dessen Bildung bei der in Rede stehenden Reaction an und für sich nicht unwahrscheinlich ist; denn selbst bei Anwendung möglichst reiner und trockener Substanzen lässt sich die Bildung von Wasserstoff in einem Gemenge von Natriumamalgam, Aether und Benzoylchlorid kaum völlig ausschliessen; dadurch ist aber auch Gelegenheit zur Bildung des Dibenzoats gegeben:



Um festzustellen, ob derartige Reductionen stattfinden, haben wir uns zuerst mit dem bei 242—244° schmelzenden Körper beschäftigt. Er besteht in der That aus Hydrobenzoindibenzoat. Durch die Analyse, durch Vergleichung mit Präparaten, die theils vor Jahren von Zincke, theils zu dem Zwecke von uns aus Stilbenbromid und benzoësaurem Silber dargestellt worden waren, durch Verseifung zu Benzoëssäure und Hydrobenzoïn, durch Rückverwandlung des letzteren in die ursprüngliche Substanz wurde dies über allen Zweifel erhoben²⁾.

Die Analyse hat nachstehende Zahlen ergeben:

0.1540 g Substanz lieferten 0.4490 g CO₂ = 0.1225 g C = 79.52 pCt.

0.1540 » » » 0.0744 » H₂O = 0.0083 » H = 5.38 »

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ O ₂ (C ₆ H ₅ CO) ₂	Gefunden
C ₂₈	335.16	79.61
H ₂₂	22	5.23
O ₄	63.84	15.16
	<u>421.00</u>	<u>100.00</u>

Nach diesem Ergebniss mussten wir uns die Frage vorlegen, ob nicht das Isobenzil weiter nichts sei, wie Isohydrobenzoindibenzoat, welches nach Forst und Zincke bei 156° schmilzt und sich auch in seiner Zusammensetzung nur wenig von der für das Isobenzil angenommenen unterscheidet (C 79.99 resp. 79.61 pCt; H 4.96 resp. 5.23 pCt.)

Vergleichende Versuche zeigten jedoch sofort, wie haltlos eine solche Annahme sei. Vor allem haben wir mit dem Isohydroben-

¹⁾ Diese Berichte XIX (1886) 1863.

²⁾ Bei unserem Versuche setzten sich Stilbenbromid und Silberbenzoat fast quantitativ zu Bromsilber und Hydrobenzoindibenzoatum; vergl. Forst und Zincke, Ann. Chem. Pharm. 182, 268, nach deren Vorschrift wir arbeiteten.

zöinester und weingeistigem Kali niemals die Violettfärbung erhalten können, die für das Isobenzil so überaus characteristisch ist. Ebenso wenig gelang die Spaltung in Benzil und Benzoësäure durch Brom und durch Salpetersäure, die, wie neue Versuche bestätigten, bei dem Isobenzil ungemein leicht und glatt von statten geht.

Verhalten von Isobenzil gegen Salzsäure.

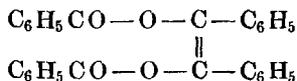
Immer an der Ansicht festhaltend, dass das Isobenzil eine esterartige Verbindung sei, versuchten wir, es durch Salzsäure in seine näheren Bestandtheile zu zerlegen.

1 g Isobenzil wurden mit 20 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 4 — 5 Stunden lang auf 160° erhitzt. Die Röhre enthielt keinen Druck; ihr Inhalt bestand aus weissen Krystallfittern und einem gelben krystallinisch erstarrten Oel; die Salzsäure war farblos geblieben. Die Krystallmasse wurde abfiltrirt, gewaschen und mit wässrigem Natriumdicarbonat behandelt. Die meisten Krystalle lösten sich unter Kohlensäureentwicklung darin auf; die weitere Untersuchung ergab, dass sie aus Benzoësäure bestanden; wir erhielten von ihr — die betreffenden Mutterlaugen waren mit Aether ausgeschüttelt worden — im Ganzen 0.5 g. Sie zeigte mit conc. Schwefelsäure nur eine ganz ungemein schwache Rothfärbung, enthielt demnach nur Spuren von Benzilsäure.

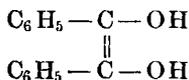
Die gelbe Krystallmasse löste sich leicht in Alkohol und Aether; beim Verdunsten derselben hinterblieben gelbe Prismen und Nadeln, die die Eigenschaften des Benzils besaßen.

Der Versuch wurde mit gleichem Erfolge wiederholt; ein anderes Mal, als auf 180 — 200° erhitzt worden war, hatte sich neben Benzil und Benzoësäure ein öliger, nicht krystallisirender Körper gebildet, der trotz seiner geringen Menge das Krystallisiren des Benzils erschwerte.

Also auch bei dieser Reaction hatte sich das Isobenzil zur Hälfte in Benzoësäure, zur Hälfte in Benzil verwandelt, ein Resultat, welches uns einigermassen in Verlegenheit setzte. Wir zogen zwar schon jetzt die folgende Formel für das Isobenzil in Betracht.



ohne uns indessen vollkommen Rechenschaft darüber geben zu können, wie unter den von uns eingehaltenen Bedingungen anstatt des alsdann zu erwartenden Diphenylacetylenglycols



sich Benzil bilden konnte.

Der folgende Versuch brachte auch hierfür eine Erklärung.

Verhalten von Isobenzil gegen alkoholisches Kali.

2 g Isobenzil wurden in 50 ccm heissen Alkohols gelöst. Auf Zusatz von 2 g gepulvertem Kalihydrat färbte sich die Flüssigkeit sofort dunkelviolettblau; noch bevor alles Kalihydrat gelöst war, schieden sich aus ihr in solcher Menge glänzende Blättchen aus, dass sie fast zum Gestehen kam. Durch Zusatz von 50 ccm Wasser zu dem noch warmen Magma entstand eine klare braune Lösung. Bei weiterem Erkalten begann eine Krystallisation feiner, theilweise in Kreuzform geordneter Nadeln, die, als sie sich nicht weiter vermehrten, abfiltrirt, mit Wasser, einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und wieder mit Wasser gewaschen wurden. Im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet, wogen sie 0.65 g.

Sie bestanden aus Benzoïn. Wie dieses krystallisirten sie aus Alkohol und ebenso aus heissem Wasser in langen weissen Nadeln, die, ebenso wie die nicht umkrystallisirte Substanz, bei 135° schmolzen. Ihre heisse wässrige Lösung färbte sich auf Zusatz von Alkali violett, besonders beim Einblasen von Luft; Fehling'sche Lösung wurde reducirt; durch Salpetersäure entstand Benzil; durch Benzoylchlorid das Benzoïnbenzoat, welches bei 125—126° schmolz und aus Alkohol in langen weissen Nadeln krystallisirte.

Auch die Analyse ergab die für Benzoïn berechneten Zahlen:

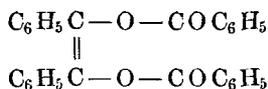
0.2120 g Substanz lieferten 0.6158 g $\text{CO}_2 = 0.1679 \text{ g C} = 79.22 \text{ pCt.}$
 0.1110 g $\text{H}_2\text{O} = 0.0124 \text{ g H} = 5.83 \text{ pCt.}$

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$		Gefunden
C_{14}	167.58	79.23	79.22 pCt.
H_{12}	12	5.67	5.83 »
O_2	31.92	14.10	
	<hr/>	<hr/>	
	211.50	100.00	

Das alkalisch-alkoholische Filtrat trübte sich auf Zusatz von Wasser; als dann das freie Alkali in ihm durch Kohlensäure abgesättigt wurde, schied sich nochmals eine kleine Menge Benzoïn aus. Die davon abfiltrirte Lösung concentrirten wir bei mässiger Wärme; wir gewannen aus ihr durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether 1.2 g Benzoësäure, die, wie aus ihrem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure hervorging, nur Spuren von Benzilsäure enthielt¹⁾.

¹⁾ Bei einem früheren, oben erwähnten Versuche erhielt Kl. aus 1 g Isobenzil 1,02 eines Gemenges von Benzoësäure und Benzilsäure, welches an letzterer sehr reich war. Er schloss daraus, dass sich Isobenzil fast vollständig in Benzilsäure verwandelt haben müsse (1 g Isobenzil = 1.08 Benzilsäure). Da aber, wenn Isobenzil zur Hälfte in Benzilsäure, zur Hälfte in Benzoësäure übergeht, aus 1 g 1.12 g Säuregemisch entstehen, und da die Reaction nicht vollständig glatt verlaufen war, so ist wohl diesem Versuche damals eine zu grosse Beweiskraft beigelegt worden.

Durch diese Versuche war für uns die Frage nach der Constitution des Isobenzils beantwortet. Es ist das Dibenzoat eines Diphenylacetylglycols, Tolallyldibenzoat



Beim Verseifen lagert sich das Diphenylacetylglycol (Tolanglycol) in Benzoïn um:



Auch das Verhalten des Isobenzils gegen Brom und Salpetersäure ist nun ohne Weiteres verständlich. Nicht so die Spaltung in Benzil und Benzoësäure durch Salzsäure. Doch auch hier verschwindet die Schwierigkeit einer Erklärung, da wir durch gütige Privatmittheilung des Herrn Dr. Klingemann wissen, dass das Benzoïn beim Erhitzen mit Salzsäure zum grössten Theil in Benzil verwandelt wird.

Das Moleculargewicht des Isobenzils entspricht gleichfalls der von uns aufgestellten Formel. Herr Privatdozent Dr. Pulfrich war so freundlich, es nach der Raoult'schen Methode zu bestimmen, wofür wir ihm besten Dank sagen. Er theilte darüber das Folgende mit:

Lösungsmittel Benzol. Bei I Erstarrungspunkt 5.53° , bei II und III 5.526° .

I. Gewicht des Benzols L = 26.33 g; gel. Substanz P = 0.3028 g; Const. T = 46 Erstarrungsp. E = 5.40° ; woraus Erniedrig. C = 0.13° .

$$\text{Mol. Gew.} = \frac{T \cdot 100}{L} \cdot \frac{P}{C} = 398.$$

II. L = 28.50; P = 0.5952; E = 5.28° ; C = 0.246; M = 391.

III. L = 28.40; P = 1.0820; E = 5.09° ; C = 0.436; M = 404.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{CO C}_6\text{H}_5)_2$		Gefunden	
419	398	391	404

Wir haben schliesslich auch nach K. Auwers und V. Meyer's Vorschrift salzsaures Hydroxylamin bei Gegenwart von Alkohol auf Isobenzil einwirken lassen. Vorher überzeugten wir uns aber davon, ob nicht Alkohol allein auf Isobenzil einwirke. In der That wird Isobenzil bei andauerndem Erhitzen mit Alkohol auf 180° in Benzoësäureäthylester und wahrscheinlich Benzoïn und Benzoïnbenzoat verwandelt. Bei 11stündigem Erhitzen von Isobenzil mit Alkohol und salzsaurem Hydroxylamin blieb der grösste Theil des Isobenzils un-

verändert; auch hier war Benzoësäureäther entstanden; dem stickstoffhaltigen Körper, welcher nach K. Auwers und V. Meyer β -Benzildioxim ist, sind wir bei unserem Versuche nicht begegnet.

Isobenzil aus Tolanbromid und Silberbenzoat darzustellen, ist uns trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen.

Ueber die Reduction von Isobenzil soll demnächst berichtet werden.

208. Heinrich Klinger und Ludolf Schmitz: Ueber Dibutyryl und Divaleryl.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 23. April.)

V. Meyer¹⁾ hat bereits darauf hingewiesen, dass das sogenannte Dibutyryl von Freund²⁾ und das Divaleryl von Brühl³⁾ ebenso wenig wie das Isobenzil als Diketone betrachtet werden dürfen, da auch ihnen die für die letzteren so charakteristische intensiv-gelbe Farbe fehlt und das Dibutyryl nach Münchmeyer's Versuchen⁴⁾ nur ein Monoxim der Formel $C_8H_{14}O(NO_2)$ zu bilden vermag. Nachdem das Isobenzil als Ester eines Glycols erkannt war, durfte auch für das Dibutyryl und Divaleryl eine ähnliche Constitution vorausgesetzt werden. Zur Prüfung dieser Annahme haben wir einige Versuche angestellt, die, wenn sie auch noch keineswegs abgeschlossen sind, doch schon jetzt ganz klar die Richtigkeit des von V. Meyer Ausgesprochenen erkennen lassen.

Darstellung von Dibutyryl.

Wir verfahren im Wesentlichen nach Münchmeyer's Vorschrift⁵⁾. 150 g reines Butyrylchlorid (die Buttersäure war aus normalem Aethylbutyrat gewonnen worden) wurden in der ca. 5fachen Menge trocknen Aethers gelöst. Nach und nach kamen 40 g feinen Natriumdrahtes hinzu. Die zuweilen heftig werdende Reaction liess sich durch Einstellen des Kolbens, der mit einem Schwefelsäureschutzrohr versehen war, in kaltes Wasser leicht mässigen. Das Kochsalz fiel als weisses

¹⁾ Diese Berichte XXI (1888), 809; Anmerk.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 118 (1861), 33.

³⁾ Diese Berichte XII (1879), 153.

⁴⁾ Diese Berichte XIX (1886), 153, 1845.

⁵⁾ Diese Berichte XIX (1886), 1846.