

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.

Pulver nieder; die Flüssigkeit färbte sich gelb; Gasentwicklung fand nicht statt. Sobald das Natrium aufgebraucht war, wurde die Flüssigkeit abgeschüttet, der Rückstand mit trockenem Aether ausgewaschen. Die ätherischen Lösungen durchschüttelten wir mit Sodalösung und destillirten dann den Aether aus ihnen ab. Im Kolben blieb ein dickflüssiges, gelbes Oel zurück, welches, da nach Angabe von Freund sich das Dibutyryl bei der Destillation leicht zersetzt, der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen wurde. Unter 12 mm Druck begann die Flüssigkeit bei 60° zu sieden. Während das Thermometer schnell stieg, destillirte das Oel beständig langsam über. Die Hauptmenge siedete bei 150—175°; im Kolben blieb nur ein kleiner Rest verharzter Substanz. Jene grösste Fraction wurde nochmals destillirt und die jetzt bei 155—165° (12 mm) übergehende Hauptmenge für die Analyse und die folgenden Versuche verwendet.

Die Analyse gab nachstehende Zahlen:

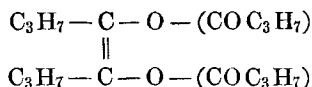
- I. 0.3590 g Substanz, im offenen Rohr mit oxydirten Kupferspiralen verbrannt, lieferten 0.9032 g Kohlensäure = 0.2463 g Kohlenstoff = 68.60 pCt. Kohlenstoff und 0.3275 g Wasser = 0.0364 g Wasserstoff = 10.11 pCt. Wasserstoff.
- II. 0.4445 g Substanz lieferten 1.1140 g Kohlensäure = 0.3038 g Kohlenstoff = 68.32 pCt. Kohlenstoff und 0.4003 g Wasser = 0.0445 g Wasserstoff = 10.00 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für (C ₄ H ₇ O) _n		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₄	47.88	67.58	68.60	68.32 pCt.
H ₇	7.00	9.88	10.11	10.00 »
O	15.96	22.84	—	— »
	70.84	100.00		

Demnach besass die von uns dargestellte Substanz dieselbe Zusammensetzung wie diejenige, welche Freund unter den Händen hatte.

Verseifung des Dibutyryls.

Nach Freund spaltet sich Dibutyryl beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge in Buttersäure und ein Oel vom Siedepunkt 175—185° und der Zusammensetzung C₇H₁₄O. Wenn das Dibutyryl dem Isobenzil ähnlich constituirt war, d. h. wenn es aus Dipropylacetylen-glycoldibutyrylrat:



bestand, so sollte es sich auch beim Verseifen ähnlich verhalten. Das Isobenzil liefert hierbei Benzoësäure und Benzöin; aus dem Dibutyryl

musste bei analog verlaufender Reaction Buttersäure und eine Verbindung $C_3H_{16}O_2$:



entstehen, die man als Butyroin bezeichnen könnte.

Wie beim Isobenzil, so wurde auch hier die Verseifung mit alko-
holischem Kali vorgenommen.

Zu 10 g Dibutyryl, welches in Alkohol gelöst war, kam eine alkoholische Lösung von 5 g Kalihydrat. Die Flüssigkeit färbte sich vorübergehend roth. Sie wurde einige Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt; dann destillirten wir den Alkohol ab und setzten zum Rückstand Wasser, wodurch sich ein gelb gefärbtes Oel abschied. Aus den alkalischen Filtraten erhielten wir fast die Hälfte des angewandten Dibutyryls in Form reiner Buttersäure wieder.

Das Oel ging bei gewöhnlichem Druck fast vollständig zwischen 175—200° über; bei nochmaliger Destillation siedete die Hauptmenge zwischen 180—190°. Da die Destillation von einer wenn auch geringen Zersetzung begleitet war, haben wir die beiden Hauptfractionen direct analysirt.

- I. 0.3387 g Substanz (175—200°) lieferten 0.8216 g Kohlensäure = 0.2241 g Kohlenstoff = 66.19 pCt. und 0.3258 g Wasser = 0.0363 g Wasserstoff = 10.72 pCt.
- II. 0.3113 g Substanz (180—190°) lieferten 0.7644 g Kohlensäure = 0.2085 g Kohlenstoff = 66.96 pCt. und 0.3155 g Wasser = 0.0351 g Wasserstoff = 11.23 pCt.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_3H_7COCH(OH)C_3H_7$		I.	II.
C_3	95.76	66.65	66.16	66.96 pCt.
H_{16}	16.00	11.14	10.72	11.23 »
O_2	31.02	22.21	—	— »
	143.68	100.00		

Wenn dieses gelbliche, eigenthümlich riechende Oel wirklich im Wesentlichen aus Butyroin $C_3H_7COCH(OH)C_3H_7$ bestand, so war auch zu erwarten, dass aus ihm, in ähnlicher Weise wie aus Benzoin Benzilsäure, Dipropylglycolsäure entstehen würde:



Um dies zu constatiren, erhitzen wir das Oel längere Zeit am Rückflusskühler mit concentrirter Kalilauge, während beständig ein von Kohlensäure befreiter Luftstrom durch die siedende Flüssigkeit ging. Wir behandelten es also nach der Methode, nach der man aus Benzoin Benzilsäure darstellt.

Das Oel löste sich allmählich in der Lauge auf, wobei sie eine schwachgelbe Farbe annahm. Beim Ansäuern mit verdünnter Mineralsäure trübte sich die Lösung stark. Sie wurde mit Aether ausge-

zogen. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein Oel, welches sehr schnell strahlig krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser erhielten wir die Säure in weissen langen Nadeln, die bei 72—73° schmolzen. Ihr Baryumsalz, welches beim Verdunsten seiner Lösung in weissen Krystallschuppen zurückblieb, besass in der That die Zusammensetzung von dipropylglycol-saurem Baryum.

0.4075 g des bei 110° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0.1765 g Baryumcarbonat = 0.1226 g Baryum = 30.13 pCt.

Ber. für $(C_6H_{14}[OH]COO)_2Ba$	Gefunden
Ba 30.14	30.13 pCt.

Die Dipropylglycolsäure sollte mit der von Rafalsky aus Oxaläther, normalem Propyljodid und Zink dargestellten Dipropylxalsäure identisch sein ¹⁾. Nach den kärglichen Angaben, die über Rafalsky's Arbeit in die uns zugängliche Litteratur übergegangen sind, schmilzt die Dipropylxalsäure bei 80—81°; wodurch die Abweichung der Schmelzpunkte bedingt sein mag, muss die weitere Untersuchung ergeben.

Mit Phenylhydrazin reagirt Butyroin unter Wärmeentwicklung, die dabei entstehende Verbindung krystallisirt aus Weingeist in strohgelben bei 135° schmelzenden Nadeln.

Das von Münchmeyer aus Dibutyryl erhaltene vermeintliche Dibutyrylmonoxim $C_3H_7COC(NO H)C_3H_7$, zu seiner Ueberraschung das Einzige, welches er daraus erhalten konnte, dürfte wohl Butyroinoxim $C_3H_7CH(OH)C(NO H)C_3H_7$ gewesen sein (die erste Formel verlangt 8.94, die zweite 8.83 pCt. N; Münchmeyer fand 8.88, 9.12). Das Dibutyryl hat sich bei Münchmeyer's Versuchen in Buttersäure und Butyroin gespalten, und Letzteres ist mit Hydroxylamin in Reaction getreten.

Diisovaleryl.

Das Diisovaleryl wurde ähnlich wie das Dibutyryl dargestellt. Auch hier erwies sich die Anwendung von feinem Natriumdraht als sehr vortheilhaft. Die Hauptmenge des Rohproductes siedete unter 12 mm Druck bei 145—175°. Eine Analyse des zwischen diesen Grenzen Uebergegangenen gab folgende Zahlen:

0.2007 g lieferten 0.5113 g Kohlensäure = 0.1394 g Kohlenstoff = 69.46 pCt. und 0.1918 g Wasser = 0.0213 g Wasserstoff = 10.61 pCt.

Für Divaleryl berechnen sich 70.84 pCt. Kohlenstoff und 10.65 pCt. Wasserstoff. Bei nochmaliger Destillation, die von geringer Zersetzung begleitet war, ging die Hauptmenge bei 155—165° über (12 mm Druck). Analysen dieser Fraction ergaben folgende Zahlen:

¹⁾ Diese Berichte X (1877), 1104; XIV (1881), 2068; Chem. Centr. 1881, 616; vergl. Beilstein, Organ. Chem. II. Aufl. I, 527.

- I. 0.1790 g Substanz lieferten 0.4650 g Kohlensäure = 70.84 pCt. und 0.1727 g Wasser = 10.72 pCt.
 II. 0.3445 g Substanz lieferten 0.8905 g Kohlensäure = 70.52 pCt. und 0.3355 g Wasser = 10.79 pCt.

	Berechnet für $(C_4H_9CO)_n$		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₅	59.85	70.84	70.84	70.52 pCt.
H ₉	9.	10.65	10.72	10.79 »
O	15.96	18.51		
	84.81	100.00		

Durch Verseifen des Divaleryls mit alkoholischem Kali erhielten wir neben Valeriansäure (6.5 g vom Siedepunkt 173° aus 14 g Divaleryl) ein zwischen 85—95° (12 mm Druck) siedendes Oel, welches wir, seiner Zusammensetzung und seines Verhaltens wegen als Analogon des Benzoïns und Butyroïn's betrachten müssen und als Isovaleroïn bezeichnen wollen.

Seine Analyse gab nachstehende Zahlen:

- I. 0.4720 g Substanz gaben 1.2088 g Kohlensäure = 0.3297 g Kohlenstoff = 69.85 pCt. und 0.4933 g Wasser = 0.0549 g Wasserstoff = 11.64 pCt.
 II. 0.3493 g Substanz gaben 0.8895 g Kohlensäure = 0.2426 g Kohlenstoff = 69.45 pCt. und 0.3640 g Wasser = 0.0405 g Wasserstoff = 11.61 pCt.

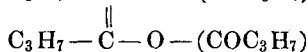
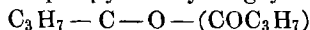
	Berechnet für $C_4H_9COCH(OH)C_4H_9$		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₀	119.70	69.75	69.85	69.45 pCt.
H ₂₀	20.	11.65	11.64	11.61 »
O ₂	31.92	18.60		
	171.62	100.00		

Wird Valeroïn unter Luftzutritt mit Kalilauge erhitzt, so verwandelt es sich in eine Säure, die aus Wasser in langen, glänzend-weißen, weichen Nadeln vom Schmelzpunkt 114° krystallisiert; wahrscheinlich Di-isobutylglycolsäure, $(C_4H_9)_2C(OH)COOH$.

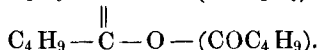
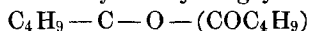
Gegen Phenylhydrazin verhält sich Valeroïn ähnlich wie Butyroïn.

Wir glauben, nach dem Mitgetheilten haben die nachstehenden Formeln für das Dibutyryl und Divaleryl schon jetzt eine grössere Berechtigung, als die ihnen bisher zuertheilten:

Dibutyryl = Dipropylacetylglycoldibutyryl



Divaleryl = Di-isobutylacetylglycoldiisovaleriat



Die aus ihnen durch Verseifung erhaltenen Verbindungen $C_3H_7COCH(OH)C_3H_7$ und $C_4H_9COCH(OH)C_4H_9$ kann man — vorausgesetzt, dass sich unsere Ansicht über ihre Constitution bestätigt — nach v. Pechmann's Vorgang¹⁾ auch als 1.2-Dinormalpropylketol und 1.2-Diisobutylketol bezeichnen. Wir würden die Namen Butyroin und Isovaleroin vorziehen, da sich dieselben an eine althergebrachte Bezeichnungsweise — Benzoin, Furfuroin u. s. w. — anschliessen.

Die Untersuchung dieser Substanzen wird im hiesigen Institute fortgesetzt.

209. Heinrich Klinger und Ludolf Schmitz: Ueber eine neue Bildungsweise von Isobenzil.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 23. April.)

Durch Einwirkung von Cumylchlorid auf Cuminolkalium hat bekanntlich Chiozza²⁾ das Cumyl (Cumyl) erhalten, welches als erster Repräsentant der sog. Säureradiale betrachtet wurde.

Auf ähnliche Weise haben wir Isobenzil (Diphenylacetylen-glycoldibenzoat gewonnen.

Wenn man in eine Lösung von Benzoylchlorid in trockenem Aether feinen Natriumdraht einträgt, so erleidet er auch nach längerer Zeit nicht die geringste Veränderung. Fügt man nach und nach kleine Mengen von Wasser in Form feuchten Aethers hinzu, so beginnt alsbald Wasserstoffentwicklung; Chlornatrium scheidet sich ab. Das Benzoylchlorid wird schliesslich in Benzoësäure, Benzylalkohol, Benzylbenzoat verwandelt.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Benzaldehyd, sowie über die von Benzoylchlorid auf das entstehende Product liegen ja bereits mehrere Angaben vor, die jedoch sammt und sonders noch recht unvollständig sind.

Anderseits hat Paal durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine ätherische Lösung von Benzoylchlorid und Benzaldehyd Hydrobenzoin- und Isohydrobenzoinindibenzoat erhalten³⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXII (1889) 2214; XXIII (1890) 2421, 2427.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 84 (1852) 102; Compt. rend. 35, 225.

³⁾ Diese Berichte XVII (1884) 909.