

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 Cuminylchlorid auf Cuminolkalium hat bekanntlich Chiozza²⁾ das Cuminyl (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.

Wir trugen feinen Natriumdraht (3.3 g) in eine Lösung von Benzoylchlorid (20 g) und Benzaldehyd (15.1 g) in trockenem Aether (300 ccm) ein. Der Draht wurde silberglänzend, Kochsalz schied sich ab, die Flüssigkeit färbte sich gelb, Gasentwicklung war nur im Anfang wahrzunehmen. Das Natrium wurde schnell aufgezehrt, an einigen Stellen färbte sich die Flüssigkeit schwarz, beim Umschütteln verschwand diese Farbe.

Die ätherische Lösung wurde abfiltrirt, der Rückstand mit Aether gewaschen. Er bestand aus Kochsalz, benzoësaurem Natrium und Hydrobenzoëindibenzoat (Schmp. 244°).

Aus der Aetherlösung destillirten wir den Aether ab; die rückbleibende, dickflüssige, gelbe Masse behandelten wir mit Wasserdampf und Sodalösung, um Benzaldehyd, Benzylalkohol, Benzoësäure zu entfernen. Dann wurde die immer noch zähflüssige Substanz in möglichst wenig Eisessig gelöst. Nach einiger Zeit setzten sich Krystalle von Hydrobenzoëindibenzoat und Isobenzil ab. Durch Alkohol und Aether wurden beide von einander getrennt.

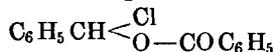
Das Isobenzil schmolz bei 159°; es reducirte Fehling'sche Lösung, liess sich durch Salpetersäure in Benzil und Benzoësäure, durch weingeistiges Kali in Benzoësäure und Benzilsäure überführen.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0.2043 g Substanz = 0.5960 g Kohlensäure = 0.1626 g Kohlenstoff = 79.56 pCt.; 0.0920 g Wasser = 0.0102 g Wasserstoff = 5.00 pCt.
 II. 0.2067 g Substanz = 0.5985 g Kohlensäure = 0.1650 g Kohlenstoff = 79.82 pCt.; 0.0937 g Wasser = 0.0104 g Wasserstoff = 5.03 pCt.

| | Berechnet | | Gefunden | |
|-----------------|--|--------|----------|------------|
| | für C ₂₈ H ₂₀ O ₄ | | I. | II. |
| C ₂₈ | 335.16 | 79.99 | 79.56 | 79.82 pCt. |
| H ₂₀ | 20.00 | 4.77 | 5.00 | 5.03 » |
| O ₄ | 63.84 | 15.24 | — | — » |
| | 419.00 | 100.00 | | |

Die Ausbeute an Isobenzil ist schlecht. Seine Bildung vollzieht sich — worauf wir von befreundeter Seite aufmerksam gemacht worden sind — vielleicht so, dass sich zuerst Benzaldehyd und Benzoylchlorid zu der Verbindung



vereinigen und diese unter Salzsäureabspaltung in Isobenzil übergeht:

