

verwerthet. Schüttelt man den rohen Syrup mit dem gleichen Volumen Aether einige Zeit, so entsteht zunächst eine klare Mischung, aus welcher auf Zusatz von mehr Aether wieder ein zäher bräunlicher Syrup ausfällt. Derselbe wird wiederholt mit Aether ausgelaut und schliesslich mehrmals mit ziemlich viel Essigäther ausgekocht, bis er hart geworden ist. Dann löst man ihn in wenig warmem Alkohol, fällt durch viel reinen Aether und trocknet die ausgeschiedene lockere weisse Masse nach raschem Filtriren im Vacuum über Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt etwa 40 pCt. des angewandten Zuckers. Zur weiteren Reinigung löst man das Product nochmals in wenig warmem Alkohol und fällt wieder mit viel reinem Aether. Das so erhaltene Präparat bildet ein weisses lockeres Pulver von schwach säuerlichem Geschmack. In Wasser löst es sich sehr leicht und im frisch gefällten Zustand ist es ausserdem hygroskopisch. Die Fehling'sche Lösung reducirt es so gut wie gar nicht. Beim einstündigen Erwärmen mit 5proc. Salzsäure auf dem Wasserbad spaltet es sich in die Componenten, von welchen der Traubenzucker durch Bildung des Glucosazons nachgewiesen und die Milchsäure durch Ausschütteln mit Aether und Verwandlung in das Zinksalz erkannt wurde.

Bei der Ausführung obiger Versuche, welche ich auf die Mercaptane und andere mit den Aldehyden combinirbare Substanzen ausdehnen will, ist mir von Hrn. Dr. Lorenz Ach treffliche Hilfe geleistet worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

465. Emil Fischer: Alkylderivate des Benzöins.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 9. October; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wie in der vorhergehenden Mittheilung über die Glucoside der Alkohole angegeben ist, wird auch das Benzöin, welches als eine Ketose zu betrachten ist, durch alkoholische Salzsäure leicht alkyliert. Aber die so entstehenden Producte zeigen noch die Reactionen eines Ketons; denn sie verbinden sich mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Sie sind also offenbar anders konstituirt als jene Glucoside, welche die Eigenschaften der Aldehyde nicht mehr besitzen.

Als Aethylbenzöin ist bereits von Limpricht und Jena¹⁾ eine Substanz beschrieben worden, welche aus dem Benzöin beim Erhitzen mit alkoholischem Alkali auf 150° entsteht. Trotz mancher Aehnlichkeit scheint sie von dem später beschriebenen Aethylbenzöin ver-

¹⁾ Ann. d. Chem. 155, 97.

schieden zu sein, da ihr Schmelzpunkt mehr als 30° höher liegt. Leider habe ich bisher keine Gelegenheit gehabt, beide Producte mit einander zu vergleichen.

Handelt es sich bei der Alkylierung des Benzöins um die Gewinnung ganz reiner Präparate, so ist es nothwendig, das Ausgangsmaterial aus reinem Bittermandelöl zu bereiten; denn bei Anwendung des gewöhnlichen technischen Benzaldehyds enthält das Product meist kleine Mengen von Chlor, welches auch den daraus bereiteten Derivaten hartnäckig anhaftet.

Methylbenzoïn, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OCH_3) \cdot C_6H_5$.

Eine heiss bereitete Lösung von 1 Theil Benzöin in 15 Theilen Methylalkohol wird mit gasförmiger Salzsäure behandelt. Dabei hält man anfangs die Temperatur auf $30-40^{\circ}$, um das Ausfallen des Benzöins zu verhindern. Zum Schluss kühlt man auf Zimmertemperatur und lässt dann die mit dem Gas gesättigte Lösung einen Tag stehen, bis eine Probe derselben Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, welches ausgeäthert wird. Nach dem Verdampfen des Aethers erstarrt die Substanz bald und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Ligroïn gereinigt. Die Ausbeute ist, abgesehen von den Verlusten, welche durch das Umkrystallisiren entstehen, quantitativ.

Zur Analyse wird das Product im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}O_2$.

Procente: C 79.64, H 6.19.

Gef. » » 79.48, » 6.32.

Die Substanz beginnt bei 47° zu sintern und schmilzt bei 49 bis 50° (corr.). In kleiner Menge destillirt sie unzersetzt. In Wasser ist sie unlöslich, dagegen löst sie sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und auch in heissem Ligroïn. Aus dem letzteren Lösungsmittel fällt sie beim Erkalten in der Regel zunächst als Oel, welches aber beim längeren Stehen oder starken Abkühlen erstarrt. Will man die Substanz in schönen weissen Nadeln erhalten, so löst man sie in der 15—20fachen Menge Ligroïn und bringt die Flüssigkeit durch Abkühlen in einer Kältemischung zur Krystallisation. In verdünntem Weingeist gelöst, reducirt die Methylverbindung Fehling'sche Flüssigkeit auch beim Kochen nicht, während das Benzöin unter denselben Bedingungen einen starken Niederschlag von Kupferoxydul giebt.

Durch Salpetersäure wird das Methylbenzoïn in Benzil verwandelt. Uebergiesst man das Präparat mit der 4fachen Menge Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht, so schmilzt es sofort und löst

sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade völlig. Nach einigen Minuten färbt sich die Flüssigkeit rothbraun, entwickelt rothe Dämpfe und scheidet allmählich das gebildete Benzil in der Wärme als gelbes Oel ab. Die Oxydation ist nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde beendet. Das Benzil erstarrte beim Verdünnen der Lösung mit viel kaltem Wasser bald und wurde nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch den Schmelzpunkt (gefunden 95°) und durch Verwandlung in Benzilsäure identificirt.

Gegen Salzsäure ist das Methylbenzoïn viel beständiger als die Alkoholglucoside.

Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin reagirt es schon in der Kälte. Uebergiesst man z. B. die Substanz mit der gleichen Menge der Hydrazinbase, so löst sie sich sofort und das Gemisch trübt sich im Laufe von einigen Stunden durch Abscheidung von Wasser. Wird nach eintägigem Stehen das überschüssige Phenylhydrazin durch Waschen mit verdünnter Essigsäure entfernt, so bleibt ein zähes gelbrothes Oel, welches allem Anschein nach ein Hydrazon ist, aber wegen seiner geringen Neigung zum Krystallisiren nicht weiter untersucht wurde. Schöner ist das Oxim.

Methylbenzoïnoxim, $C_6H_5 \cdot C(NO_2) \cdot CH(OCH_3) \cdot C_6H_5$.

1 Theil salzsaures Hydroxylamin wird in 5 Theilen Kalilauge von 33 pCt. gelöst, die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt, vom abgeschiedenen Chlorkalium filtrirt und dann 1 Theil reines Methylbenzoïn hinzugefügt. Dasselbe löst sich beim Umschütteln schnell. Nach 2 tägigem Stehen wird die Flüssigkeit mit Wasser stark verdünnt und ausgeäthert. Der beim Verdampfen des Aethers bleibende, schwach gelbe Syrup erstarrt bald krystallinisch und die Ausbeute ist fast quantitativ. Zur Reinigung wurde das Product aus heissem, etwa 50 procentigem Weingeist mehrmals umkrystallisirt und für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NO_2$.

Procente: C 74.69, H 6.22, N 5.81.

Gef. » » 74.91, » 6.57, » 5.79.

Das Oxim beginnt bei 125° zu sintern und schmilzt bei 130 bis 132° (uncorr.). In einer Kohlensäureatmosphäre destillirt es theilweise unzersetzt. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. Von heissem Wasser wird es in merklicher Menge aufgenommen und beim Abkühlen entsteht dann zuerst eine Trübung, später ein Niederschlag von feinen Nadelchen.

Das Oxim löst sich in verdünnten Alkalien beim Erwärmen rasch, vollständig und ohne jede Färbung. Diese Lösung reducirt die Fehling'sche Flüssigkeit auch beim Kochen garnicht; beim Ansäuern scheidet sich das Oxim als bald erstarrendes Oel wieder aus.

In rauchender Salzsäure (1.19 spec. Gew.) löst sich das Oxim bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht und wird durch Zusatz von Wasser wieder gefällt. Kocht man aber die salzsaure Lösung, so trübt sie sich rasch durch Abscheidung eines Oeles und die Flüssigkeit enthält dann reichliche Mengen von Hydroxylamin. Offenbar wird das Oxim bei dieser Behandlung in seine Componenten gespalten.

Aethylbenzoïn, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(O C_2H_5) \cdot C_6H_5$.

Dasselbe wird gerade so wie die Methylverbindung gewonnen und besitzt ganz ähnliche Eigenschaften. Gereinigt wird es ebenfalls am besten durch Umkrystallisiren aus Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}O_2$.

Procente: C 80.00, H 6.66.

Gef. » » 79.61, » 6.71.

Die Substanz beginnt bei 57° zu sintern und schmilzt bei 62° (corr.), während der Schmelzpunkt des von Limpricht und Jena beschriebenen Aethylbenzoïns bei 95° liegt. Sie ist in Alkohol, Aether, Benzol, Essigäther und heissem Ligroïn sehr leicht löslich und krystallisirt aus der verdünnten Ligroïnlösung beim Erkalten ebenfalls in schönen weissen Nadeln. Ihr Oxim und Phenylhydrazon sind Oele, welche bisher nicht krystallisirt erhalten wurden.

436. Emil Fischer und C. Liebermann: Ueber Chinovose und Chinovit.

(Eingegangen am 9. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Bei der Spaltung des Chinovins durch alkoholische Salzsäure gewann Hlasiwetz¹⁾ neben der Chinovasäure ein zweites Product, welches er als Zucker bezeichnete, aber dem Mannitan an die Seite stellte, weil es alkalische Kupferlösung nur bei starker Concentration reducirte und weil die Analyse zur Formel: $C_6H_{12}O_5$ führte. Wesentlich andere Resultate bezüglich der Zusammensetzung der Verbindung erhielten Liebermann und Giesel²⁾. Für ein durch Lösen in Aether gereinigtes und bei 105° getrocknetes Präparat fanden sie eine procentische Zusammensetzung, welche am besten mit der Formel $C_6H_{12}O_4$ übereinstimmte. Dieselbe schien ihnen um so mehr begründet, als das Product im Gegensatz zu anderen Zuckern destillirbar war und ferner eine schön krystallisirende Acetylverbindung

¹⁾ Ann. d. Chem. Pharm. 111, 188.

²⁾ Diese Berichte 16, 935 und 17, 872.