

muss bei Gebrauch des anfangs erwähnten Apparates sehr darauf geachtet werden, dass nicht durch unachtsame Handhabung die Capillare (z. B. durch Quecksilber) verstopft wird. Aus den genannten Gründen ist meines Erachtens der letzterwähnte vorzuziehen¹⁾.

Somit dürfte bewiesen sein, dass diese Methode — die den anderen durch Einfachheit und Billigkeit überlegen ist — nur Vortheile, niemals jedoch Nachtheile für die Genauigkeit der Analyse mit sich bringt. Vor allem ist es hierdurch möglich, mehrere Verbrennungen gleichzeitig auszuführen.

Endlich möchte ich noch erwähnen, dass dieser Apparat auch dazu dienen kann, die Entwicklung irgend welcher anderer Gase zu reguliren, wenn z. B. an Stelle des Gases Säure tritt und die Absperrflüssigkeit je nach Bedarf geändert wird.

Zum Schlusse möchte ich nicht versäumen, Hrn. Professor Dr. C. Bülow und Hrn. Professor Dr. Th. Paul zu danken für das rege Interesse und die liebenswürdige Unterstützung bei meinen Versuchen.

325. E. Knoevenagel und J. Arndts: Zur Kenntniss des Benzoïns.

(Eingegangen am 17. Mai 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Das Verhalten des Benzoïns gegen Alkalien ist schon vor längerer Zeit Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen.

Zinin²⁾ beobachtete bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Benzoïn im geschlossenen Rohre das Auftreten von Hydrobenzoïn, Benzilsäure, wenig Benzoëssäure, nadelförmigen Krystallen und einer öligen Substanz, in der er Benzylalkohol vermuthete.

Limpricht und Jena³⁾ erhielten durch Spaltung des Benzoïns mit etwa 5-procentigem Natriumalkoholat im Bombenrohre Hydrobenzoïn, Aethylbenzoïn, Toluylen, eine Verbindung $C_{28}H_{26}O_2$, Aethylbenzilsäure und Benzoëssäure. Mit alkoholischem Kalihydrat entstanden Benzoëssäure, wenig Benzilsäure, Aethylbenzilsäure und die Körper $C_{28}H_{26}O_2$ (Schmp. 61°) und $C_{28}H_{22}O_3$ (Schmp. 157°).

Durch eine Untersuchung von Klinger⁴⁾ wurde festgestellt, dass verdünnte (bis 7-procentige) wässrige Alkalien das Benzoïn unter

¹⁾ Ebenfalls bei Dr. Bender und Dr. Hobein erhältlich.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 98, 495 [1866].

³⁾ Ann. d. Chem. 155, 89 [1870]. ⁴⁾ Diese Berichte 19, 1868 [1886].

Luftabschluss oder im Wasserstoffströme unverändert lassen, bei Gegenwart von Luft aber unter Oxydation leicht in Benzilsäure (und wenig Benzoësäure) überführen.

Wir haben die bisherigen Resultate nach verschiedenen Richtungen ergänzt. Zunächst fanden wir, dass man unter Luftabschluss Benzoin sogar mit Kalilauge bis zu 30 pCt. auf 100° erwärmen kann, ohne dass das Benzoin mit messbarer Geschwindigkeit verändert wird (vergl. Versuche 1).

Mit sehr viel concentrirteren (60—80-procentigen) Alkalien dagegen tritt, auch wenn die Luft abgeschlossen wird, eine Spaltung des Benzoin's ein, und zwar in erster Linie und vorwiegend unter Bildung von Benzylalkohol und Benzoësäure¹⁾: $C_6H_5.CO.CH(OH).C_6H_5 + H_2O = C_6H_5.CO.OH + C_6H_5.CH_2.OH$.

¹⁾ Die Spaltung des Benzoin's in Benzylalkohol und Benzoësäure ist in gewisser Hinsicht zu vergleichen mit der sogenannten Säurespaltung in der Acetessigsäurereihe. In beiden Fällen tritt hydrolytische Spaltung neben der Ketogruppe ein. Wie in der Acetessigsäurereihe (vergl. E. Knoevenagel, diese Berichte 35, 392 [1902]), so scheint diese Hydrolyse allgemein auch bei anderen Derivaten von Ketonen mit von Fall zu Fall stark wechselnder Leichtigkeit vor sich zu gehen:

Benzophenon und, wie es scheint, viele andere rein aromatische Ketone werden nach den in der Literatur vorliegenden Angaben nur sehr schwer, durch Natronlauge oder beim Schmelzen mit Aetzkali hydrolytisch gespalten. Aehnlich verhalten sich das Anthrachinon und seine Derivate, deren hydrolytische Spaltung man vielfach zur Constitutionsbestimmung der Anthrachinone vornahm.

Etwas leichter und ziemlich glatt scheinen fettaromatische Ketone durch concentrirte Alkalien gespalten zu werden. So z. B. wird das Desoxybenzoin beim Kochen mit 70-procentiger, wässriger Kalilauge in Benzoësäure und Toluol zerlegt: 10.3 g Desoxybenzoin gaben beim Kochen mit der dreifachen Menge 70-procentiger Kalilauge ungefähr 3 g Toluol (Sdp. 111°; charakterisirt durch Oxydation zu Benzoësäure) und 6 g Benzoësäure. Benzophenon wurde unter den gleichen Bedingungen kaum gespalten: Benzol wurde nicht, Benzoësäure nur in Spuren erhalten.

Die Wirkung von alkoholischer Kalilauge auf Desoxybenzoin ist dagegen nach Limpricht und Schwanert (Ann. d. Chem. 155, 63 [1870], vergl. a. Anschütz und Berns, diese Berichte 20, 1392 [1887]) eine ganz andere: es entstehen im Wesentlichen Stilbenhydrat und Diäthylcarbonylsäure, $C_{18}H_{16}O_2$.

Sehr viel leichter noch als fettaromatische Ketone werden oft Acylderivate hydroaromatischer Verbindungen neben der Ketogruppe hydrolysirt (vergl. E. Knoevenagel mit W. Faber, diese Berichte 31, 2768 [1898] und mit W. Ruschhaupt, diese Berichte 31, 1031 [1898]), und ausserordentlich leicht, schon beim Kochen mit Wasser, wird z. B. Acetylaceton in Essigsäure und Aceton zerlegt.

Systematische Untersuchungen in dieser Richtung sind meines Wissens bisher nicht angestellt.

E. Knoevenagel.

Unter geeigneten Bedingungen konnten bis 40 pCt. vom angewandten Benzoin als Benzylalkohol erhalten werden, nämlich erstens dann, wenn bei hohen Temperaturen (180—200°) der gebildete Benzylalkohol in statu nascendi durch Wasserdampf fortgeführt wurde (vergl. Versuche 2) und zweitens dann, wenn das concentrirte Alkali bei niedrigeren Temperaturen (120—130°) nicht zulange einwirkte (vergl. Versuche 3 und 4).

Bei längerer Einwirkung des Alkalis geht sowohl bei niedrigeren Temperaturen (vergl. Versuche 6), als auch bei höheren (vergl. Versuche 8) die Ausbeute an Benzylalkohol zurück, und es wird dafür mehr Toluylenhydrat (vergl. Versuche 5, 6, 7 und 8) sowie Hydrobenzoïn (vergl. Versuche 6 und 7) und ein Körper $C_{18}H_{18}O_2$ (vergl. Versuche 7) gebildet.

Der Benzylalkohol scheint danach, wenn man ihn zu lange oder bei zu hohen Temperaturen in der Reactionsflüssigkeit lässt, reducirend auf einen anderen Theil des Benzoin's zu wirken, indem er dieses in Hydrobenzoïn, Toluylenhydrat und andere Körper überführt und dabei selbst in Benzaldehyd verwandelt wird, welcher seinerseits durch die starke Kalilauge sofort wieder in bekannter Weise in Benzoësäure und Benzylalkohol übergeht und dadurch das Gleichgewicht der Reaction um so mehr im Sinne der Bildung solcher Reductionsproducte des Benzoin's verschiebt.

Dass thatsächlich der Benzylalkohol in der angedeuteten Art vom Benzoin aufgebraucht wird, liess sich durch besondere Versuche zeigen, bei welchen bestimmte Mengen Benzylalkohol bei der Spaltung des Benzoin's von vorn herein zugesetzt wurden. (Versuche 9.) Einer Möglichkeit, nach welcher Toluylenhydrat aus zwei Molekülen Benzylalkohol durch Wasseraustritt unter dem Einfluss von concentrirten Alkalien gebildet sein könnte, widersprechen die Ergebnisse besonderer Versuche, bei welchen Benzylalkohol, nachdem er mit 70—80-procentigen Alkalien erhitzt wurde, stets unverändert zurückgewonnen wurde.

Die bis jetzt erwähnten Reactionen werden vielleicht auch noch dadurch beeinflusst, dass bei der Einwirkung der concentrirten Alkalien und bei höheren Temperaturen Neigung des Benzoin's hervortritt, Wasserstoff nach der Gleichung:



zu entwickeln. Der auf diese Weise frei werdende Wasserstoff dürfte noch dazu beitragen, das Benzoin in die oben genannten Reductionsproducte überzuführen. Das gebildete Benzil wird dann durch die Kalilauge in Benzilsäure übergeführt (Klinger), die thatsächlich bei den Versuchen mit concentrirten Alkalien stets, wenigstens in geringen Mengen, neben der Benzoësäure auftritt, selbst dann, wenn die Re-

action unter Luftabschluss in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen wird¹⁾).

Ob das Benzil unter diesen Versuchsbedingungen — bei Gegenwart starker Alkalien — auch mit Benzylalkohol eine Umsetzung unter Bildung von Benzoin und Benzaldehyd erfährt, muss dahingestellt bleiben, da der Uebergang des Benzils in Benzilsäure durch Alkalien äusserst leicht stattfindet. Immerhin muss auch diese Möglichkeit in Betracht gezogen werden, da besondere Versuche lehrten, dass bei Abwesenheit von Alkalien Benzil mit Benzylalkohol bei hohen Temperaturen theilweise in Benzoin und Benzaldehyd verwandelt wird (Versuche 10).

Wir führten auch eine grössere Reihe von Versuchen aus, bei denen das Benzoin mit festem, gepulvertem Aetzkali auf höhere Temperaturen erhitzt wurde. Hierbei ging die Menge des Benzylalkohols gegen die früheren Versuche noch weiter zurück; dafür traten Producte auf, welche bei 18 mm Druck über 180° siedeten. Aus der Fraction von 180° Sdp. konnte durch Gefrieren Desoxybenzoin, aus der von 185—195° Benzhydrol erhalten werden. Im Rückstande blieb Benzyl-desoxybenzoin (Versuche 11).

Die Entstehung des Benzyl-desoxybenzoin erklärt sich, wie besondere Versuche lehrten, dadurch, dass Desoxybenzoin und Benzylalkohol unter dem Einfluss von Aetzkali unter Wasserabspaltung reagierten.

Versuche 1: Die Versuche wurden in einem Glaskolben am langen Rückflusskühler ausgeführt, sodass Luft von aussen kaum hinzutreten konnte, während die Luft im Innern des Kolbens kaum in Betracht kam, da der Inhalt des Gefässes im Vergleich zu der angewandten Menge Benzoin ziemlich klein war.

10 g Benzoin wurden zunächst mit 1½ g Aetzkali, dann in einem zweiten bis vierten Versuche der Reihe nach mit 2½, 5 und 7 g Aetzkali und je 25 g Wasser, also mit 6-, 10-, 20- und 28-proc. Kalilauge zehn Stunden auf 100° erwärmt, ohne eine Veränderung zu erleiden. Steigt die Concentration der Lauge über 30 pCt., so tritt schon eine allmähliche Einwir-

¹⁾ Dass das Benzoin wirklich Neigung hat, nach der oben angegebenen Gleichung in Benzil und Wasserstoff zu zerfallen, geht aus Versuchen hervor, über die später besonders berichtet werden soll, bei welchen Benzoin bei Gegenwart gewisser Contactsubstanzen schon weit unterhalb seines Siedepunktes lebhaft Gasentwicklung zeigt: 2 g Benzoin geben z. B. mit 0.15 g Palladiummohr bei 300° ungefähr 300 ccm Gas, welches aus einem Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht. Zu einem Theil war das Benzoin in Wasserstoff und Benzil zerfallen, zum anderen Theile bildete es unter Kohlenoxydentwicklung Benzhydrol, das seinerseits wieder unter dem Einfluss derselben Contactsubstanz, wie besondere Versuche mit Benzhydrol lehrten, in Benzophenon und Wasserstoff zerlegt wird.

kung auf das Benzoin ein; erhitzt man Benzoin mit 40-proc. Lauge zehn Stunden lang in siedendem Wasser, so ist der grösste Theil umgewandelt. Hauptumwandelungsproducte sind Benzoësäure und Benzylalkohol, daneben entstanden noch Hydrobenzoin und Toluylenhydrat.

Versuche 2: Die Versuche wurden mit 21 g Benzoin, 110 g Aetzkali und 40 g Wasser, also 80-proc. Lauge, angesetzt; alsdann wurde am absteigenden Kühler unter ständigem Röhren zum Sieden erhitzt und die überdestillirende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit durch Zutropfen von Wasser ersetzt. Der Rührer war so construirt, dass die Dämpfe nicht zwischen Rührwelle und Laufmantel entweichen konnten.

Die Ausbeute an Benzylalkohol schwankte zwischen 7—9 g (30—40 pCt. vom angewandten Benzoin). Die Ausbeute an Säure zwischen 11—13 g (50—60 pCt. vom angewandten Benzoin).

Der Benzylalkohol ging unter einem Drucke von 17 mm ziemlich scharf bei 95° über. Bei gewöhnlichem Drucke war sein Sdp. 200—203°, fast völlig übereinstimmend mit den angegebenen Siedepunkten des Benzylalkohols, 206.5° (nach R. Meyer 204°).

0.1092 g Sbst.: 0.3109 g CO₂, 0.0726 g H₂O. — 0.1158 g Sbst.: 0.3299 g CO₂, 0.0781 g H₂O.

C₇H₈O. Ber. C 77.78, H 7.40.

Gef. » 77.73, 77.68, » 7.38, 7.49.

Aus dem Wasser, welches mit dem Benzylalkohol überdestillirt war, schieden sich nach längerem Stehen in geringer Ausbeute prachtvoll seidenglänzende Nadeln aus, welche bei 62° schmolzen und bei späteren Versuchen als Toluylenhydrat charakterisirt wurden.

Versuche 3: Die Versuche wurden im Glaskolben am Rückflusskühler in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt.

21 g Benzoin wurden mit 160 g Aetzkali und 80 g Wasser (67-proc. Kalilauge) eine Stunde lang auf 120° erhitzt. Es entstanden ungefähr 7 g Säure und 12 g in Alkali unlösliche Substanz. Von diesen 12 g waren ungefähr 6 g Benzylalkohol und 3 g Hydrobenzoin vom Schmp. 136°. Ferner war ein bei 95° schmelzender Körper, der in Nadeln krystallisirte, entstanden, dessen Verbrennung folgende Resultate ergab:

0.1207 g Sbst.: 0.3542 g CO₂, 0.0533 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₂. Ber. C 80.00, H 4.76.

Gef. » 80.03, » 4.90.

Der Körper war dem Schmelzpunkt, der Krystallform und Zusammensetzung nach Benzil.

Beim zweiten Versuch erhielten wir aus 22 g Benzoin, 160 g Aetzkali und 80 g Wasser eine Ausbeute von 55 g Säure und 13 g in Alkali unlöslicher Substanz, darunter etwa 6 g Benzylalkohol und 3 g Hydrobenzoin.

Versuche 4: Die Versuche wurden wie Versuche 3 ausgeführt.

21 g Benzoin, mit 160 g Aetzkali und 80 g Wasser (67-proc. Kalilauge) 80 Minuten lang auf 125—130° erhitzt, gaben 12 g in Alkali unlösliche Substanz und 7 g Säure. Von den 12 g waren 8—9 g Benzylalkohol (etwa 40 pCt. vom Benzoin). Ausserdem blieb ein harziger Rückstand.

Versuche 5: Die Ausführung geschah wie unter Versuche 1. 3 g Benzoin wurden mit 14 g Aetzkali und 6 g Wasser (60-proc. Kalilauge) zum Sieden erhitzt. Nach 6-stündigem Erhitzen wurde überhitzter Wasserdampf in die Lauge geleitet. Das Wasser ging trübe über und schied nach längerem Stehen prachtvolle, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 62° ab. Die Ausbeute bei diesen Versuchen war sehr constant, sie betrug stets 1—1.2 g (also bis etwa 40 pCt. des angewendeten Benzoin's). Die Substanz war Toluylenhydrat.

0.1213 g Stbst.: 0.3782 g CO₂, 0.0778 g H₂O. — 0.1135 g Stbst.: 0.3529 g CO₂, 0.0765 g H₂O. — 0.1188 g Stbst.: 0.3695 g CO₂, 0.0783 g H₂O.

C₁₄H₁₄O. Ber. C 84.84, H 7.07.
Gef. » 85.05, 84.79, 84.82, » 7.12, 7.49, 7.32.

Versuch 6. Da Glas von der heissen Kalilauge zu sehr angegriffen wird, so nahmen wir die folgenden Versuche 6, 7 und 8 in einem Nickeltiegel vor. Der Tiegel war oben durch einen aufgelötheten Nickeldeckel fest verschlossen. Dieser hatte zwei Oeffnungen. In der engeren war eine unten verschlossene Nickelhülse eingelöthet, worin ein Thermometer die Temperatur zu messen erlaubte, ohne durch die heisse Kalilauge angegriffen zu werden. Die andere Oeffnung, mit einem 15 cm langen Halse versehen, gewährte einem Rückflusskühler und einem Rührer bequem neben einander Platz. Die Länge des Halses schützte den Korkverschluss vor verspritzender heisser Kalilauge. Um die Substanz auf 100° zu erhitzen, wurde der Tiegel in ein lebhaft siedendes Wasserbad gestellt. Bei höheren Temperaturen bedienten wir uns gewöhnlich eines Paraffinbades, worin ein Gasregulator angebracht war. In dem eisernen Deckel des Paraffinbades befanden sich Oeffnungen für ein Thermometer, für den Gasregulator und für ein Rührwerk. Eine grössere Oeffnung diente zur Aufnahme des Nickeltiegels.

30 g Benzoin wurden mit 80 g Aetzkali und 100 g Wasser (44-proc. Kalilauge) 10 Stunden lang auf 100° erhitzt. Dabei entstanden 15 g Säure und 12 g in Alkali unlösliche Substanz. Die 12 g wurden nach dem Abheben von der alkalischen Lösung der Wasserdampfdistillation unterworfen. Im Rückstande der Destillation blieben 3 g Hydrobenzoïn (10 pCt.), während 3 g Toluylenhydrat (10 pCt.) und 4 g Benzylalkohol (13 pCt.) mit den Wasserdämpfen übergegangen waren.

Versuche 7:

60 g Benzoin, 80 g Aetzkali, 20 g Wasser (80-proc. Kalilauge) gaben nach 10-stündigem Erhitzen auf 100° 30 g Benzoëssäure, gemischt mit wenig Benzilsäure, und 21 g in Alkali unlösliche Substanz. Diese wurde auf einer Nutsche abgesaugt. Es blieben 5 g Hydrobenzoïn¹⁾ und ein bei 100° schmelzender Körper auf dem Filter zurück. Das Filtrat bestand aus 16 g Oel. In dieses wurde Wasserdampf eingeleitet, wodurch ungefähr 1 g

¹⁾ Neben Hydrobenzoïn wurde manchmal auch Isohydrobenzoïn erhalten.

Tolulylenhydrat, das sich aus dem überdestillirten Wasser ausschied, und ferner 10 g Benzylalkohol (18 pCt. des angewandten Benzoïns) erhalten wurden. Dieser wurde wie auch in anderen Fällen aus dem Destillationswasser durch Ausäthern gewonnen. Der bei 100° schmelzende Körper gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1032 g Sbst.: 0.3055 g CO₂, 0.0625 g H₂O. — 0.1191 g Sbst.: 0.3539 g CO₂, 0.0719 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₂. Ber. C 81.20, H 6.80.

Gef. » 80.78, 81.07, » 6.73, 6.71.

Er ist wahrscheinlich identisch mit der schon von Limpricht und Schwanert aus Desoxybenzoïn durch Einwirkung von alkoholischem Kali erhaltenen Diäthylcarbобенzonsäure, C₁₈H₁₈O₂, vom Schmp. 102°¹⁾.

Versuche 8:

60 g Benzoïn wurden mit 160 g Aetzkali und 40 g Wasser (80-proc. Kalilauge) 9 Stunden lang auf 195° erhitzt. Dabei entstanden 28 g Säure und 26—28 g in Alkali unlösliche Substanz. Nach der Trennung von der alkalischen Lauge wurde die in Alkali unlösliche Substanz der Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Rückstande der Destillation blieb wenig Hydrobenzoïn, während 7—8 g Tolulylenhydrat (12 pCt.) und 12 g Benzylalkohol (20 pCt.) mit den Wasserdämpfen übergegangen waren. Beim Fractioniren des Benzylalkohols wurde auch noch ein kleiner Vorlauf und ein harziger Rückstand erhalten. In Letzterem war Tetraphenyläthan enthalten.

Versuche 9:

Molekulare Mengen Benzoïn und Benzylalkohol wurden zunächst ohne Kalilauge 10 Stunden zum Sieden erhitzt. Bei diesen Versuchen wurde eine Veränderung der Körper nicht beobachtet.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurden molekulare Mengen Benzoïn und Benzylalkohol mit 45-proc. Kalilauge 10 Stunden auf 100° und mit 80-proc. Kalilauge 5 Stunden auf 160° erhitzt. Die Ausbeute an Gemenge von Benzoösäure und Benzilsäure betrug, ähnlich wie bei den früheren Versuchen ohne Benzylalkohol, ungefähr 50 pCt. vom angewandten Benzoïn. Vom Benzylalkohol wurde weniger zurückerhalten als den Versuchen zugesetzt war. Die Ausbeute an Hydrobenzoïn dagegen wurde gegenüber den anderen Versuchen erhöht.

20 g Benzoïn und 10 g Benzylalkohol wurden 10 Stunden mit 80 g Kalihydrat und 100 g Wasser (45-proc. Kalilauge) auf 100° unter stetem Umrühren erwärmt. Es entstanden 11 g Benzoösäure und etwa 7 g unreines Hydrobenzoïn, aus dem unter grossen Verlusten durch fractionirte Krystallisation aus Wasser 4 g reines, bei 136° schmelzendes Hydrobenzoïn, C₁₄H₁₄O₂, gewonnen wurden.

0.1060 g Sbst.: 0.3047 g CO₂, 0.0646 g H₂O. — 0.1026 g Sbst.: 0.2945 g CO₂, 0.0637 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂. Ber. C 78.50, H 6.54.

Gef. » 78.40, 78.28, » 6.77, 6.89.

¹⁾ Ann. d. Chem. 155, 59 [1870]; vergl. auch Anschütz und Berns, diese Berichte 20, 1392 [1887].

Neben Hydrobenzoïn wurden bei der fractionirten Krystallisation in geringer Menge die schon erwähnten, bei 100° schmelzenden Nadeln von der Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_2$ und bei 122° schmelzende Blättchen, wahrscheinlich Isohydrobenzoïn, gewonnen.

Vom Benzylalkohol wurden 6 g Rohproduct und beim nachfolgenden Fractioniren 4 g in reinem Zustande erhalten. Der Destillationsrückstand gab beim Behandeln mit Alkohol einen in Alkohol schwer löslichen Körper, der nach mehrfacher Krystallisation bei 205—207° schmolz. Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Aether sehr schwer löslich. Dagegen löste er sich leicht in Ligroïn und noch leichter in Chloroform. Der Körper krystallisirt in grossen Prismen und scheint nach Krystallform und Schmelzpunkt identisch mit Tetraphenyläthan zu sein, mit dem er gemischt werden konnte, ohne eine Schmelzpunktveränderung zu erleiden. Zur Analyse reichte die vorhandene Menge nicht aus. Das Tetraphenyläthan entstand wahrscheinlich durch Reduction des als Spaltungsproduct schon erwäbnten Benzhydrols¹⁾.

Bei in zweiter Linie ausgeführtem Versuche wurden 40 g Benzoïn, 20 g Benzylalkohol, 160 g Kaliumhydroxyd und 40 g Wasser (80-proc. Kalilauge) im Paraffinbade unter stetem Rühren fünf Stunden auf 160° erhitzt. Es entstanden etwa 18 g Säure und 40 g in Alkali unlösliche Rohproducte. Letztere waren eine weiche, mit Oel durchtränkte Krystallmasse, welche beim Abnutzen 6 g Rückstand hinterliessen. Der Rückstand bestand zu ungefähr $\frac{1}{3}$ aus Tolulylenhydrat, zu fast $\frac{2}{3}$ aus Hydrobenzoïn. Daneben waren geringe Mengen der bei 122° schmelzenden Blättchen (Isohydrobenzoïn) und die bei 100° schmelzenden Nadeln ($C_{18}H_{18}O_2$) entstanden.

Das abfiltrirte Oel wurde durch Wasserdampf zerlegt. Aus dem Destillat krystallisirten 2.5 g Tolulylenhydrat. Der dann gewonnene Aetherauszug lieferte 15.5 g Benzylalkohol und hinterliess 3 g Rückstand, welcher etwas Tetraphenyläthan enthielt.

Versuche 10.

5 g Benzil wurden mit 5 g Benzylalkohol 10 Stunden auf über 200° erhitzt. Es zeigte sich, dass dabei der Benzylalkohol — zum Unterschiede von den analogen Versuchen mit Benzoïn — schon ohne Anwesenheit von Kalilauge das Benzil zum grossen Theil zu Benzoïn reducirt und dabei selbst in Benzaldehyd übergegangen war. Nach Versuchen, die diesen ähnlich auch bei Gegenwart von Kalilauge angestellt wurden, scheint es freilich, als ob die Kalilauge das Benzil viel rascher in Benzilsäure überführt, als es durch den Benzylalkohol zu Benzoïn reducirt wird.

Versuche 11.

50 g Benzoïn und 14 g trocknes, gepulvertes Kaliumhydroxyd wurden 6 Stunden im Paraffinbade unter Umrühren auf 240—250° erhitzt. Es entstanden 16—17 g Benzoësäure und Benzilsäure und 28 g unlösliche Producte. Letztere ergaben bei der Fractionirung im Vacuum nur geringe Mengen Benzylalkohol. Dagegen waren die bei 180° unter 18 mm Druck übergehenden Antheile ziemlich gross. Aus diesen schied sich bei niederen Tem-

¹⁾ Vergl. Nef, Ann. d. Chem. 298, 233 [1897].

peraturen Desoxybenzoïn ab, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 55° schmolz. Die Ausbeute an reinem Product betrug 1.5 g; die entstandenen Mengen sind jedoch erheblich grösser, da beim Umkrystallisiren bedeutende Verluste stattfinden. Der Körper wurde durch Analyse und sein Phenylhydrazon als Desoxybenzoïn charakterisirt.

0.1340 g Sbst.: 0.4219 g CO₂, 0.0692 g H₂O. — 0.1102 g Sbst.: 0.3459 g CO₂, 0.0585 g H₂O.

C₁₄H₁₂O. Ber. C 85.71, H 6.12.

Gef. » 85.87, 85.61, » 5.74, 5.91.

Das Phenylhydrazon des Desoxybenzoïns zeigte den Schmp. 132°.

0.1249 g Sbst.: 0.3826 g CO₂, 0.0645 g H₂O. — 0.1328 g Sbst.: 0.4082 g CO₂, 0.0726 g H₂O. — 0.1418 g Sbst.: 12.8 ccm N (14°, 760 mm).

C₂₀H₁₈N₂. Ber. C 83.91, H 6.27, N 9.79.

Gef. » 83.54, 83.82, » 5.73, 6.07, » 9.72.

Aus dem bei 185—195° übergehenden Oele schied sich nach längerem Stehen Benzhydraul aus vom Schmp. 68°. Durchschnittlich wurde 1 g gewonnen.

0.1026 g Sbst.: 0.3183 g CO₂, 0.0608 g H₂O.

C₁₃H₁₂O. Ber. C 84.78, H 6.52.

Gef. » 84.61, » 6.58.

Im Destillationsrückstande blieb bei 120—122° schmelzendes Benzyl-desoxybenzoïn. Aus 50 g wurden regelmässig ungefähr 3 g des reinen Körpers gewonnen.

0.0577 g Sbst.: 0.1858 g CO₂, 0.0217 g H₂O. — 0.1244 g Sbst.: 0.3991 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1465 g Sbst.: 0.4740 g CO₂, 0.0848 g H₂O.

C₂₁H₁₈O. Ber. C 88.1, H 6.3.

Gef. » 87.82, 87.68, 88.2, » 4.18, 6.36, 6.43.

Der Körper wurde ausserdem durch sein Oxim, das nach der Vorschrift von V. Meyer und Oelkers bereitet wurde¹⁾, charakterisirt. Es erwies sich nach Löslichkeit, Krystallform und Schmp. 210° (anstatt 208°) identisch mit dem Oxim des Benzyl-desoxybenzoïns.

Seine Entstehung verdankt das Benzyl-desoxybenzoïn, wie besondere Versuche wahrscheinlich machen, einer Condensation des Benzylalkohols mit dem Desoxybenzoïn unter dem Einfluss von Alkali:

Aus 4 g Desoxybenzoïn, welche mit 3 g Benzylalkohol und 2 g gepulvertem, trockenem Aetzkali 4 Stunden auf 240° erhitzt waren, wurden neben den unveränderten Körpern 0.3 g Benzyl-desoxybenzoïn (Schmp. 122°) erhalten, dessen Oxim bei 210° schmolz.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1300 [1888].