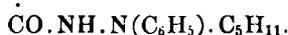
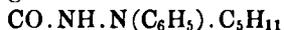


Dem Hydrazid mag deshalb die Formel zukommen:



Bei der

Spaltung der Traubensäure

in die activen Componenten wurde in folgender Weise verfahren:

8 g *d*-Amylphenylhydrazin (2 Mol.) und 3.3 g Traubensäure (1 Mol.), im Glycerinbade auf 120° erhitzt, lieferten 4.8 g Hydrazid. Diese wurden zwei Mal aus Eisessig und Wasser umkrystallisirt. Der ungelöst gebliebene Rückstand (2.4 g) wurde mit Barytwasser, dessen Gehalt an Barythydrat titrimetrisch ermittelt war, 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, der entstandene Niederschlag, bestehend aus Baryumcarbonat und weinsaurem Baryum, abfiltrirt, das abgespaltene Hydrazin dem Filtrat mit Aether entzogen, hierauf Niederschlag und Filtrat vereinigt und das Baryum mit der berechneten Menge Normal-Schwefelsäure ausgefällt. Das Baryumsulfat wurde abfiltrirt, die Lösung eingedampft und die Weinsäure mit Kaliumcarbonat und Essigsäure in Weinstein übergeführt. Wir erhielten 0.6 g Weinstein. Zur Bestimmung des Drehungsvermögens wurden 0.3 g in 10.0 ccm einer Lösung von 10 g Kaliumcarbonat in 200 g Wasser polarisirt. $\alpha = +1^{\circ}50'$. Natürlicher Weinstein zeigt, unter gleichen Bedingungen polarisirt, die gleiche Drehung.

Der gelöste Theil (2.4 g) wurde aus der Flüssigkeit abgeschieden, indem diese mit Ammoniak neutralisirt und im Vacuum concentrirt wurde. Das Eindampfen wurde unter Zusatz von Alkohol so lange wiederholt, bis fast alles Ammoniumacetat verflüchtigt war. Das zurückgebliebene Hydrazid wurde gleichfalls mit Baryt zersetzt, das Hydrazin der Lösung mit Aether entzogen, das Baryum mit Normal-Schwefelsäure ausgefällt und die so erhaltene Weinsäure wiederum in das saure Kaliumsalz übergeführt. Wir erhielten 0.7 g derselben. 0.3 g davon zeigten, unter identischen Bedingungen wie oben polarisirt, eine Drehung $\alpha = -1^{\circ}45'$. Die beiden Componenten wurden also in grosser Reinheit gewonnen.

146. Jakob Meisenheimer: Salzbildung beim Benzoin.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen 16. Februar 1905; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Eine kürzlich erschienene Abhandlung von J. B. Garner¹⁾ »Ueber einige Reactionen des Benzoin«, worin ein schon früher von V. Pöpcke²⁾ beobachtetes Natriumsalz aus Benzoin beschrieben wird, veranlasst mich zur Mittheilung einer Untersuchung,

¹⁾ Amer. chem. Journ. 32, 583 [1904].

²⁾ Diese Berichte 21, 1335 [1888].

welche ebenfalls die Natur jenes Natriumsalzes betrifft, bei der ich jedoch zu ganz anderen Resultaten gelangt bin.

Man erhält das Natriumsalz, wenn man alkoholische Lösungen von Benzoin und Natriumäthylat mit einander vermischt, leicht in farblosen, langen Nadeln. Garner nimmt auf Grund seiner Analysen die Formel $C_{42}H_{32}O_5Na_2^1)$ an. Diese Zusammensetzung ist nicht richtig; Garner's Präparat war offenbar durch Natriumbenzoat verunreinigt. Man erhält das Salz in reinem Zustande nur, wenn man unter Luftabschluss arbeitet. Im Wasserstoffstrome dargestellt, abgesaugt, gewaschen und getrocknet, entspricht es der Formel $C_{28}H_{23}O_4Na$; es ist aus Benzoin durch Zusammentreten zweier Moleküle und Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Natrium entstanden zu denken. In Uebereinstimmung damit wird es durch Wasser und Säuren quantitativ unter Rückbildung von Benzoin zerlegt; in trockenem Zustande ist es vollkommen luftbeständig, in Lösung wird es sehr leicht, namentlich bei Gegenwart von überschüssigem Alkali, durch Luftsauerstoff zu Benzoesäure, Benzil und Spuren von Benzilsäure oxydirt. Mit Acetylchlorid liefert es Benzoin und Acetylbenzoin im molekularen Verhältniss. Mit Halogenalkylen tritt es nur schwierig in Reaction; durch genügende Steigerung der Temperatur lässt sich zwar völlige Umsetzung erzielen; es wird ebenfalls zur Hälfte Benzoin zurückgewonnen, der Rest aber ist ein gelbliches Oel, welches bisher nicht krystallisirte. Nur in einem Falle wurde bei Anwendung von Jodäthyl eine geringe Menge einer bei 68–70° schmelzenden, in farblosen Nadeln krystallisirenden Substanz erhalten, welche sicher von E. Fischer's²⁾ Aethylbenzoin (Schmp. 62°) verschieden war.

Das Salz verhält sich also in allen seinen Reactionen wie ein molekulares Gemisch von Benzoin mit einer Natriumverbindung desselben, $C_{14}H_{11}O_2Na$. Dass aber trotzdem kein blosses Gemenge dieser beiden Substanzen vorliegt, ergibt sich daraus, dass Lösungsmittel, welche das Salz nicht zu lösen vermögen, auch das Benzoin nicht zu extrahiren im Stande sind.

Ueber die Constitution des Salzes lässt sich mit Sicherheit nur sagen, dass das Metallatom am Sauerstoff gebunden ist, da bei der Umsetzung mit Säurechloriden Acylderivate entstehen, welche, wie im

¹⁾ Oder $C_{42}H_{32}O_6Na_2$? Auf letztere Zusammensetzung stimmen die Procent-Berechnung und angegebene Constitution, während im Text wiederholt die Formel mit 5 Atomen Sauerstoff verwandt wird.

²⁾ Diese Berichte 26, 2415 [1893].

experimentellen Theil gezeigt werden wird, zweifellos als *O*-Acyl-derivate zu betrachten sind.

Ein Kaliumsalz lässt sich auf gleiche Weise nicht isoliren, da dasselbe in Alkohol leicht löslich ist.

Experimentelles.

Darstellung des Natriumsalzes

Zu einer auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung von 20 g Benzoin in 800 ccm absolutem Alkohol fügt man aus einem Tropftrichter im trocknen, luftfreien Wasserstoffstrome 150 ccm Natriumäthylatlösung, welche aus 8 g metallischem Natrium bereitet ist. Aus der sich momentan dunkelroth färbenden Flüssigkeit krystallisiren nach wenigen Augenblicken schwach röthlich erscheinende Nadeln, welche bald die ganze Masse zum Brei erstarren lassen. Nachdem die Abscheidung beendet ist, d. h. nach 1—2 Stunden saugt man ab, wascht mit absolutem Alkohol und mit Aether und trocknet schliesslich im Wasserstoffstrome. Es ist unbedingt erforderlich, alle Operationen unter Luftabschluss auszuführen; das Salz ist dann ohne weiteres analysenrein.

I. 0.1364 g Sbst.: 0.3756 g CO₂, 0.0633 g H₂O. — 0.2439 g Sbst., mit überschüssiger ⁿ₁₀-Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt und mit ⁿ₁₀-Natronlauge zurücktitrirt (Indicator Lakmustinctur) erforderten 5.25 ccm ⁿ₁₀-Schwefelsäure.

II. 0.5377 g Sbst. entsprechen 11.75 ccm ⁿ₁₀-Schwefelsäure.

III. 0.2246 g Sbst.: 0.0338 g Na₂SO₄. — 1.0720 g Sbst. verbrauchten 23.4 ccm ⁿ₁₀-Schwefelsäure und lieferten 1.007 g bei 105° getrocknetes Benzoin (Schmp. 132—133°).

C₂₃H₂₃O₄Na:

Ber. C 75.34, H 5.16, Na 5.16, Benzoin 95.07.

Gef. » 75.10, » 5.16, » 4.95, 5.03, 4.88, 5.02, » 93.94.

Die Elementaranalyse wurde nach Mischen der Substanz mit Kaliumbichromat im Schiffchen mit vorgelegtem Kupferoxyd ausgeführt; die Substanz ist ausserordentlich schwer verbrennlich. Die Bestimmungen I—III wurden mit Präparaten verschiedener Darstellungen, bei welchen die Natriummengen innerhalb weiter Grenzen variiert waren, ausgeführt.

Farblose, weiche, filzige Nadeln, schwer löslich in kaltem, sowie siedendem Aethylalkohol, leichter in Methylalkohol, nicht in Aether. Wasser zerlegt in Benzoin und Natriumhydroxyd.

Verhalten des Natriumsalzes gegen Acetylchlorid.

5 g des Salzes werden mit 100 ccm absolutem Aether und 10 ccm Acetylchlorid 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die

Nadeln sind alsdann völlig zu einem weissen Pulver zerfallen. Man wäscht nunmehr mit Wasser und Sodalösung; durch wiederholte Behandlung mit kaltem Aether lässt sich der Rückstand in einen schwer löslichen Theil (A) und einen leicht löslichen (B) trennen. A (2.2 g) schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 133—135° und erweist sich als Benzoïn, B (ebenfalls 2.2 g) bildet nach mehrmaligem Krystallisiren aus wenig Alkohol farblose, schön ausgebildete Prismen und zeigt dann den Schmp. 82—83°, welcher sich auf Zumischen von reinem Acetyl-benzoïn nicht ändert.

Benzoïn wird unter gleichen Bedingungen von Acetylchlorid nicht angegriffen.

Bei der Darstellung von Acetyl-benzoïn aus Benzoïn und Acetylchlorid¹⁾ zeigte sich, dass die Reaction nicht glatt verläuft (Ausbeute etwa 60 pCt.), es entsteht unter anderem stets ein chlorhaltiges Nebenproduct.

Die Constitution des Acetylbenzoïns wurde durch Verseifung festgestellt:

3 g lieferten nach einstündigem Kochen mit verdünntem, methylalkoholischem Kali im Wasserstoffstrome 2.4 g bei 133—135° schmelzendes Benzoïn, während sich 2.5 g berechnen.

p-Nitrobenzoyl-benzoïn.

10 g Benzoïn werden mit 15 g *p*-Nitrobenzoylchlorid und 10 g Xylol 3 Stunden bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung unter Rückfluss gekocht. Man verdünnt mit Aether, wäscht mit Natronlauge und Wasser die Salzsäure und *p* Nitrobenzoësäure heraus, trocknet und destillirt auf dem Wasserbade den Aether ab. Aus der erkalten Xylollösung krystallisirt das *p*-Nitrobenzoyl-benzoïn (6 g) aus; aus der Mutterlauge gewinnt man durch Einengen und vorsichtigen Aetherzusatz noch etwa 2 g weniger reines Material. Der Rest bildet ein äusserst klebriges Oel, das langsam erstarrt.

Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man das *p*-Nitrobenzoyl-benzoïn in sehr schönen, bei 123° schmelzenden, gelblichen Prismen. Das gereinigte Präparat lässt sich sehr gut aus Alkohol umkrystallisiren, während das Rohproduct aus alkoholischer Lösung stets ölig herauskommt.

0.1506 g Sbst.: 0.3859 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.1203 g Sbst.: 4.2 ccm N (18°, 750 mm).

C₂₁H₁₅NO₃. Ber. C 69.81, H 4.16, N 3.88.
Gef. » 69.89, » 4.32, » 3.98.

¹⁾ N. Zinin. Ann. d. Chem. 104, 120 [1857].

Bei der Verseifung durch drei Minuten langes Kochen mit der berechneten Menge Natriummethylatlösung im Wasserstoffstrome entsteht daraus anstatt des zu erwartenden Benzoïns quantitativ Benzil. (Schmp. 95°; Mischprobe.) Die Oxydation erfolgt auf Kosten des anderen Spaltungsproductes, der *p*-Nitrobenzoësäure, welche zum grösseren Theil in hochschmelzende Substanzen theils neutraler, theils saurer Natur übergeht.