

ein so starkes Reduktionsmittel ist, daß es der Fettsäure Sauerstoff entzieht.

Deshalb wurde zunächst nach Propionaldehyd gesucht, aber vergeblich; denn der dunkelrote Rückstand gab nach dem Abfiltrieren des Triäthylphosphinsulfids nur hochsiedende, zwischen 120—180° destillierende, schwefelhaltige Öle, aber keine Aldehydreaktionen. Es ist deshalb nur anzunehmen, daß sekundär noch kompliziertere Reaktionen stattfinden, die nicht weiter verfolgt wurden.

### 210. A. Hantzsch und W. H. Glover: Zur Kenntnis der Benzilreaktion.

(Eingegangen am 25. März 1907.)

Daß aus Benzil und alkoholischem Kali unter gewissen Bedingungen eine violette Lösung entsteht, ist von C. Liebermann und Homeyer<sup>1)</sup> schon längst gefunden worden; E. Bamberger sah diese Reaktion als charakteristisch für Orthodiketone an<sup>2)</sup>, wogegen R. Scholl<sup>3)</sup> gezeigt hat, daß unter den von Bamberger eingehaltenen Bedingungen diese Färbung mit ganz reinem Benzil überhaupt nicht, sondern nur bei Anwesenheit von etwas Benzoin eintritt, wohl aber nach der Vorschrift von Liebermann und Homeyer<sup>1)</sup> auch mit reinem Benzil nicht versagt. Scholl glaubt deshalb das Auftreten der Farbe im letzteren Falle durch die Annahme erklären zu können, daß unter gewissen Bedingungen aus Benzil durch Kaliumäthylat zuerst etwas Benzoin, und aus dem Benzil-Benzoin-Gemisch eine »chinhydronartige« Verbindung, die violette Salze erzeugt, gebildet werde. Jedenfalls war aber über die Natur dieses violetten Kaliumsalzes aus Benzil noch nichts Näheres bekannt. Die nochmalige Untersuchung der Benzilreaktion hat folgendes ergeben:

Auch die Annahme von Scholl kann deshalb nicht zutreffend sein, weil zwar die Mischung (Benzil + Benzoin) mit Kali dieselbe Färbung gibt, wie Benzil, aber die Mischung (Dichlorbenzil + Dichlorbenzoin) unter gleichen Bedingungen ein Produkt von anderer Farbe erzeugt, als Dichlorbenzil allein. Deshalb wird auch das Produkt aus Benzil + Benzoin, trotzdem es dieselbe Farbe wie das aus Benzil allein gebildete Produkt besitzt, doch von diesem verschieden sein.

*p*-Dichlorbenzoin aus *p*-Chlorbenzaldehyd und Cyankalium in farblosen Nadeln vom Schmp. 88° erhalten (ber. Cl = 25.3 %; gef.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **12**, 1975 [1879].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **18**, 865 [1885].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **32**, 1809 [1899].

Cl 25.16 %), lieferte durch Kochen mit Salpetersäure *p*-Dichlorbenzil in gelben Nadeln. (Ber. Cl 25.4 %; gef. Cl 25.3 %). Die Farb-reaktionen der hier in Betracht kommenden Körper gibt die folgende Tabelle wieder, in der das wesentlich verschiedene Verhalten von Dichlorbenzil allein im Vergleich mit einem Gemisch von Dichlorbenzil + Dichlorbenzoin durch Sperrschrift hervorgehoben ist.

Alkoholische Lösung	Zusatz einiger Tropfen von wäßriger Kalilauge	
	In der Kälte	Beim Kochen
Benzil	Keine Farbe	Purpurrote Farbe
<i>p</i> -Dichlorbenzil	Keine Farbe	Purpurrote Farbe
Benzoin	Purpurrote Farbe	Farbe wird intensiver
<i>p</i> -Dichlorbenzoin	Grünblaue Farbe	Farbe wird allmählich blau
Benzil + Benzoin	Purpurne Farbe	Purpurne Farbe
Dichlorbenzil + Dichlorbenzoin	Tiefblaue Farbe	Tiefblaue Farbe
Dichlorbenzoin + Benzil	Tiefblaue Farbe	Tiefblaue Farbe

Ein weiterer Hinweis darauf, daß die Farbe in beiden Fällen nicht von derselben Substanz herrühren kann, liegt darin, daß die farbige Substanz, die durch Zufügen von etwas Kalilauge zur alkoholischen Lösung des Benzil-Benzoin-Gemisches entsteht, beim Schütteln an der Luft verschwindet, nicht dagegen die beim Kochen von Benzil mit alkoholischem Kali auftretende Farbe.

Das blauviolette Kaliumsalz und seine Muttersubstanz, welche der Benzilreaktion zugrunde liegen, haben bisher nicht isoliert werden können. Die folgenden Beobachtungen führten endlich auf den richtigen Weg.

Der violette Farbstoff aus Benzil entsteht besonders leicht durch Anwendung einer konzentrierten, alkoholischen Lösung von Kaliumäthylat an Stelle von Kali. Er bleibt jedoch alsdann in Lösung und läßt sich selbst durch Äther nicht ausfällen. Wurde nunmehr Benzil mit einer konzentrierten, ätherischen Lösung von Kaliumäthylat<sup>1)</sup> behandelt, so tritt mit der Farbe gleichzeitig auch eine Fällung von benzilsaurem Kalium auf; aus dem blauen Filtrat erhielt man beim Verdunsten im Vakuum eine indigoblaue Masse, die an der Luft schnell farblos wurde, aber durch sofortigen Wasserzusatz nach dem Filtrieren eine klare, tiefrote Lösung gab. Durch Kohlen-säure wurde sie unter Trübung entfärbt; durch Extraktion mit Äther entstand eine gelbe Lösung und beim Abdunsten ein braunes Harz,

<sup>1)</sup> A. Hantzsch und M. Lehmann, diese Berichte **34**, 2512 [1901].

das durch Kalilauge sofort wieder eine intensiv blauviolette Lösung erzeugte. Die auf diese Weise erhaltene Menge war jedoch überaus gering. Trotzdem konnte konstatiert werden, daß das von Beckmann und Paul durch Einwirkung von Natrium auf ätherische Benzillösung erhaltene blaue Natriumsalz nicht mit der obigen Verbindung zusammenhängt, bezw. nicht ein Salz derselben ist, da das Salz von Beckmann und Paul durch Wasser in Benzil und Benzoin zerfällt, während die obige Verbindung nicht in diese Komponenten gespalten wird. So sind auch alle Versuche, diese Verbindung aus Benzil und Benzoin darzustellen, ohne Erfolg geblieben.

Die Muttersubstanz der Benzilreaktion konnte endlich nach folgendem komplizierten Verfahren, allerdings nur in minimaler Menge (0.3 g aus 25 g Benzil), isoliert werden. 2 g fein verteiltes Benzil werden in eine Flasche, die mit dreifach durchbohrtem Kork versehen ist, eingetragen. Durch die erste Bohrung geht ein Trichter mit dünnem Halse bis zum Boden der Flasche; durch die beiden anderen gehen rechtwinklig gebogene Röhren. Das Benzil wird mit etwas Alkohol zu einem Brei angerührt, die Luft in der Flasche durch Wasserstoff verdrängt und nun mittels des Trichters eine konzentrierte Lösung von 0.8 g Kalium in 4 g Alkohol und hierauf, zur Mäßigung der heftigen Reaktion, Benzol hinzugefügt. Ohne dem erhitzt sich das Gemisch so stark, daß man fast nur Benzilsäure erhält. Nach dem Eintragen des Benzols erwärmt man das Gemisch in heißem Wasser bis auf etwa 70—80°; sofort tritt die violette Färbung ein, welche schnell intensiver wird. Man läßt die Reaktion fortschreiten, bis sich benzilsaures Kalium abscheidet; dann wird schnell abgekühlt und der Flascheninhalt in einem Scheidetrichter mit Wasser ausgeschüttelt, wodurch das farbige Salz als eine intensiv dunkelrote Lösung ausgezogen wird. Zur besseren Abtrennung der Benzolschicht fügt man etwas Petroläther hinzu und sättigt dann die abgezogene wäßrige Lösung mit Kohlensäure. Die rote Lösung wird hierdurch entfärbt und scheidet gleichzeitig die freie »Säure« als farblose zähe Masse, aber nur in sehr kleiner Menge ab.

Man vereinigt die aus 5—10 Operationen erhaltenen Mengen, befreit sie von etwa mitausgefallenem Benzil durch wiederholtes Auflösen in wenig Benzol und reinigt durch fraktionierte Fällung mit Petroläther so lange, bis man den Körper als gelbes Pulver vom Schmp. 65—67° erhält. Alle Versuche, ihn krystallisiert und von schärferem Schmelzpunkt zu erhalten, waren erfolglos, wenn auch vielleicht nur deshalb, weil zu geringe Mengen vorhanden waren. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung führten zu der Formel  $C_{28}H_{20}O_4$ .

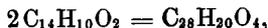
$C_{28}H_{20}O_4$ . Ber. C 80.00, H 4.76.

Gef. » 80.05, » 5.00.

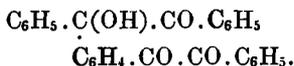
## Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol.

$C_6H_6$	Substanz	Schmp.-Erniedrig.	Mol.-Gew.	Ber. f. $C_{20}H_{20}O_4$
10.7 g	0.1800	0,193°	428	420
10.7 g	0.3000	0.342°	403	420

Obgleich natürlich die Zahl der Wasserstoffatome nicht ganz sicher feststeht, erscheint der Körper danach doch als dimolekulares Benzil



und ist somit vielleicht das dem Aldol des Diacetyls<sup>1)</sup> analoge Aldol des Benzoins, also Benzilaldol:



Freilich müßte alsdann bei seiner Bildung ein Wasserstoffatom vom Benzolring losgelöst werden, gegen welche Annahme doch gewisse Bedenken erhoben werden könnten. Jedenfalls ist aber dieser Körper die Muttersubstanz der blauvioletten Salze, welche bei der Benzilreaktion auftreten.

Benzilaldol ist in Wasser nicht, in Petroläther wenig, aber in allen übrigen Lösungsmitteln äußerst leicht löslich. Löst man eine Spur in Alkohol auf und fügt etwas Alkali hinzu, so erhält man eine violette Lösung, deren Farbe an die der Violuratlösungen erinnert; konzentriertere Lösungen zeigen einen eigentümlichen Pleochroismus; sie erscheinen im auffallenden Licht intensiv blau, im durchscheinenden tiefgranatrot. Isolierbar war jedoch kein Alkalisalz, sondern nur ein saures Bariumsalz, das in der alkoholischen Lösung des Benzilaldols durch Barytwasser zuerst violett gelöst, aber durch nachheriges Verdünnen mit Wasser indigblau gefällt wird. Abgesaugt und getrocknet, erwies es sich als ein sehr saures, und wohl auch kaum reines Salz (mit nur 6.8 % Ba), das beim Ansäuern Benzilaldol regenerierte.

Daß das farblose Benzilaldol blauviolette Salze bildet, ist an sich nicht auffallend, da zahlreiche farblose oder schwach farbige Oxy-Polyketone, z. B. Oxalyldibenzylketon, und Amalinsäure, sowie Oxychinone, z. B. Oxythymochinon, auch blaue Alkalisalze erzeugen, wobei es natürlich nicht ausgeschlossen, sondern sogar wahrscheinlich ist, daß alle diese blauvioletten Salze durch intramolekulare Umlagerung entstehen, daß die betreffenden farblosen Oxyketone also Pseudo-säuren sind.

Ob Benzilaldol mit alkoholischem Kali Benzilsäure liefert, konnte nicht sicher festgestellt werden; keinesfalls geht die Umlage-

<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte **28**, 1845 [1895].

rung glatt vor sich, da höchstens Spuren von Benzilsäure, die auf Verunreinigung zurückgeführt werden könnten, beobachtet wurden.

Somit ist das Benzilaldol nicht das Zwischenprodukt der Umwandlung des Benzils in Benzilsäure; auch würde sein Übergang in Benzilsäure durch Spaltung der obigen Aldol-Formel nur in einer Art formuliert werden können, die zu Widersprüchen mit den Resultaten von Montagne<sup>1)</sup> führen würde, worauf jedoch nicht weiter eingegangen werden soll.

## 211. A. Hantzsch: Über farblose, gelbe und rote Salze aus Nitroketonen.

(Eingegangen am 25. März 1907.)

Salzbildende Nitroketone mit der Gruppe  $\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)$  stehen zu den Nitrophenolen in naher Beziehung; denn durch Enolisierung der Nitroketone würde man die Gruppe  $\text{C}(\text{OH})\text{:C}(\text{NO}_2)$  erhalten, die auch in den Orthonitrophenolen vorhanden ist. Somit müßten die Salze aus Nitroketonen den Salzen aus Nitrophenolen vielfach analog sein. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Manche dieser farblosen Wasserstoffverbindungen bilden nämlich genau wie die Nitrophenole, gelbe und rote Salze. Hierzu kommt aber noch die Existenz völlig farbloser Salze, die als Ersatz für die unbekanntes farblosen Nitrophenol-salze besonders wichtig sind, und deren Farblosigkeit direkt beweist, daß Metalle oder Gruppen  $\text{OMe}$ , im Gegensatz zu der von Hrn. H. Kauffmann noch immer vertretenen Auffassung, gar keine Auxochrome sind.

Untersucht wurden zunächst die Salze ringförmiger Nitroketone, nämlich aus Phenylmethylnitropyrazol, Nitrobarbitursäure und Dimethylnitrobarbitursäure, sodann im Anschluß daran auch die weniger bemerkenswerten Salze aus Nitromalonester und Nitromalonamid, welche zu den farblosen Salzen der Nitrofettsäureester überleiten. Alle Salze mit »farblosen« Metallatomen oder Metallionen aus Nitroketonen scheiden sich nach ihrer Körperfarbe in folgende Gruppen:

1. Farblose oder *leuko*-Salze.
2. Farbige oder *chromo*-Salze.
  - a) Gelbe Salze.
  - b) Rote Salze.

Gegenteilige Angaben, wonach z. B. die Salze der Dimethylnitrobarbitursäure von sehr verschiedener Farbe sein sollen, wurden als irrig nachgewiesen.

<sup>1)</sup> Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 21, 19.