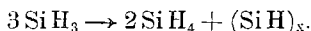


Ähnlich läßt sich unser Versuch deuten:

- I. $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 4\text{Na} = \text{SiH}_2\text{Na}_2 + 2\text{NaCl}$,
- II. $\text{SiH}_2\text{Na}_2 + \text{Quecksilber} \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{Na-Amalgam}$,
- III. $3\text{SiH}_2 \rightarrow \text{SiH}_4 + 2(\text{SiH})_x$.

Wie leicht den Natriumalkylen entsprechende Si-Verbindungen entstehen müssen, zeigt die Reaktion des Si_2H_6 mit Na¹⁾; sie kann nur mit der Substitution von H durch Na beginnen.

Bei der von uns früher untersuchten Reaktion zwischen SiH_2Cl und Na wäre Reaktion III zu formulieren:



Ganz so einfach spielen sich die Dinge in Wirklichkeit nicht ab: es treten Nebenreaktionen auf; die ungesättigten polymeren Si-Hydrate, welche sich bilden, entsprechen nur im Grenzfalle der Formel $(\text{SiH})_x$ und sind manchmal etwas wasserstoff-reicher. Im ganzen stimmen aber die Beobachtungen zu den obigen Gleichungen, z. B. darin, daß bei der Einwirkung von Na auf SiH_2Cl ungefähr $\frac{2}{3}$ des angewandten Si, beim SiH_2Cl_2 ungefähr $\frac{1}{3}$ in SiH_4 übergeht.

36. G. Scheuing: Über die Benzilsäure-Umlagerung (I.).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1922.)

Da über den Verlauf der Umwandlung von Benzil in Benzilsäure wenig Experimentalarbeiten vorliegen²⁾, habe ich es unternommen, diese Reaktion zu studieren. Meine Untersuchung ging von der Annahme aus, daß der blauviolette Farbstoff, der bei der Darstellung von Benzilsäure mit äthylalkoholischem Kali auftritt, ein Zwischenprodukt der Umwandlung darstelle. Das hat sich als ein Irrtum erwiesen. Dafür hat die Arbeit aber in anderer Hinsicht Erfolg gehabt.

Alle Versuche³⁾, die Benzilsäure-Umlagerung zu formulieren, nehmen als erste Stufe derselben die Aufrichtung einer oder beider Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff durch

¹⁾ l. c., S. 527.

²⁾ Montagne, R. 21, 6 [1902]; Lachman, Am. Soc. 44, 330 [1922].

³⁾ Erlenmeyer jun., A. 316, 83 [1901]; Tiffeneau, Rev. gén. 1907, 585; Schröter, B. 42, 2344 [1909]; Nicolet und Pelc, Am. Soc. 43, 935 [1921]; Michael, Am. Soc. 42, 812 [1920]; Hoogewerff und van Dorp, R. 9, 225 [1890]; Lachman, l. c.

Addition von Wasser oder Kaliumhydroxyd an. Doch ist es bisher nicht gelungen, ein solches Additionsprodukt zu fassen oder nachzuweisen. Aus folgenden Versuchen ergibt sich die Fähigkeit des Benzils, Ätzkali anzulagern. Verreibt man ein inniges Gemenge von Benzil und trockenem Kaliumhydroxyd mit wenig Pyridin oder Benzol, so erhält man einen ganz dünnen Brei, der aber schnell dickflüssig wird und in 2—3 Min. zu einem harten hellgelben Kuchen erstarrt. Durch Zugabe von Eiswasser erhält man daraus das Benzil wieder unverändert zurück. Versucht man dagegen, dasselbe mit Pyridin oder Benzol aus dem zerkleinerten Kuchen herauszulösen, so gelingt das nur mit einem kleinen Teil ($\frac{1}{5}$), obwohl auch jetzt noch Wasser das Benzil wieder frei macht, bis auf einen kleinen Rest, der unterdessen schon in Benzilsäure übergegangen ist. Das Benzil ist also mit dem Ätzkali eine in Pyridin und Benzol unlösliche Verbindung eingegangen, die aber durch Wasser wieder in die Komponenten zerlegbar ist. Beim Stehen geht das Gemenge des Anlagerungsprodukts mit dem überschüssigen Ätzkali langsam in benzilsaures Kalium über, fast augenblicklich, wenn man es im Wasserbad erwärmt.

Diese Versuche beweisen, daß Benzil imstande ist, Kaliumhydroxyd zu addieren, und daß aus einem solchen Anlagerungsprodukt benzilsaures Kalium entsteht. Ob aber 1 oder 2 Mol. Kali angelagert werden, geht daraus nicht hervor. Diese Frage wird durch einen andern Versuch beantwortet. Gibt man zu einer Lösung von Benzil in Äther bei niedriger Temperatur 1 Mol. konz. alkoholisches Kali, so wird das Kaliumhydroxyd durch den Äther in ganz fein verteilter Form ausgefällt¹⁾ und vermag so mit dem Benzil zu reagieren. Beim Umschütteln verschwindet das Ätzkali wieder, und dann scheidet sich das Additionsprodukt von Benzil an Ätzkali in kleinen, undeutlichen, schwach gelblichen Krystallen aus. Es enthält auf 1 Mol. Benzil 1 Mol. Kaliumhydroxyd. Zwar liegt noch keine Analyse des Körpers vor, aber dieses Verhältnis ergibt sich einwandfrei aus der Bestimmung der beiden Bestandteile. Ein Additionsprodukt von Alkoholat an Benzil kommt nicht in Frage; denn es gelingt unter ganz analogen Bedingungen auch diese Additionsprodukte darzustellen und zu zeigen, daß sie sich in einer wesentlichen Eigenschaft unterscheiden. Durch Wasser und Alkohol wird Benzil-Kaliumhydroxyd²⁾ wieder in seine

1) vielleicht $\text{KOH} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, vergl. Engel, C. r. 103, 156 [1886].

2) vergl. Michael, l. c.

Komponenten zerlegt. Ebenso zerfällt es schon durch trockne Kohlensäure in Benzil und Bicarbonat. Damit ist gezeigt, daß Benzil 1 Mol. Ätzkali addiert, und aus der Tatsache, daß sich dieses Anlagerungsprodukt langsam schon bei 0°, in einigen Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, fast augenblicklich bei 80° in benzilsaures Kalium umlagert, geht hervor, daß Benzil-Monokaliumhydroxyd ein Zwischenprodukt der Umwandlung von Benzil in Benzilsäure darstellt. Ob nun bei der eigentlichen Umlagerung noch definierte Zwischenprodukte auftreten, was einigermaßen unwahrscheinlich geworden, und wie der Mechanismus derselben ist, d. h. welche Gruppen wandern, hoffe ich noch entscheiden zu können.

Der violette Farbstoff¹⁾, der bei der Darstellung von Benzilsäure mit äthylalkoholischem Kali auftritt, ist kein Zwischenprodukt der Umlagerung. Zwar ist es bisher nicht gelungen, seine Natur aufzuklären, wenigstens was den gewöhnlich erst in der Wärme entstehenden, nicht luftempfindlichen Farbstoff betrifft; aber es läßt sich zeigen, daß die Umwandlung auch ohne Farb-reaktion erfolgt. So geht sowohl das in der Reibschale erhaltene Benzil-Kaliumhydroxyd wie das reine in benzilsaures Kalium über, ohne daß mehr als spurenweise Blaufärbung zu beobachten ist, und weiter läßt sich Benzil durch konz. methylalkoholisches Kali in 2—3 Min. in Benzilsäure verwandeln — ohne eine Spur von Violett- färbung.

In gleicher Weise wie Ätzkali addiert Benzil Alkoholate. Gibt man z. B. zu einer ätherischen Benzil-Lösung 1 Mol. Kaliummethylat, in Äther und möglichst wenig Methylalkohol gelöst, so färbt sich die Benzil-Lösung etwas dunkler gelb, und bald scheidet sich das Additionsprodukt in schönen, kleinen, fast farblosen Krystallen ab. Wendet man mehr Alkoholat an, so bleibt der Überschuß gelöst, und das sich in nur wenig verminderter Menge ausscheidende Produkt besteht wie vorher aus je 1 Mol. Benzil und Kaliummethylat. Außerdem enthält Benzil-Kaliummethylat, wie die Analyse zeigt, 1 Mol. Krystall-Methylalkohol. Durch Wasser, Alkohol und Kohlensäure wird es wie die Kaliumhydroxyd-Verbindung zerlegt, dagegen unterscheidet es sich von dieser dadurch, daß es sich nicht ebenso glatt umlagert. Läßt man Benzil-Kaliummethylat 2 Tage unter Äther bei gewöhnlicher

¹⁾ Bamberger, B. 18, 865 [1885]; Scholl, B. 32, 1809 [1899]; Hantzsch, B. 40, 1519 [1907]; vergl. auch B. 54, 1267 [1921]: Michael, l. c.

Temperatur stehen, so lagern sich nur 15% um. Dabei entsteht aber nicht, wie man bei glatter Umlagerung erwarten sollte, Diphenyl-methoxy-essigsäure oder Benzilsäure-methylester, sondern Benzilsäure selbst, so daß man annehmen muß, daß diese das Endprodukt einer komplizierteren Reaktion ist. Auch in der Hitze findet keine Umlagerung statt, dafür tritt dann die Reduktionswirkung des Kaliummethylats in Erscheinung. Erhitzt man das Additionsprodukt, in Benzol suspendiert, unter Luftausschluß, so färbt sich das Benzol tiefviolett. Diese Färbung ist luftempfindlich und beruht auf der Bildung von Benzil-Kalium¹⁾. An Produkten aber, die durch Phenylwanderung entstehen, ließ sich außer einer kleinen Menge Benzilsäure (6%) nichts auffinden, sondern das eingesetzte Benzil wurde größtenteils als solches zurückerhalten, der Rest als Benzoin.

Während die Natriumäthylat-Verbindung des Benzils dem Kaliummethylat-Additionsprodukt gleicht, kann die Kaliumäthylat-Verbindung²⁾ nur bei niedriger Temperatur beobachtet werden. Sie wird schon bei 0° in noch nicht aufgeklärter Weise weiterverwandelt.

Beschreibung der Versuche.

Benzil und festes Kaliumhydroxyd.

Verreibt man 5.25 g Benzil ($\frac{1}{10}$ g-Mol) mit 11 g gepulvertem, trockenem Ätzkali in einer Reibschale ganz fein und gibt dann 5 ccm trocknes Pyridin dazu, so löst sich das Benzil sofort mit dunkelgelber Farbe und man erhält einen dünnen Brei. Dieser wird aber in 1—2 Min. erst dickflüssig, dann fest und hart. (Ohne Lösungsmittel bleibt das Benzil mit dem Ätzkali unter den gleichen Umständen innerhalb zweier Tage unverändert.) Diese Stufe ist nur bei niedriger Außentemperatur (10—12°) zu beobachten. Bei etwas höherer geht die Reaktion unter beträchtlicher Wärmeentwicklung gleich weiter zu benzilsaurem Kalium. Manchmal färben sich einige Stellen in dem Kuchen spurenweise blau an. Die Ursache ließ sich noch nicht feststellen. Fügt man 5 Min., nachdem der Brei fest geworden, 50 ccm eiskaltes Wasser zu dem mit dem Messer zerkleinerten, hellgelben Kuchen, verreibt mit dem Pistill und äthert dann aus, so erhält man 4.9 g Benzil (93%) unverändert zurück. In der wäßrigen Lösung findet man 0.3 g Benzilsäure (5%).

¹⁾ Schlenk, B. 46, 2850 [1913].

²⁾ Hantzsch, l. c.

Versucht man dagegen das Benzil mit Pyridin aus dem Kuchen herauszulösen, so gelingt das nur mit einem kleinen Teil. Man verreibt den Kuchen mit 50 ccm trockenem Pyridin 5 Min. zu einem ganz dünnen Brei und läßt diesen noch 5 Min. im Exsiccator stehen. Dann wird durch ein Faltenfilter filtriert. Wenn sich 20 ccm Filtrat angesammelt haben, wird abgebrochen und der Rückstand mitsamt dem Rest des Pyridins mit Wasser versetzt. In den 20 ccm Filtrat findet man 0.35 g Benzil. In Lösung gegangen sind also insgesamt nur 0.98 g (18%), während sonst 10 ccm Pyridin vollständig genügen, um die angewandte Benzilmenge zu lösen. Aus dem Rückstand und dem Rest des Pyridins kann man durch Versetzen mit Wasser und Ausäthern 3.95 g Benzil isolieren. Davon sind 0.63 g noch in dem Pyridin enthalten gewesen, während 3.3 g (63%) von dem Ätzkali gebunden worden sind. Den noch fehlenden Rest des angewandten Benzils findet man in dem Wasser als Benzilsäure (1.0 g gleich 18%). Beim Stehen im Exsiccator wird der hellgelbe Kuchen unter schwacher Selbsterwärmung farblos und vollständig löslich in Wasser, indem sich das Additionsprodukt umlagert in benzilsaures Kalium. Fast momentan erfolgt die Umwandlung in kochendem Wasser. Dabei ist keinerlei Farbreaktion zu beobachten. Etwas angefärbte Teile behalten ihre Färbung auch bei der Umlagerung. Sie verschwindet erst beim Lösen in Wasser.

Ohne wesentliche Änderung läßt sich das Pyridin durch ein gleiches Volumen Benzol ersetzen.

Die Isolierung des Anlagerungsprodukts.

Gibt man zu einer auf -20° abgekühlten Lösung von 5.25 g Benzil in 150 ccm trockenem Äther unter gutem Umschütteln schnell 5.4 ccm absol. äthylalkoholisches Kali (1 Mol., auf das eine Mol. Kaliumhydroxyd treffen ungefähr 3.5 Mol. Alkohol), so fällt sofort das Kaliumhydroxyd aus. Die Trübung verschwindet aber beim Umschütteln wieder für einen Augenblick, und dann scheidet sich Benzil-Kaliumhydroxyd als schwach gelbliches, kristallines Pulver aus. Nach halbstündigem Stehen in Kältemischung wird die Mutterlauge abgesaugt, ohne die Kühlung aufzuheben, und zweimal mit je 100 ccm kaltem Äther gewaschen. Der zweite Waschäther läuft farblos ab. In die Mutterlauge und den Waschäther wird trockne Kohlensäure eingeleitet und der dadurch ausgeschiedene weiße Niederschlag durch Zusatz von Wasser gelöst. Dann werden die beiden Schichten getrennt. Die wäßrige Lösung verbraucht 7 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure, bis sie gegen Methylorange sauer reagiert, enthält also 28% des angewandten Alkalis. Äther holt aus ihr nach weiterer Zugabe von Salzsäure nichts heraus. In der ätherischen Schicht findet man 1.6 g Benzil (30%).

Der Rückstand wird mit 100 ccm kaltem, trockenem Äther versetzt und in die Suspension $\frac{1}{2}$ Stde. lang unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung trocknes Kohlendioxyd eingeleitet. Dann schüt-

telt man mit Wasser aus und trennt die beiden Schichten ab. Die wäßrige Schicht verbraucht 18 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure (72 %) bis zum Umschlag von Methylorange. Nach weiterem Ansäuern gehen nur Spuren von Benzilsäure in Äther. Die gelbe Ätherschicht liefert abgedampft 3.6 g Benzil (69 %). Das Anlagerungsprodukt enthält also Benzil und Alkali im Verhältnis 1:1 (Alkaliüberschuß 4 %). Läßt man dagegen das wie vorher dargestellte Benzil-Kaliumhydroxyd, mit trockenem Äther übergossen, einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so lagert es sich um in benzilsaures Kalium. Nach 6 Stdn. wird mit Wasser versetzt und abgeschieden. Der schon beim Stehen schwach gelblich gewordene Äther enthält 0.25 g Benzil (7 % auf Rückstand berechnet). Die wäßrige Schicht verbraucht 2 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure, bis sie gegen Phenol-phthalein sauer reagiert (11 %) und liefert, mit mehr Salzsäure versetzt und ausgeäthert, 3.7 g Benzilsäure (93 %) vom Schmp. 150° (aus Benzol). Die Umlagerung erfolgt nicht erst durch den Wasserzusatz, denn vorheriges Einleiten von Kohlensäure ändert nichts am Resultat. Daß ein kleiner Teil des Benzils und des Alkalis unverändert bleibt, erklärt sich wohl durch geringfügige Dissoziation des Additionsprodukts; denn das Benzil findet man im Äther und das Ätzkali beim Niederschlag, wenn man vor der Zugabe des Wassers filtriert. Bringt man das Benzil-Kaliumhydroxyd, mit 60 ccm trockenem Benzol übergossen, aufs kochende Wasserbad, so schlägt schon 2—3 Min., nachdem das Benzol angefangen zu sieden, der zuerst gelbliche Ton der Suspension um in spurenweise blaugrau. Nach 5 Min. wird abgekühlt (der Stich des Niederschlags ins graue ist geblieben, die Benzol-Lösung ist aber schwach gelb) und mit Wasser ausgeschüttelt. Im Benzol finden sich 0.21 g Benzil (8.5 % auf Gesamtückstand berechnet). Die wäßrige Schicht verbraucht 1.8 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure, bis sie gegen Phenol-phthalein sauer reagiert (15 %) und enthält 2.45 g Benzilsäure (91 %).

Die Verwendung von absol. methylalkoholischem Kali zur Darstellung von Benzil-Kaliumhydroxyd bedingt keinen wesentlichen Unterschied gegenüber äthylalkoholischem Kali, doch liegen die Verhältnisse etwas ungünstiger für die Bildung des Anlagerungsprodukts. Verwendet man 5.25 g Benzil in 10 ccm Pyridin und 60 ccm Äther und gibt dazu 4.0 ccm methylalkoholisches Kali (1 Mol.), so findet man in der Mutterlauge 22% des angewandten Alkalis (5.5 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure) und 31% des Benzils (1.6 g). Der Rückstand, in Äther suspendiert und unter Kühlung durch Kohlensäure zersetzt, liefert 3.7 g Benzil (70%) und verbraucht 20.0 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure (80%). Er enthält also Benzil und Alkali im Verhältnis 1.111. Das Verhältnis ist weniger günstig als bei

dem mit äthylalkoholischem Kali hergestellten Additionsprodukt. Läßt man das Anlagerungsprodukt mit trockenem Äther übergossen 12 Stdn. stehen, so erhält man 3.7 g Benzilsäure (93% auf das Benzil des isolierten Anlagerungsprodukts berechnet). Außerdem findet man 0.25 g unverändertes Benzil (7%) und 3.7 ccm $\frac{1}{1}$ -n. freies Alkali (21%).

Darstellung von Benzil-Kaliummethylat.

Zu 10.5 g Benzil in 200 ccm trockenem Äther gibt man eine Lösung von 2 g Kalium (1 Mol.) in 15 ccm absol. Methylalkohol und 100 ccm absol. Äther. Die Benzil-Lösung färbt sich sofort etwas dunkler gelb und schnell scheidet sich das Anlagerungsprodukt von Methylat an Benzil in schönen, fast farblosen, kleinen Krystallen ab. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wird unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit filtriert und zweimal mit je 100 ccm trockenem Äther gewaschen. Mutterlauge und Waschäther enthalten 1.15 g Benzil (11%) und verbrauchen, mit Wasser ausgeschüttelt, 6 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure zur Neutralisation, entsprechend 12% des angewandten Alkalis.

Der Rückstand löst sich beim Schütteln mit Äther und Wasser. In dem Äther findet man 9.3 g Benzil (89%), und die wäßrige Schicht verbraucht 44 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure (88%). Benzil-Kaliummethylat enthält also Alkali und Benzil im Verhältnis 1:1.01. Ebenso wie durch Wasser wird das Anlagerungsprodukt durch trockne Kohlensäure zerlegt. Leitet man in die Suspension desselben $\frac{1}{2}$ Stde. Kohlendioxyd ein, so finden sich in dem Niederschlag nur mehr Spuren von Benzil. Das Verhalten gegenüber diesen Reagenzien entspricht also vollständig dem des Benzil-Kaliumhydroxyds, dagegen geht das Methylat-Additionsprodukt nicht ebenso glatt in ein Benzilsäure-Derivat über. Nach 2-tägigem Stehen unter trockenem Äther färbt sich das aus 5.25 g Benzil erhaltene Produkt am Grunde des Kölbchens ganz schwach schmutzig violett an, ist aber größtenteils unverändert. Der farblos gebliebene Äther wird auf Zusatz von Wasser gelb und enthält 4.2 g Benzil (80%). Der Schmelzpunkt des Rohprodukts liegt bei 93°, also kann keine wesentliche Beimengung vorhanden sein. Die wäßrige Schicht verbraucht 20 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure (80%), bis sie gegen Phenol-phthalein sauer reagiert. Durch stärkeres Ansäuern kann man aus ihr mit Äther 0.8 g Säure (14%) herausholen. Diese zeigt, einmal aus wenig Benzol umkrystallisiert, den Schmp. 150°, ist also reine Benzilsäure.

Kocht man das Additionsprodukt mit trockenem Benzol auf dem Wasserbade in Wasserstoff-Atmosphäre, so färbt sich das Benzol von unten her zuerst mißfarbig, beim längeren Erhitzen rein violett. Nach

15 Min. wird abgekühlt (die intensive Färbung bleibt bestehen) und trockne Kohlensäure eingeleitet. Dadurch wird die Lösung entfärbt und voluminöses äthylkohlen-saures Kalium abgeschieden. Dieses wird durch Zusatz von Wasser in Lösung gebracht und die beiden Schichten getrennt. Die wäßrige Lösung verbraucht 20.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure (82 $\frac{0}{10}$), bis sie gegen Methylorange sauer reagiert. Durch weiteren Zusatz von Säure und Ausäthern erhält man 0.35 g Benzilsäure, einmal aus Benzol umkrystallisiert, Schmp. 149 $^{\circ}$ (6 $\frac{0}{10}$). Die Benzol-Lösung liefert, auf dem Wasserbade ganz abgedampft, ein dickes gelbes Öl, das beim Erkalten größtenteils krystallisiert. Der gesamte Rückstand wird heiß in wenig Essigester gelöst. Beim Stehen krystallisieren dann 0.70 g Benzoin (13 $\frac{0}{10}$) aus (Schmp. 136 $^{\circ}$, Mischprobe ohne Depression). Die Mutterlauge wird auf dem Wasserbade abgedampft und hinterläßt nach Benzocäure-ester riechendes Benzil, das beim Abpressen mit Filtrierpapier an dieses ein wenig gelbes Öl abgibt. Der Schmelzpunkt des Rohprodukts (3.2 g = 61 $\frac{0}{10}$) liegt bei 90 $^{\circ}$. Aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 96 $^{\circ}$.

Die Zusammensetzung des Additionsproduktes entspricht $C_{14}H_{10}O_2 + CH_3 \cdot OK + CH_4O$; denn, $\frac{1}{2}$ Stde. im hochevakuierten Exsiccator getrocknet und durch Schütteln mit Wasser und Äther zerlegt, verbrauchen

0.9306 g Sbst.: 29.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

$C_{16}H_{17}O_4K$. Ber. K 12.52. Gef. K 12.24.

Benzil-Natriumäthylat.

0.75 g Natrium werden in 12 ccm absol. Alkohol und 50 ccm trockenem Xylol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich ein kleiner Teil des Äthylats in feinen Nadeln wieder aus. Gibt man 5.25 g Benzil in 40 ccm Xylol zu, so verschwindet das Äthylat, die Lösung wird etwas dunkler gelb und bald ein wenig schmutzig violett (diese Färbung ist luftempfindlich). Dann scheidet sich das undeutlich krystallinische, schwach gelbe Additionsprodukt ab. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wird filtriert und mit trockenem Äther ausgewaschen. Durch Schütteln mit Wasser und Äther wird der Niederschlag gelöst. In der wäßrigen Schicht sind 21.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Alkali (86 $\frac{0}{10}$) enthalten, und im Äther findet man 4.5 g Benzil (85 $\frac{0}{10}$). Benzil-Natriumäthylat wird also wie die vorher beschriebenen Anlagerungsprodukte durch Wasser wieder in die Komponenten zerlegt. Auch durch Kohlensäure wird es wie die andern zersetzt. Im Gegensatz zu dem Methylat-Additionsprodukt enthält es aber keinen Krystall-Alkohol. $\frac{1}{2}$ Stde. im hochevakuierten Exsiccator getrocknet und durch Schütteln mit Wasser und Äther zerlegt, verbrauchen

0.3780 g Sbst.: 13.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

$C_{16}H_{15}O_3Na$. Ber. Na 8.27. Gef. Na 7.91.