

lich gering sind, kommen für die Anreicherung des Magnesiums nunmehr auch Verfahren in Betracht, die bisher wegen des Aufwandes an Zeit und teuren Reagenzien und der umständlichen Arbeitsweise kaum Aussicht auf allgemeine technische Anwendung haben konnten, wie z. B. die Ausfällung des hydratisierten Aluminiumchlorids durch Chlorwasserstoff und Äther. Es soll untersucht werden, wie weit sich auf solchen Wegen durch colorimetrische Bestimmung, Zentrifugieren des Niederschlages oder ähnliche Verfahren eine rasche, quantitative Bestimmung kleinster Magnesium-Mengen durchführen läßt.

278. A. Schönberg: Die Benzilsäure-Umlagerung. (Entgegnung auf eine Mitteilung des Hrn. Arthur Lachman.)

(Eingegangen am 3. Juni 1924.)

Kürzlich hat A. Lachman¹⁾ eine von K. T. Keller und mir verfaßte Mitteilung²⁾: „Benzilsäure-Umlagerung in der Kälte usw.“ einer z. T. abfälligen Kritik unterzogen, welche nicht unwidersprochen bleiben soll.

I. Wir haben l. c. darauf hingewiesen, daß, wenn man zur Darstellung der Benzilsäure Benzil der Kalischmelze unterwirft oder es mit alkoholischem Kali kocht, man unter scheinbar gleichen Versuchsbedingungen wechselnde Mengen Benzoesäure erhält, und daß bei der Bildung von Benzoesäure unter diesen Bedingungen die mehr oder weniger große Zufuhr von Luft-Sauerstoff³⁾ eine Rolle spielt, und haben dies durch die Gleichung: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O + O = 2 C_6H_5 \cdot COOH$ zum Ausdruck gebracht. Die Mehrausbeute an Benzoesäure bei reichlicher Luft-Sauerstoff-Zufuhr (z. B. bei kräftigem Rühren der Schmelze) ist wohl so zu erklären, daß Benzil unter Einwirkung von Alkali z. T. verseift wird unter Bildung von benzoesaurem Alkali und Benzaldehyd, welcher bei Gegenwart von reichlichen Mengen Luft-Sauerstoff zu benzoesaurem Alkali oxydiert wird, während der Aldehyd sonst u. a. Umlagerungen erleidet, die nur z. T. zur Bildung von Benzoesäure führen.

Es war von uns nicht behauptet worden, daß nur bei Anwesenheit von Luft Benzoesäure aus Benzil bei der Alkalischmelze oder beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht, da ja Benzoesäure, wie längst bekannt, auch ein Produkt der Hydrolyse des Benzils ist. Die Einwirkung von Luft-Sauerstoff bei der Benzilsäure-Umlagerung unter den oben angegebenen Bedingungen hat Lachman experimentell nicht untersucht; die Bildung von Benzaldehyd wird zugegeben, aber geleugnet, daß der Luft-Sauerstoff bei der Bildung der Benzoesäure eine Rolle spielt (S. 782).

Unerfindlich, warum der Luft-Sauerstoff bei der Temperatur der Kalischmelze oder der siedenden alkoholischen Kalilauge Benzaldehyd nicht zu Benzoesäure oxydieren sollte. (Diese Oxydation wird von Lachman an einer anderen Stelle seiner Arbeit, S. 780 oben, zugegeben.)

¹⁾ Am. Soc. 46, 779 [1924]. ²⁾ B. 56, 1638 [1923].

³⁾ Auf den Einfluß des Luft-Sauerstoffes bei der Alkalischmelze haben kürzlich auch E. Heuser und Arne Winsvold hingewiesen: die Abbauprodukte des Lignins sind verschieden, je nachdem man Lignin in Luft- oder in einer Stickstoff-Atmosphäre der Kalischmelze unterwirft. (B. 56, 902 [1923]).

2. Es wurde von uns ein sehr einfaches Verfahren⁴⁾ zur Darstellung der Benzilsäure angegeben, dadurch gekennzeichnet, daß die Benzilsäure-Umlagerung in der Kälte und unter Luftabschluß — man arbeitet im geschlossenen Gefäß — vorgenommen wird. Benzil wird in Äther gelöst, mit Alkali in Alkohol versetzt, das Reaktionsgefäß verschlossen und sein Inhalt nach häufigem Umschütteln aufgearbeitet.

Zwar erhält Lachman nicht so vorzügliche Ausbeuten wie wir, bestätigt jedoch, daß nach unserem Verfahren Benzilsäure von recht hohem Reinheitsgrad sich schnell in der Kälte bildet.

Lachman glaubt, daß der Luftabschluß unter diesen Versuchsbedingungen von uns vorgeschrieben sei, um eine oxydative Wirkung des Luft-Sauerstoffs zu vermeiden und bestreitet diesen Einfluß. Zu dieser Annahme gibt ihm unsere Mitteilung keine Berechtigung. Der Einfluß von Luft-Sauerstoff wurde von uns ausdrücklich beschränkt auf Prozesse, die in der Hitze sich vollziehen. — Dadurch, daß die Umlagerung in geschlossenem Gefäß stattfindet, verhindert man, daß durch Einfluß von Luft-Kohlensäure sich schädliches Carbonat bildet (man spart an Alkali, was bei einer technischen Durchführung der Benzilsäure-Darstellung wichtig ist); andererseits wird ein Verdunsten von Äther und ein Auskrystallisieren von Benzil verhindert.

Aus unseren Versuchen ergibt sich die Bedeutung der Anwesenheit von Äther bei der Benzilsäure-Umlagerung. Hierzu hat Lachman ein reiches, unsere Angaben bestätigendes Versuchsmaterial geliefert⁵⁾. Wir sind in unserer Mitteilung nicht darauf eingegangen, warum der Äther reaktionsbeschleunigend bei der Benzilsäure-Umlagerung wirkt und wollen, da Lachman versucht, dies aufzuklären, von eigenen Versuchen in dieser Richtung Abstand nehmen. Lachman faßt seine Ansicht wie folgt zusammen: „Schwerer ist die Wirkung des Äthers zu erklären. Die vergrößerte Flüchtigkeit von Wasser in ätherischer Lösung scheint uns die beste Erklärung zu sein“⁶⁾.

Nach meiner Ansicht wird durch diese Worte der Einfluß des Äthers bei der Benzilsäure-Umlagerung keineswegs aufgeklärt.

4) Dieses Verfahren vereinfacht die Darstellung der Benzilsäure, außerdem setzte es uns in den Stand, wie wir am *p*, *p'*-Diäthoxy-benzil zeigen konnten, auch gewisse Benzile, die man weder durch die Alkalischemelze, noch durch Kochen mit alkohol. Kalilauge mit nennenswerter Ausbeute umlagern kann, in die entsprechenden Benzilsäuren überzuführen.

5) Sehr instruktiv ist folgender Versuch: Eine bestimmte Menge Benzil wurde in einer Lösung von 98 ccm Alkohol und 2 ccm Wasser mit einer gewissen Menge Natriumalkoholat versetzt, es resultierten 1.05 g Mischsäure vom mittleren Mol.-Gew. 133. Bei einem Parallelversuch ersetzte Lachman 50 ccm Alkohol durch das gleiche Volumen Äther, er erhielt 1.70 g Mischsäure vom mittleren Mol.-Gew. 223. (Die Mol.-Geww. der Benzoesäure und der Benzilsäure sind 122 und 128.)

6) „The effect of ether is more difficult to account for. The most plausible explanation would seem to be the increased fugacity of water in the ether solution.“