

Über die Benzoin- und Benzil-Anilide

von

Dr. Br. Lachowicz,

Privatdocent an der k. k. Universität in Lemberg.

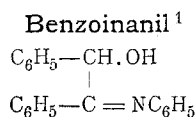
(Vorgelegt in der Sitzung am 13. April 1893.)

Die interessanten Ergebnisse der Untersuchungen über die Stereoisomerie der Benziloxime, die durch V. Meyer, M. Wittenberg, H. Goldschmidt und K. Auwers erhalten wurden, machen es wünschenswerth, auch andere ähnlich constituirte Benzoin- und Benzil-Derivate in dieser Richtung zu untersuchen. Bekanntlich konnten bis jetzt keine isomeren Benzil- und Benzoin-Phenylhydrazone erhalten werden. Auch bei den anderen bis jetzt bekannten Derivaten hat man die Existenz isomerer Formen nicht bemerkt. Diese bis jetzt negativen Resultate waren wahrscheinlich auch der Grund, weshalb man den Benziloximen anfangs eine andere Constitution zu geben geneigt war. Obgleich nun nach den umfassenden Untersuchungen, die durch die genannten Forscher unternommen wurden, die Structur der Benziloxime keinem Zweifel unterliegt, und die Isomerie der Benziloxime einer räumlichen Configuration des Hydroxylamins zugeschrieben wird, könnte dennoch die Ursache der Unmöglichkeit oder Schwierigkeit der Darstellung isomerer Formen anderer Benzilderivate im inneren Bau des Moleküls liegen.

Gelegentlich der Untersuchung der Einwirkung der Amidine auf Benzoin habe ich vorerst die Einwirkung der Aniline auf dasselbe eingehender studirt, um einerseits das Verhalten der Hydroxylgruppe gegenüber den Amidinen kennen zu lernen, andererseits womöglich Biderivate des Benzoins, von denen noch keines erhalten wurde, darzustellen.

Um nun vor Allem die möglichen Isomerien nicht zu übersehen, habe ich bei der Darstellung der Mono-, wie der

Biderivate des Benzoina verschiedene Darstellungsweisen unter verschiedenen Bedingungen versucht und bei der Ausscheidung eines Körpers die Mutterlaugen möglichst genau untersucht.



Die Verbindung hatte K. Voigt² durch Erwärmen von Anilin mit Benzoin in äquivalenten Mengen bei 200° in geschlossenen Röhren erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 99°.

Bei Wiederholung dieser Darstellungsweise konnte ich in den Mutterlaugen des Einwirkungsproductes keinen anderen Körper nachweisen.

Die Thatsache, dass eine höhere Temperatur den Übergang isomerer Formen der Körper ineinander begünstigt, veranlasste mich, die Einwirkung bei einer niedrigeren Temperatur zu versuchen. Es zeigte sich, dass die Einwirkung auch auf dem Wasserbade ganz gut vor sich gehe und dass nach einigen Stunden des Erwärmens dasselbe Benzoinanil in quantitativer Menge erhalten werden kann. Auch in einer siedenden Alkohol-lösung reagiren die Körper auf einander, wenn auch langsamer, unter Bildung des bei 99° schmelzenden Benzoinanils.

Chlorwasserstoffsäures Anilin wirkt auf Benzoin erst bei höherer Temperatur ein. Eine alkoholische Lösung der Körper mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, setzt das Benzoin unverändert ab. Werden jedoch beide Körper in äquivalenter Menge innig zusammenverrieben und in einer Probir-röhre über freier Flamme bis zum Schmelzen des Gemisches erwärmt, so findet bald eine ziemlich heftige Reaction statt unter Entweichung der Wasser- und Salzsäuredämpfe. So lange noch die letzteren entweichen, muss die Reaction von Zeit zu Zeit durch Wärme unterstützt werden. Die braungelbe Schmelze in Alkohol gelöst, setzt nach dem Erkalten nur das bekannte Benzoinanil ab.

¹ Ich behalte die Bezeichnung »anil«, »tolil« für solchen Anilin-, beziehungsweise Toluidinrest, welcher den Ketonsauerstoff, die Bezeichnung »anilid«, »toluid« für solchen, welcher die Hydroxylgruppe ersetzt.

² Journ. pr. Ch., 34., 2.

Alkoholische Kalilauge verändert das Benzoinanil nicht. Mit Mineralsäuren verbindet sich dasselbe zu Salzen, die aus säurehaltigem Alkohol umkrystallisirt werden können. Das chlorwasserstoffsäure Salz bildet sich, wenn zur heissen alkoholischen Lösung des Benzoinanils concentrirte Salzsäure bis zur Entfärbung der Lösung zugesetzt wird. Es scheiden sich bald kurze, farblose Nadeln, die über Natriumhydroxyd getrocknet, bei 185° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung.

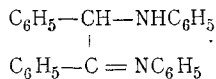
0·1587 g Substanz lieferten 0·0698 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{17}ON.HCl$
Cl	10·83	10·97

Aus einer alkoholischen Lösung des Salzes fällt Ammon das Benzoinanil unverändert aus.

Benzoinanilanilid



Wird Benzoin mit zwei Molekülen Anilin entweder auf dem Wasserbade, oder bei 200° und sogar über 240° in geschlossenen Röhren mehrere Stunden erhitzt, so bildet sich nur das oben beschriebene Benzoinanil, ohne Spur irgend einer Einwirkung des Anilins auf die Hydroxylgruppe des Benzoins.

Dasselbe Resultat gibt auch das Benzoinanil mit Anilin erhitzt. In dieser Beziehung verhält sich das Benzoin anders gegen die °. Diamine, wie sich dies aus den Untersuchungen von O. Fischer¹ ergibt. Es verliert nämlich das Benzoin mit den Letzteren schon unter 180° erhitzt, sehr leicht zwei Moleküle Wasser, indem sich Diphenyldihydrochinoxaline bilden.

Durch die Anwendung von chlorwasserstoffsäurem Anilin kann jedoch die Hydroxylgruppe eliminirt werden. Werden nämlich 6g des ersteren (2 Mol.) mit 5g des Benzoins (1 Mol.)

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIV, 719.

innig zusammengemischt, in einer Probirröhre über freier Flamme bis zum Eintreten der Reaction erhitzt (circa 160°), so entweichen bald in grosser Menge Wasser- und Salzsäuredämpfe, während das Gemisch sich verflüssigt. Unterstützt man die Reaction, unter fortwährendem Schütteln, von Zeit zu Zeit durch Erwärmen so lange noch Salzsäuredämpfe entweichen so wird zuletzt, je nach der Reinheit der angewandten Körper eine mehr oder minder dunkelgefärbte Schmelze erhalten, die aus 80% Alkohol mehrmals umkrystallisirt, sich in farblosen Nadeln ausscheidet. Die Verbindung schmilzt constant bei 125° .

Die Analyse ergab:

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{26}H_{22}N_2$
C	85·89	85·92	86·17
H	6·14	6·18	6·07
N	7·82	—	7·74

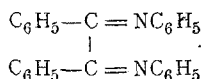
Die Ausbeute hat gegen 3 g an reinem Product betragen. Zu demselben Resultate und etwas besserer Ausbeute gelangt man, wenn statt des Benzoin's das Benzoinanil mit 1 Molekül von salzsaurem Anilin oder das chlorwasserstoffsäure Benzoinanil mit Anilin erhitzt wird.

Der erhaltene Körper kann nicht ohne Zersetzung verflüchtigt werden. Gegen Alkalien und Säuren verhält er sich indifferent. Aus einer alkoholischen Kalilauge oder Salzsäure kann er unverändert umkrystallisirt werden. Die salpetrige Säure wirkt leicht ein unter Bildung eines Nitrosoproductes, welches jedoch, wie dies zu erwarten war, sich sehr leicht zersetzt und nicht umkrystallisirt werden kann. Am besten lässt es sich in kleiner Menge erhalten, wenn in eine ätherische Lösung des Benzoinanilids Salpetrigsäuredämpfe geleitet werden. Nach Verdunsten des Äthers scheiden sich neben schmierigen Zersetzungsproducten hellgelbe Nadelchen aus, die mit Alkohol gewaschen, sehr deutlich die Liebermann'sche Reaction zeigen.

Mit Essigsäureanhydrid kann die Verbindung ohne Veränderung bis 160° erwärmt werden. Bei 180° tritt Zersetzung ein. Aus dem dunkel gefärbten Reactionsproducte konnte neben unverändertem Benzoinanilamid keine Acetylverbindung ausgeschieden werden. Das Acetylchlorid zersetzt die Verbindung schon bei niedrigerer Temperatur.

Bei der Darstellung des Benzoinanilids waren auch die Mutterlaugen untersucht. Nur ein einziges Mal habe ich aus denselben in kleiner Menge einen sich in farblosen Blättchen ausscheidenden Körper bemerkt, der bei 115° den Schmelzpunkt besass, nach Umkrystallisiren jedoch sich in Nadeln ausschied und bei 124° schmolz. Versuche, diesen Körper nochmals darzustellen, blieben erfolglos.

Benzildianil

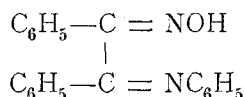


Wie schon oben erwähnt wurde, kann das Benzoinanil mit Anilin in geschlossenen Röhren bis über 240° ohne Veränderung erhitzt werden. Wird jedoch das Erwärmen in offenen Kölbchen vorgenommen, so kann man nach einer Stunde deutlich Wasserdämpfe sich im Halse des Kölbchens condensiren bemerken, während das Gemisch nach und nach braun wird. Nach sechs- bis achtstündigem Erwärmen bei 180° wird eine braune, durchsichtige Schmelze erhalten, die in circa 11-facher Menge starken Alkohols gelöst, nach einiger Zeit eine gelbe, krystallinische Masse absetzt. Dieselbe aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, scheidet sich in gelben, rhombischen Tafeln aus, die constant bei 142° schmelzen. Aus 10 g Benzoinanils werden nur 3—5 g reinen Productes erhalten, während der Rest theilweise aus noch unzersetztem Benzoinanil, vorzugsweise aber aus schmierigen Producten besteht.

Die Eigenschaften des Körpers liessen es bald als das von M. Siegfeld¹ aus Benzil und Anilin mit Phosphorsäureanhydrid in geschlossenen Röhren bei 200° erhaltene Benzil-

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV, 2601.

dianil erkennen. Zur Bestätigung der Identität wurde die alkoholische Lösung desselben mit chlörwasserstoffsäurem Hydroxylamin versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Die Lösung entfärbte sich und nach einiger Zeit schieden sich kurze, farblose Nadelchen aus, die umkrystallisirt bei 211° den Schmelzpunkt besaßen. Denselben Körper haben auch K. Auwers und M. Siegfeld¹ aus Benzildianil anderer Abstammung erhalten und ihnen die Formel des Benziloximanils



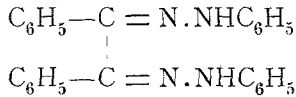
gegeben.

Das Benzildianil ist in Alkohol und Äther ziemlich schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich. Durch die Mineralsäuren wird es sogleich zersetzt. Eine heisse alkoholische Lösung des Benzildianils entfärbt sich nach Zusatz von concentrirter Salzsäure augenblicklich und es scheiden sich nach dem Erkalten gelbe Nadelchen aus, die bei 95° schmelzen und deren Eigenschaften das Benzil erkennen liessen. Zur besseren Charakterisirung des ausgeschiedenen Körpers wurde derselbe durch Anilin bei 130° in das bekannte, bei 106° schmelzende Benzilanil übergeführt. Aus Essigsäure oder alkoholischer Kalilauge kann das Benzildianil unverändert umkrystallisirt werden.

Ähnlich wie durch das chlörwasserstoffsäure Hydroxylamin wird das Benzildianil auch durch das chlörwasserstoffsäure Phenylhydrazin zersetzt. Die Zersetzung ist jedoch eine vollständige. Eine heisse alkoholische Lösung des Benzildianils mit chlörwasserstoffsäurem Phenylhydrazin versetzt, kurze Zeit gekocht und stehen gelassen, scheidet gelbe Nadeln aus, die aus Chloroform umkrystallisirt, bei 225° schmelzen. Die Krystallform, der Schmelzpunkt, die Schwerlöslichkeit in Alkohol, und sonstige Eigenschaften stimmen mit den Eigenschaften des durch M. Pickel² aus Benzil dargestellten Benzildiphenylhydrazons.

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV, 2598.

² Ann. Ch. Ph. 232, 229.

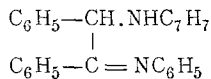


gänzlich überein.

Andere chlorwasserstoffsäure Amine, wie z. B. das Äthylamin, Butylamin, zersetzen das Benzildianil in heisser Alkohollösung nicht.

Die Bildung des Benzildianils aus Benzoinanil und Anilin in offenem Gefässe kann nur durch die Annahme der gleichzeitigen Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft erklärt werden. Als Beweis kann der Umstand angeführt werden, dass das Benzoinanil mit Anilin bei 180° sechs bis acht Stunden im offenen Gefässe erwärmt, sich gar nicht ändert, wenn die Luft im Reaktionskolben durch einen Strom von trockenem Kohlen säureanhydrid ersetzt wird.

Benzoinanil-*p*-Toluid



Werden 6g Benzoinanil mit 3g chlorwasserstoffsäurem *p*-Toluidin innig gemengt, in einer Probirrhöhre vorsichtig über freier Flamme bis zum Eintreten der Reaction (bei circa 165°) erhitzt, so entweichen bald Wasser- und Salzsäuredämpfe und das Reaktionsgemisch wird nach und nach flüssig. Die Reaction muss unter fortwährendem Schütteln und schwachem Erwärmen zu Ende geführt werden. Es wird eine gelbe bis gelbbraune Schmelze erhalten, die aus verdünntem Alkohol drei- bis viermal umkrystallisirt, sich in farblosen Prismen ausscheidet, die bei 139° schmelzen. Die Analyse ergab:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2$
C.....	85·90	86·17
H.....	6·48	6·39
N.....	7·61	7·44

Der Schmelzpunkt der Verbindung ist jedoch nur relativ constant. Wird diese nämlich noch sechs- bis achtmal aus nicht zu starkem Alkohol, am besten unter Zusatz von etwas Salzsäure oder Ammon, umkrystallisirt, so erhebt sich der Schmelzpunkt fortwährend, bis ein Körper erhalten wird, der constant bei 155° schmilzt. Aus den Mutterlaugen dagegen kann ein leichter löslicher Körper ausgeschieden werden, der in dünnen Nadeln krystallisirt und bei 125° schmilzt. Die Analyse des letzteren ergab beinahe dieselben Werthe:

In 100 Theilen

	Gefunden
C.....	85·87
H.....	6·25

Dieselben beiden Körper werden auch erhalten, wenn das ursprüngliche Reactionsgemisch länger erwärmt wird.

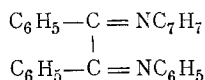
Die Bildung dieser beiden Körper wird jedoch bald verständlich, wenn man berücksichtigt, dass das oben beschriebene Benzoinanililid bei 125° und das unten beschriebene Benzoin-*p*-Tolil-*p*-Toluid bei 155° schmilzt. Es findet hier somit eine Zersetzung des Benzoinanil-*p*-Toluids in zwei gleichwerthige Derivate statt.

Versuche, um die Benzoinanililide durch Oxydation in entsprechende Derivate überzuführen, waren erfolglos. Weder das Eisenchlorid, noch Quecksilberoxyd, nicht einmal das Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung wirken auf diese Körper ein. Stärker oxydirende Körper wirken zugleich zersetzend ein. Gewöhnliche Salpetersäure mit Eisessig oder auch Alkohol stark verdünnt, oxydirt die Benzoinanililide sehr leicht; es bilden sich jedoch dabei nicht die entsprechenden Benzildianile.

Es unterscheiden sich auch in dieser Beziehung die Benzoinanililide von den Benzoinderivaten der Diamine von O. Fischer, welche letztere sehr leicht durch Eisenchlorid die zwei Wasserstoffatome verlieren und in die entsprechenden Chinoxaline übergehen. Die Dihydrochinoxaline sind gelb und besitzen basische Eigenschaften, während die Benzoinanil-

anilide farblos sind und sich gegen Säuren indifferent verhalten.

Benzilanil-*p*-Tolil



Der Körper wurde durch sechs- bis achtstündiges Erwärmen eines Gemisches von 8 g Benzoinanil mit 3 g *p*-Toluidin bei 180° in offenem Kölbchen erhalten. Das tiefgelb gefärbte Reactionsproduct, in eifffacher Menge von starkem Alkohol gelöst, scheidet nach dem Erkalten, manchmal erst nach längerer Zeit, gelbe, krystallinische Krusten aus, die aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, sich in gelben, flachen Nadeln ausscheiden. Dieselben schmelzen constant bei 135°. Bei der Analyse der bei 100° getrockneten Substanz wurde:

In 100 Theilen:

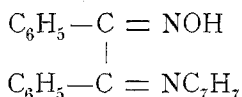
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2$
C	86·44	86·63
H	5·82	5·88
N	7·62	7·48

Die Mutterlaugen enthielten nebst kleinen Mengen unverändertem Benzoinanil noch einen schwer in Alkohol löslichen Körper, der bei 144° den Schmelzpunkt besass und dessen Eigenschaften es unzweifelhaft als das bekannte Benzoin-*p*-Tolil erkennen liessen.

Die Ausbeute an reinem Product beträgt circa 3g. In allen Eigenschaften ist der Körper dem Benzildianil ähnlich. In Alkohol und Äther ist er ziemlich schwer, in Benzol leicht löslich. Mineralsäuren, einer alkoholischen Lösung der Verbindung zugesetzt, zersetzen sie augenblicklich und scheiden Benzil aus. Gegen alkoholische Kalilauge verhält sie sich indifferent.

Eine alkoholische Lösung des Benzilanil-*p*-Tolils kurze Zeit mit chlorwasserstoffsäurem Hydroxylamin gekocht und stehen gelassen, scheidet farblose, lange, seidglänzende Nadeln aus, die umkrystallisirt, constant bei 200° schmelzen und in

allen Eigenschaften dem aus chlorwasserstoffsauerm Hydroxylamin und dem unten beschriebenen Benzildi-*p*-Tolil dargestellten Benziloxim-*p*-Tolil

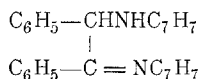


identisch sind. Die Constitution dieses Körpers haben K. Auwers und M. Siegfeld¹ bei der Darstellung desselben aus Benzildi-*p*-Tolil anderer Abstammung ermittelt.

Merkwürdigerweise wird auch in Benzilanil-*p*-Tolil die Anilingruppe und nicht die Toluidingruppe durch die Oximgruppe ersetzt.

Mit chlorwasserstoffsauerm Phenylhydrazin in Alkohol kurze Zeit gekocht und stehen gelassen, wird das Benzilanil-*p*-Tolil ebenfalls in das Benzildiphenylhydrazon von M. Pickel übergeführt.

Benzoin-*p*-Tolil-*p*-Toluid



Diese Verbindung wurde auf ganz dieselbe Art, wie das Benzoinanililid dargestellt und namentlich aus 1 Molekül Benzoin-*p*-Tolil und 1 Molekül salzsaurem *p*-Toluidin.

Bezüglich des Benzoin-*p*-Tolils, welches durch Voigt² in geschlossenen Röhren bei 200° erhalten wurde, muss bemerkt werden, dass dieser Körper sich in quantitativer Menge nach drei- bis vierstündigem Erwärmen von Benzoin mit *p*-Toluidin bei 140° bildet, wenn nur dafür gesorgt wird, dass die Luft im Reactionsgefäß durch einen Strom von trockenem Kohlensäureanhydrid ersetzt werde, wodurch die Bildung schmieriger Producte vermieden wird. Dasselbe Benzoin-*p*-Tolil bildet sich auch, wenn das Benzoin mit chlorwasserstoffsauerm *p*-Toluidin über freier Flamme erhitzt wird. Die Ausbeute ist jedoch eine geringere.

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV, 2518.

² Journ. pr. Ch. 34, 2.

Das bräunlichgelbe Reactionsproduct aus Benzoin-*p*-Tolil und salzsaurem *p*-Toluidin, aus nicht zu starkem Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, scheidet lange, farblose Prismen aus, die constant bei 155—156° schmelzen.

Die Analyse ergab:

In 100 Theilen

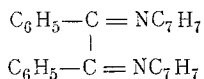
	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{26}N_2$
C	86·01	86·15
H	6·72	6·66
N	7·41	7·18

Gegen Säuren, Alkalien und salpetrige Säure verhält sich die erhaltene Verbindung ähnlich dem Benzoinanilid.

Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid zersetzen alle Benzoinbiderivate bei höherer Temperatur und liefern dunkelgefärbte, schmierige Massen, aus denen keine krystallinische Verbindung ausgeschieden werden konnte.

In den Mutterlaugen des Benzoin-*p*-Tolil-*p*-Toluids wurde kein anderer Körper nachgewiesen.

Benzildi-*p*-Tolil



Das Benzoin-*p*-Tolil kann mit *p*-Toluidin in geschlossenen Röhren über 220° ohne Veränderung erwärmt werden. Führt man das Erwärmen in offenem Gefässe bei 180° und entfernt die Luft durch einen Kohlensäurestrom, so bleibt das Benzoin-*p*-Tolil ebenfalls unverändert. Bei Luftzutritt jedoch wird nach acht bis neun Stunden eine braungelbe Schmelze erhalten, die in eilffacher Menge von starkem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten gelbe krystallinische Krusten absetzt. Dieselben drei- bis viermal aus starkem Alkohol umkrystallisirt, scheiden sich in gelben, flachen Nadeln aus, die constant bei 162° schmelzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2$
C	86·31	86·59
H	6·21	6·18
N	7·10	7·22

Aus 8 g Benzoin-*p*-Tolil werden circa 3—4 g von reinem Benzildi-*p*-Tolil erhalten, während der Rest aus schmierigen Producten nebst noch unzersetztem Benzoin-*p*-Tolil besteht.

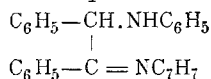
In Alkohol und Äther ist die Verbindung ziemlich schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich. Mineralsäuren scheiden aus einer alkoholischen Lösung des Benzildi-*p*-Tolils das Benzil aus. Aus Essigsäure kann die Verbindung unverändert umkrystallisirt werden. Alkoholische Kalilauge verändert sie nach kurzem Aufkochen nicht.

Eine alkoholische Lösung des Benzildi-*p*-Tolils mit salzsaurem Hydroxylamin versetzt, scheidet nach einiger Zeit das in langen Nadeln krystallisirende, bei 200° schmelzende Benziloxim-*p*-Tolil, welches mit der aus Benzilanil-*p*-Tolil erhaltenen Verbindung identisch ist.

Das chlorwasserstoffsäure Phenylhydrazin scheidet aus einer heißen alkoholischen Lösung von Benzildi-*p*-Tolil das bei 225° schmelzende Benzildiphenylhydrazon aus.

Andere chlorwasserstoffsäure Amine zersetzen das Benzildi-*p*-Tolil in siedender Alkohollösung nicht.

Benzoin-*p*-Tolilanilid



Die Hydroxylgruppe des Benzoin-*p*-Tolils lässt sich durch Anilin auf dieselbe Weise ersetzen, wie dies bei den anderen Benzoinbiderivaten beschrieben wurde und namentlich, wenn statt des freien Amins das chlorwasserstoffsäure Salz desselben angewandt wird. Die Reaction mit kleinen Mengen der Körper durchgeführt, gibt noch die beste Ausbeute. Das innig verriebene Gemenge von 5 g Benzoin-*p*-Tolil mit 2·2 g chlorwasserstoff-

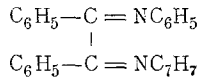
saurem Anilin über freier Flamme erhitzt, reagirt schon bei circa 160°, wobei Salzsäure und Wasserdämpfe entweichen. Nach beendeter Reaction wird die gelbe Schmelze aus wässerigem Alkohol mehrmals umkrystallisirt, wodurch sich zuletzt farblose, lange Nadeln ausscheiden, die constant bei 141° schmelzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:
In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{24}N_2$
C	86·12	86·17
H	6·30	6·39
N	7·62	7·44

Diese mit Benzoinanil-*p*-Toluid isomere Verbindung ist in allen Eigenschaften den beschriebenen Benzoinbiderivaten ähnlich und unterscheidet sich von dem erwähnten Benzoinanil-*p*-Toluid dadurch, dass es nicht so leicht in die gleichwerthigen Benzoinbiderivate zersetzt wird. Der Schmelzpunkt der Substanz blieb auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant und in den Mutterlaugen konnte keine andere Verbindung gefunden werden.

Benzil-*p*-Tolilanol



Diese mit Benzilanil-*p*-Tolil identische Verbindung wurde durch achtstündiges Erwärmen von 10 g Benzoin-*p*-Tolil mit 3·2 g Anilin bei 180° in offenem Kölbchen gewonnen. Die braune Schmelze aus starkem Alkohol umkrystallisirt, schied nach einiger Zeit eine braungelbe, krystallinische Masse aus, die noch mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt werden musste, um sie von dem braunen Farbstoff zu befreien. Die reine Substanz krystallisirt in gelben flachen Nadeln, die bei 135° constant schmelzen.

In allen Eigenschaften ist die Verbindung mit dem oben beschriebenen Benzilanil-*p*-Tolil identisch. Mit salzsaurem

Hydroxylamin in Alkohollösung versetzt, scheidet sie farblose, lange Nadeln aus, die umkrystallisirt, bei 200° schmelzen, und die mit dem durch K. Auwers und M. Siegfeld dargestellten Benziloxim-*p*-Tolil identisch sind. Eine alkoholische Lösung des Benzil-*p*-Tolilanils, mit salzsaurem Phenylhydrazin versetzt, scheidet das Benzildiphenylhydrazon aus. Mineralsäuren zersetzen das Benzil-*p*-Tolilanil in alkoholischer Lösung, indem Benzil ausgeschieden wird.

In den Mutterlaugen wurde neben vielen schmierigen Producten noch das unzersetzte Benzoin-*p*-Tolil gefunden.

Wie sich aus der obigen Untersuchung ergibt, wurde bei der Darstellung der beschriebenen Körper die Bildung einer stereoisomeren Form nicht bemerkt. Diese negativen Resultate in dieser Richtung können jedoch nicht als Beweis dienen, dass solche stereoisomere Formen auch bei diesen Körpern nicht existiren können. Eine von den Ursachen dieser negativen Resultate kann hier in der Temperatur gesucht werden, die bekanntlich am meisten den Übergang einer stereoisomeren Form in eine andere begünstigt. Die Bildung aller Anilinderivate des Benzoins und Benzils erfordert verhältnissmässig eine hohe Temperatur,¹ bei welcher die Molekeln in die am meisten stabile Form übergehen können oder bei welcher schon die Muttersubstanz in die am meisten stabile Form übergegangen ist.

Es müssen hier auch räumliche Ursachen berücksichtigt werden. Die Anilin- und Phenylhydrazin-Reste müssen einen viel grösseren Raum im Verhältniss zu den zwei Ketonkohlen-

¹ An dieser Stelle möchte ich mir eine vorläufige Notiz zu machen erlauben über die Ergebnisse eines Versuches der Einwirkung von Anilin und Phenylhydrazin auf Benzoin in einer kalten Benzollösung. Nach dreiwöchentlichem Stehenlassen der Lösung bei der Zimmertemperatur habe ich als Einwirkungsproduct des Anilins zwei Körper erhalten, von denen der eine in kurzen, gelben Prismen krystallisirt und bei 105—106° schmilzt, der andere sich in weissen Blättchen ausscheidet und über 226° schmilzt. Als Einwirkungsproduct des Phenylhydrazins hat sich ein in dünnen Nadeln krystallisirender Körper ausgeschieden, der bei 160—161° schmilzt.

Über diese Körper, die nur in kleinen Mengen erhalten und nicht analysirt wurden, hoffe ich nächstens berichten zu können. Versuche über die Einwirkung von Anilin auf Benzil in kalter Benzollösung sind ebenfalls angestellt worden.

wasserstoffatomen des Benzils einnehmen, als die zwei Oximgruppen und infolge dessen nehmen bei der Bildung der Benzilanile und Hydrazone die Anilin- und Phenylhydrazin-Reste nur solche Stellungen zu den übrigen Gruppen an, auf welche die Raumverhältnisse erlauben. Werden nun diese Raumhindernisse berücksichtigt, so muss angenommen werden, dass der Übergang einer Form in die andere die Wirkung viel stärkerer Factoren erfordert, als dies bei den Benziloximen stattfand.
