Ueber einige Derivate des Benzoïns; von Dr. *Julius Erdmann*.

Durch die Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Benzoïn wurde von Laurent ein Gemenge verschiedener Körper erhalten, unter denen er das Benzoïnarn $C_{28}H_{24}N_2O$ isolirte. Beim längeren Stehen mit wässerigem Ammoniak erhielt der genannte Chemiker aus dem Benzoïn das Benzoïnarnid $C_{42}H_{36}N_4$.

Die Hauptschwierigkeit der Untersuchung dieser stickstoffhaltigen Derivate liegt in der Trennung der mannigfaltigen, zum größten Theil indifferenten Producte, welche durch das Ammoniak aus dem Benzoïn erzeugt werden. Namentlich trifft das eben Gesagte zu bei der Behandlung des Benzoïns mit weingeistigem Ammoniak, wobei ein Gemenge schwer zu trennender Substanzen entsteht, und es demzufolge Laurent nur gelang, das Benzoïnarn rein darzustellen, dessen Formel jedoch von mancher Seite in Zweifel gezogen wurde.

Von der Idee ausgehend, daß durch eine energische Einwirkung des Ammoniaks auf das Benzoïn vielleicht nur wenig intermediäre Producte auftreten würden, dagegen hauptsächlich ein bestimmtes Endproduct der gegenseitigen Zersetzung zu erzielen sei, behandelte ich das Benzoïn in zugeschmolzenen Röhren mit weingeistigem Ammoniak. Bevor ich die Resultate dieses Versuches mittheile, erwähne ich nebenher noch etwas über die Anfertigung des Benzoïns.

Frisch destillirtes *blausäurehaltiges* Bittermandelöl gab mit einem gleichen Volumen weingeistigem Kali vermischt kein Benzoïn, sondern benzoësaures Kali und Benzalkohol, es verhielt sich demnach wie ein *blausäurefreies* Oel. Aus einem anderen Theile desselben Oels erhielt ich durch mehrstündiges Erhitzen mit Barytwasser im Wasserbade das

Benzoin vermischt mit einem unzersetzten Theil Bittermandelöl. Das nicht umgewandelte Oel mit dem von der ersten Darstellung restirenden Barytwasser abermals einige Stunden im Wasserbade erhitzt gab noch mehr Benzoin.

Wodurch dieses Verhalten des Bittermandelöls, mit weingeistigem Kali kein Benzoin zu liefern, bedingt ist, ist vorläufig nicht zu erklären, jedoch scheint mir nach dem Vorstehenden die Methode mit Barytwasser sicherer zu sein.

Zur Ausführung des oben angegebenen Versuches ist folgender Gang eingeschlagen :

Das aus Alkohol umkrystallisirte reine Benzoin wurde mit dem doppelten Volumen weingeistigen Ammoniaks in zugeschmolzenen Röhren etwa 4 bis 6 Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Nach Verlauf von einigen Stunden schieden sich in der goldgelb gefärbten Flüssigkeit seidenglänzende Nadeln aus, die nach Beendigung der Operation und nach dem Erkalten des Röhreninhaltes auf einem Filter gesammelt wurden. Die gelbe Mutterlauge entfernt man zweckmäßig von den Krystallen zunächst durch Auswaschen mit weingeistigem Ammoniak, dann mit Alkohol, und bleiben die auf diese Weise gereinigten Nadeln auf dem Filter rein weiss zurück. Kocht man sie mit siedendem Alkohol aus, so löst sich ein kleiner Theil derselben auf, dagegen bleibt der grösste Theil auch nach dem Auskochen mit grossen Mengen Alkohol ungelöst. Die in den zugeschmolzenen Röhren sich ausscheidende Krystallmasse besteht demnach aus zwei Verbindungen, aus einer in siedendem Alkohol löslichen, wahrscheinlich Lophin, und einer darin unlöslichen.

Die durch anhaltendes wiederholtes Auskochen mit Alkohol zurückbleibenden schneeweissen Krystalle zeigten bei 110° C. getrocknet die Zusammensetzung $C_{38}H_{24}N_2O$, und wurde durch die folgende Analyse Laurent's Benzoinam bestätigt.

0,264 Grm. Substanz gaben 0,803 Kohlensäure und 0,143 Wasser.
0,20375 Grm. Substanz lieferten 0,218 Platinsalmiak.

	Theorie		Gefunden
C ₂₈	336	83,16	82,95
H ₂₄	24	5,94	6,01
N ₂	28	6,93	6,68
O	16	3,96	4,36
	404	99,99	100,00.

Das Benzöinam krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, die in Alkohol, Aether und Wasser unlöslich sind. Beim gelinden Erhitzen im Röhrchen färbt es sich unter Schmelzen gelb, entwickelt zuerst Bittermandelöl, dann ein wohlriechendes Oel, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Beim stärkeren Erhitzen verflüchtigt sich das Benzöinam unter Zersetzung und Zurücklassung einer geringen Spur Kohle, wobei sich zunächst ein ölförmiges Destillat zeigt, welches sehr bald krystallinisch erstarrt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es ohne Färbung gelöst und durch Zusatz von Wasser scheiden sich weißse Flocken aus. In salzsäurehaltigem Weingeist ist es löslich, aus welcher Lösung es durch Ammoniak wieder ausgeschieden wird. Versetzt man die salzsaure alkoholische Lösung mit Platinchlorid und verdünnt mit Wasser, so scheidet sich ein weißgelbes Platindoppelsalz aus. Mit wässriger concentrirter Salzsäure gekocht löst sich eine Spur Benzöinam auf, die Hauptmenge bleibt als roth gefärbter Körper ungelöst zurück. Durch heißse Salpetersäure wird das Benzöinam zersetzt. Im Luftbade bis zu 110° C. erhitzt bleibt der Körper unverändert, erhitzt man über 120° C., so tritt Bittermandelöl aus und es bleibt Amarin zurück, welches, fast gleichzeitig mit der Entbindung des Benzaldehyds, ein wohlriechendes Oel entwickelt und nach und nach in Lophin übergeht.

Das ungefähr 3 bis 4 Stunden hindurch im Luftbade auf 170° C. erhitzte Benzöinam lieferte der Elementaranalyse unterworfen die Formel des Lophins C₂₁H₁₆N₂.

0,1975 Grm. Substanz gaben 0,6165 Kohlensäure und 0,0985 Wasser.

	Theorie		Gefunden
C ₃₁	252	85,13	85,12
H ₁₆	16	5,41	5,54
N ₂	28	9,46	—
	296	100,00.	

Die Spaltung des Benzoïnams in Bittermandelöl und Amarin geschieht nach folgender einfachen Gleichung :

Nach dieser Zersetzung kann man das Benzoïnäm besser als Benzaldehydamarin bezeichnen, weil durch diesen Namen die Constitution der Verbindung ausgedrückt wird, die sich in folgender Weise typisch formuliren läßt :

Die Entstehung des Benzaldehydamarins aus Benzoïn und Ammoniak wird durch die nachstehende Proportion erklärt :

Die Mutterlauge vom Benzaldehydamarin wurde der spontanen Verdunstung überlassen und schied sich darin nach dem Verflüchtigen des Ammoniaks eine gelbe Krystallmasse aus. Sie wurde von der überstehenden Flüssigkeit gesondert und zwischen Papier geprefst. Kocht man dieses Gemenge verschiedener Verbindungen mit siedendem Alkohol aus, so bleibt ein citronengelbes Pulver zurück. Um dieses zur Analyse genügend zu reinigen, behandelt man es so lange mit siedendem Alkohol, bis unter dem Mikroskop keine fremdartigen Krystalle mehr zu entdecken sind und der abfiltrirte Alkohol nach dem Erkalten keine Nadeln mehr absetzt. Die Menge dieser Verbindung ist im Verhältniß zu den übrigen Producten nur gering.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bis zu 110° C. im Luftbade erhitzt kein Wasser und lieferte der Analyse unterworfen die empirische Formel $C_{11}H_{11}N$.

0,1545 Grm. Substanz gaben 0,495 Kohlensäure und 0,078 Wasser.

0,18 Grm. Substanz gaben 0,201 Platinsalmiak.

	Theorie		Gefunden
C_{11}	168	87,05	87,31
H_{11}	11	5,69	5,61
N	14	7,25	6,97
	193	99,99	99,89.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz bildet ein gelbweißes Pulver von mikroskopischen Krystallen. Sie ist unlöslich in Alkohol, Aether und Wasser. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wird sie mit blutrother Farbe gelöst und beim Verdünnen mit Wasser in weißen Flocken gefällt. In salzsäurehaltigem Weingeist ist sie unlöslich. Mit Natronkalk erhitzt sublimirt daraus eine kleine Menge eines gelben krystallinischen Körpers, der sich durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure als ein Gemenge von wenigstens zwei Verbindungen herausstellt. Ein Theil der Krystalle löst sich in dieser Säure mit prächtig tiefblauer, ein anderer Theil dagegen mit schön violettrother Farbe auf. Mit kalter Salpetersäure übergossen tritt keine Veränderung des Körpers ein. In siedender Salpetersäure ist er unlöslich und wird nicht angegriffen. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz zu einem klaren Liquidum und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Beim stärkeren Erhitzen im Probirröhrchen verflüchtigt sie sich unter Absetzung von etwas Kohle, indem das ölförmige Destillat an dem kälteren Theile des Röhrchens wieder zu einer Krystallmasse erstarrt.

Die Entstehung des Körpers aus dem Benzoin läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken :

Dieses neue Derivat des Benzoins läßt sich als Benzoïnimid betrachten und seine rationelle Formel kann durch folgenden Typus dargestellt werden :

Das Benzoïnimid steht in naher Beziehung zu dem Dibenzoylimid, welches Robson untersucht hat. (Diese Annalen LXXXI, 122.) Er erhielt die letztgenannte Verbindung durch Einleiten von Ammoniakgas in eine weingeistige Lösung von Bittermandelöl. Die bei dieser Operation resultirenden Producte wurden mehrere Stunden mit Kali gekocht, bis sie eine bröckliche Masse bildeten, und schliesslich mit siedendem Alkohol ausgezogen, wobei das Dibenzoylimid als ein gelbliches, aus federartigen, glänzenden Krystallen bestehendes Pulver ungelöst blieb.

Das Dibenzoylimid unterscheidet sich vom Benzoïnimid durch ein Molecul Wasser :

Im Hinblick auf die directe Synthese des Benzoïnimids aus Benzoïn und Ammoniak ist es denkbar, daß bei der Einwirkung des Ammoniaks auf blausäurehaltiges Bittermandelöl zunächst das polymere Benzoïn entsteht und dann aus diesem durch Wechselwirkung mit Ammoniak ein Molecul Wasser austritt, indem sich durch Eintreten von NH das Dibenzoylimid bildet, während bei der Bildung des Benzoïnimids zwei Molecule Wasser austreten :

Die durch Auskochen des Benzoïnimids gewonnene Lösung der übrigen Producte setzt beim Verdunsten noch etwas gelb gefärbte Krystallnadeln ab. Beim Behandeln mit siedenden

dem Alkohol lösen sich dieselben, wobei eine Spur Benzoinimid nebst einer geringen Menge einer körnigen Verbindung zurückbleibt. Nachdem die Nadeln aus der alkoholischen Lösung krystallisirt, wurden sie mit weingeistigem Ammoniak von dem anhängenden harzartigen Product befreit und wieder aus Alkohol umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten der Lösung erhält man schöne sternförmig gruppirte Nadeln, die aber, wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, noch von einer kleinen Menge einer körnigen Verbindung verunreinigt sind. Zweckmäfsig kann man die leichten Nadeln von den schweren Körnern mit etwas Aether abschlämmen, oder mit salzsäurehaltigem Weingeist ausziehen, wobei ebenfalls die Körner zurückbleiben. Aus der salzsauren alkoholischen Lösung werden nach Zusatz von Ammoniak die Nadeln wieder abgeschieden. Die nadelförmige Verbindung ergab bei 100° C. getrocknet nach der Analyse die Formel des Lophins $C_{21}H_{16}N_2$.

0,1385 Grm. Substanz lieferten 0,433 Kohlensäure und 0,072 Wasser.

0,1365 Grm. Substanz lieferten 0,201 Platinsalmiak.

	Theorie		Gefunden
G ₂₁	252	85,13	85,26
H ₁₆	16	5,41	5,77
N ₂	28	9,46	9,19
	296	100,00	100,22.

Was die Entstehung des Lophins anbetrifft, so kann man annehmen, daß durch das Ammoniak aus dem Benzoin als erstes Derivat Amarin gebildet wird und dann aus diesem das Lophin hervorgeht.

Die Mutterlauge des Benzoïnimids, die von dem sich ausscheidenden Benzoïnimid und Lophin abfiltrirt wurde, gab beim Verdunsten im Wasserbade noch mehr Lophin und ein harzartiges, nach Bittermandelöl riechendes Product.

Fassen wir die Resultate der vorstehenden Arbeit zusammen, so wurden als Hauptproducte Benzaldehydamarin, Lophin und ein Harz durch die Einwirkung des Ammoniaks aus dem Benzoin erhalten, während in sehr zurücktretenden Mengen Benzoinimid und eine körnige Verbindung gebildet wurden.

Hannover, im April 1865.

Beiträge zur Kenntniss der Cerit- und Gado-
linit-Metalle;
von *Marc Delafontaine* *).

II.

Ueber das Terbin und die Yttererde.

Die nach der in der vorhergehenden Abhandlung **) beschriebenen Abscheidung des Erbins bleibenden Erden halten noch eine kleine Menge des letzteren zurück, von welcher sie soweit als möglich zu befreien sind. Es gelingt dieses ziemlich gut durch eine neue Reihe fractionirter Fällungen, welchen man dann methodisch durchgeführte Lösung in einer verdünnten Säure und zuletzt die Anwendung von schwefelsaurem Kali folgen läßt. Diese Scheidungsmethode ist keine ganz strenge, weil das schwefelsaure Erbin-Kali in einer, schwefelsaures Kali enthaltenden Flüssigkeit doch etwas löslich ist; indessen kann der in dem Gemische bleibende Erbingehalt auf diese Weise auf weniger als $\frac{1}{2}$ pC.

*) Aus den Archives des sciences physiques et naturelles T. XXII (Januar 1865) mitgetheilt.

**) Diese Annalen CXXXIV, 99.