sein, jedoch reichen die vorliegenden Versuche nicht hin zur Aufstellung einer rationellen Formel.

Mit dem Toluylenoxyd $C_{14}H_{12}O$ isomere Verbindungen entstehen aus den Modificationen des Toluylenalkohols *) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Die eine bildet glasglänzende, bei 132° schmelzende Prismen, die andere ist ein farbloses Oel. Ausführlicheres hierüber werden wir in einer bald erscheinenden Abhandlung mittheilen und wollen hier nur noch bemerken, daß das Desoxyanisoin Rossel's **), aus dem Hydranisoin und Isohydranisoin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, deshalb wahrscheinlich auch nicht dem Toluylenoxyd entspricht.

78) Ueber die Benzilsäure oder Diphenylglycol-säure;

von Dr. A. Jena.

Unsere Kenntniß dieser Säure ist bis jetzt eine sehr beschränkte gewesen. Obgleich sie schon 1838 von Liebig ***) entdeckt wurde, sind später nur von Zinin †) und Cahours ††) einige Versuche mit derselben angestellt, welche

*) Schon auf der Naturforscherversammlung zu Innsbruck hat Einer von uns mitgetheilt, daß wenigstens zwei Modificationen des Toluylenalkohols existiren; diese Notiz ist auch in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1869, 610 veröffentlicht.

**) Diese Annalen CLI, 40.

***) Daselbst XXV, 25.

†) Daselbst XXXI, 329.

††) Daselbst LXX, 46.

uns mit den äusseren Eigenschaften, einigen Salzen und dem Chlorür bekannt gemacht haben. Wahrscheinlich hat die Kostbarkeit dieser Säure und die Schwierigkeit ihrer Darstellung die Chemiker verhindert, sich eingehender mit ihr zu beschäftigen.

Ich habe nur einen Körper gefunden, aus welchem sich die Benzilsäure gewinnen läßt, nämlich das Benzil, aus dem sie beim Erhitzen mit Wasser oder weingeistigem Kali entsteht. Dagegen sind alle Versuche, aus dem Benzoïn mit weingeistigem Kali diese Säure zu erhalten, ohne Erfolg gewesen; wenigstens traten nur so geringe Mengen auf, daß sie vermuthlich auf eine Verunreinigung des Benzoïns mit Spuren Benzil zurückzuführen sind; diese Beobachtung steht in directem Widerspruch mit den Angaben aller Lehrbücher und soll deshalb ausführlicher an einem anderen Orte behandelt werden.

Das Benzil verwandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 200° sehr langsam in Benzilsäure :

Nach 6 Stunden war von 1 Grm. Benzil noch etwa $\frac{3}{4}$ unverändert geblieben, das Uebrige in sehr reine Benzilsäure übergeführt. Die Methode ist daher nicht geeignet zur Darstellung gröfserer Mengen Benzilsäure; man muß dazu, wie schon Liebig und Zinin thaten, weingeistiges Kali anwenden. Aber auch dabei ist grofse Vorsicht nöthig, wenn sich der Benzilsäure nicht grofse Mengen Benzoësäure beimengen sollen.

Kleine Mengen Benzil (1 Grm.) verwandeln sich fast vollständig in Benzilsäure beim Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenen Röhren mit wenig Kalihydrat ($\frac{1}{4}$ des Benzils)

und Weingeist, wie Limpricht und Schwanert*) schon nachgewiesen haben. Auch bei Anwendung größerer Quantitäten Benzil und Ausführung der Operation in einer Digerirflasche nähert sich die Ausbeute der berechneten oft sehr, wenn ein Ueberschufs an Kali vermieden wird. Das Benzil löst sich im weingeistigen Kali mit intensiv violetter Farbe; es tritt darauf die Reaction zuweilen von selbst unter Wärmeentwicklung ein, die sich bis zum Sieden des Weingeistes steigern kann, zuweilen aber erst nach dem Erwärmen mit einer Gasflamme. Nach Beendigung derselben wird so lange erhitzt, bis die Farbe hellgelb geworden ist, Wasser zugefügt und mit Salzsäure gefällt. Ist die Benzilsäure nur mit geringen Mengen Benzoësäure verunreinigt, so genügt ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser zur vollständigen Reinigung. Bei Anwesenheit von mehr Benzoësäure digerirt man zweckmäfsig den Niederschlag mit einer zur vollständigen Lösung nicht hinreichenden Menge Sodalösung, welche vorzugsweise die Benzilsäure löst, die dann wieder aus dem Filtrat mit Salzsäure gefällt und aus heifsem Wasser umkrystallisirt wird.

Je mehr Kali im Verhältnifs zum Benzil genommen wird, desto mehr Benzoësäure bildet sich, die zuweilen die Benzilsäure vollständig verdrängt. Beim Lösen der Masse in Wasser bleibt dann ein harziger Körper zurück und beim Fällen des Filtrats mit Salzsäure scheidet sich noch mehr desselben neben Benzoësäure und Benzilsäure aus, die man dem Niederschlage mit kalter Sodalösung entzieht. Durch wiederholtes Lösen des Harzes in Weingeist und Verdunsten der Lösung gewinnt man kleine wasserhelle monoklinometrische Tafeln.

0,384 Grm. lieferten 1,1075 Kohlensäure und 0,2035 Wasser.

*) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1869, 134.

*) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1869, 384.

	Berechnet nach der Formel		Gefunden
	$C_{14}H_{12}O_3$		
C	168	73,7	73,7
H	12	5,3	5,6
O	48	21,0	—
	228	100,0.	

Die Angabe früherer Beobachter, daß der Schmelzpunkt der Benzilsäure bei 120^0 liegen solle, hat in allen Lehrbüchern Aufnahme gefunden. Dieses ist aber der Schmelzpunkt der Benzoësäure, die — wie ich schon angeführt habe — in der Regel und häufig in sehr bedeutender Menge neben der Benzilsäure sich bildet und mit Spuren dieser verunreinigt die charakteristische rothe Färbung beim Erhitzen und mit concentrirter Schwefelsäure giebt. Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, daß in den meisten Fällen ein solches Präparat für Benzilsäure gehalten worden ist.

Benzilsaures Baryum, $(C_{14}H_{11}O_3)_2Ba, 6H_2O$. — Es wurde durch Lösen der Benzilsäure in Barytwasser und Verdunsten der mit Thierkohle entfärbten Lösung in leicht löslichen weissen Krystallkrusten gewonnen.

0,6535 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 150^0
0,0975 Wasser.

0,556 Grm. bei 150^0 getrocknet lieferten 0,2194 schwefelsaures
Baryum.

	Berechnet nach der Formel	Gefunden
	$(C_{14}H_{11}O_3)_2Ba, 6H_2O$:	
$6H_2O$	15,4	15,0
	$(C_{14}H_{11}O_3)_2Ba$:	
Ba	23,1	23,1.

Benzilsaures Silber ist ein leicht zersetzbares Salz. Der Niederschlag, welchen Höllenstein in einer neutralisirten Benzilsäurelösung hervorbringt, ist weifs, färbt sich aber bei längerem Stehen und schneller beim Erwärmen mit der Flüssigkeit dunkel. Beim Erhitzen des trockenen Salzes und

auch schon bei längerem Kochen desselben mit Wasser entsteht Benzophenon.

Der *Benzilsäureäther* fällt als ein gelbes, nach Pfeffermünze riechendes Oel, wenn die mit Chlorwasserstoff gesättigte weingeistige Lösung der Benzilsäure mit Wasser vermischt wird. Er krystallisirt nicht und zersetzt sich bei der Destillation.

Bei mehrstündigem Erhitzen der Benzilsäure auf 180° im Oelbade entsteht eine tiefrothe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarrt. In Weingeist ist sie leicht löslich und beim Verdunsten der weingeistigen Lösung scheiden sich mehrere krystallisirte Verbindungen ab, von welchen ich nur Dibenzilsäure $C_{23}H_{22}O_5$, sogenannten Tolanalkohol $C_{14}H_{12}O_2$ und Benzophenon $C_{13}H_{10}O$ anführen will. Ich habe die hier vor sich gehende complicirte Reaction noch nicht vollständig aufklären können und werde diesen Theil der Untersuchung erst später liefern.

Eine ähnliche Zersetzung scheint die Benzilsäure beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° zu erleiden; es entsteht ein rothes Oel, in welchem Dibenzilsäure nachgewiesen wurde.

Bei der Destillation der Benzilsäure geht ein rothbraunes empyreumatisch riechendes Oel über, das mit Wasserdämpfen überdestillirt werden kann, für sich erhitzt aber bei einer Temperatur von 270 bis 280° verkohlt.

Die Benzilsäure verändert sich nicht bei dreistündigem Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 150°.

Das *benzilsaure Baryum* zerlegt sich bei der Destillation mit $\frac{1}{10}$ Natronkalk in kohlensaures Salz und *Benzhydrol* :

Das Destillat war ein gelbes Oel, das in sehr niedriger Temperatur krystallinisch erstarrte. Der Siedepunkt wurde

bei 295° beobachtet; Linnemann*) giebt den des Benzhydrols zu 297° an. Die bei Winterkälte abgepressten Krystalle schmolzen bei 60°; Linnemann giebt in der citirten Abhandlung S. 8 den Schmelzpunkt 67°,5 bis 68°, dagegen S. 28 den Schmelzpunkt 57°,5 bis 58° an. Die einmal geschmolzenen Krystalle wurden erst nach sehr langem Stehen in der Kälte wieder fest.

0,3675 Grm. lieferten 1,154 Kohlensäure und 0,208 Wasser.

	Berechnet nach der Formel		Gefunden
	$C_{13}H_{12}O$		
C	156	84,8	85,6
H	12	6,5	6,3
O	16	8,7	—
	184	100,0.	

Diese Analyse, welche leider nur mit der flüssigen Substanz, nicht mit Krystallen ausgeführt werden konnte, läßt auf eine Beimengung von Benzophenon schließen, das durch den oxydirenden Einfluß des Natronkalks aus dem Benzhydrol entstanden ist. Eine Reinigung durch Destillation oder Krystallisation liefs sich mit der kleinen mir zu Gebote stehenden Menge nicht ausführen; ich versuchte deshalb, um noch einen Anhaltspunkt für das Vorhandensein des Benzhydrols zu haben, nach Linnemann's Vorschrift den Bernsteinsäureäther desselben darzustellen, und erhielt auch die von Jenem beschriebenen kleinen Schüppchen, welche bei 137 bis 138° schmolzen (Linnemann giebt den Schmelzpunkt 141° an). — Das Auftreten des Benzhydrols bei Destillation des benzilsauren Baryums ist hiermit bewiesen.

Oxydirende Substanzen, z. B. Chromsäure, verwandeln die Benzilsäure in Kohlensäure, Wasser und Benzophenon :

*) Diese Annalen CXXXIII, 8.

Auch benzilsaures Silber liefert bei trockener Destillation diese Verbindung. — Benzilsäure (1 Thl.) wird mit chromsaurem Kalium (2 Thl.), Schwefelsäure (3 Thl.) und Wasser (3 Thl.) mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt, der Rückstand nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt und das beim Verdampfen des Aethers bleibende Benzophenon durch Destillation gereinigt. Es ist wegen des heftigen Stofsens nicht rathsam, das Benzophenon nach vollendeter Oxydation mit Wasserdämpfen abzudestilliren.

Das Benzophenon siedete bei 304° (Linnemann [a. a. O.] giebt 295° , Chancel [diese Annalen LXXII, 279] 315° als Siedepunkt an), war vollkommen farblos und erstarrte in der Winterkälte. Die Krystalle schmolzen bei 44° .

1. 0,293 Grm. lieferten 0,9208 Kohlensäure und 0,1517 Wasser
2. 0,244 Grm. lieferten 0,7662 Kohlensäure und 0,1236 Wasser.

	Berechnet nach der Formel		Gefunden	
	$C_{14}H_{12}O$		1.	2.
C	168	85,7	85,7	85,6
H	13	5,4	5,7	5,6
O	16	8,9	—	—
	197	100,0.		

Die Benzilsäure erleidet bei Behandlung mit Zink und Salzsäure oder mit Natriumamalgam keine Veränderung. Jedoch bei vierstündigem Erhitzen auf 150° mit Jodwasserstoffsäure (127° Siedepunkt) wird sie durch Abgabe von 1 At. O verwandelt in *Diphenylessigsäure*, $C_{14}H_{12}O_2$. — Erhitzt man viel länger oder auf eine höhere Temperatur, so wird ein nicht näher untersuchtes Oel gebildet. — Der Inhalt der Röhren wird mit Wasser vermischt, das Ungelöste in Soda aufgenommen, aus dieser Lösung mit Salzsäure wieder gefällt und der Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Aus heissem Wasser krystallisirt die Diphenylessigsäure in Nadeln, welche Aehnlichkeit mit der Benzilsäure haben, aus Weingeist können lange flache Blätter gewonnen werden;

in kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem Wasser, Wein-
geist und Aether leicht löslich. Sie schmilzt bei 146° , giebt
bei stärkerem Erhitzen ein geringes Sublimat und färbt sich
dabei nicht roth. Auch mit concentrirter Schwefelsäure tritt
keine rothe, sondern beim Erwärmen eine grünlich-gelbe
Färbung ein.

1. 0,1818 Grm. lieferten 0,5255 Kohlensäure und 0,0965 Wasser.
2. 0,1791 Grm. lieferten 0,5186 Kohlensäure und 0,0921 Wasser.

	Berechnet nach der Formel		Gefunden	
	$C_{14}H_{12}O_2$		1.	2.
C	168	79,3	78,8	78,9
H	12	5,6	5,8	5,7
O	32	15,1	—	—
	212	100,0.		

Diphenylessigsäures Baryum, $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba$, $2H_2O$. —
In Wasser leicht lösliche, zu Büscheln vereinigte atlasglän-
zende Nadeln, die erst über 300° schmelzen.

0,471 Grm., lufttrocken, lieferten bei 200° 0,0300 Wasser.

0,438 Grm., bei 200° getrocknet, lieferten 0,1842 schwefelsaures
Baryum.

	Berechnet nach der Formel	Gefunden
	$(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba$, $2H_2O$:	
$2H_2O$	6,2	6,3
	$(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba$:	
Ba	24,5	24,6.

Diphenylessigsäures Silber, $C_{14}H_{11}AgO_2$, $2H_2O$. — Weißer,
aus feinen kleinen Nadeln bestehender Niederschlag, den
salpetersaures Silber in einer neutralen Lösung der Diphenyl-
essigsäure hervorbringt. Am Lichte schwärzt er sich.

0,724 Grm. lieferten bei 100° 0,0726 Wasser.

0,698 Grm. lieferten 0,2813 Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel	Gefunden
	$C_{14}H_{11}AgO_2$, $2H_2O$	
$2H_2O$	10,1	10,0
Ag	30,4	30,3.

Diphenylsumpfgas, $C_{13}H_{12}$. — Das Baryumsalz der Diphenylelessigsäure liefert bei der Destillation mit wenig Natronkalk ein Oel, das in sehr niedriger Temperatur krystallisirte. Es wurde in Weingeist gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, verdunstet und der Rückstand in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht.

Klinorhombische Prismen, äusserst angenehm nach Orangen riechend, bei $26^{\circ},4$ schmelzend, in Aether und Weingeist leicht löslich. Die ätherische Lösung giebt mit Brom nach einiger Zeit einen Niederschlag.

0,2805 Grm. lieferten 0,7043 Kohlensäure und 0,1395 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{13}H_{12}$		Gefunden
C	156	92,8	92,1
H	12	7,2	7,4
	168	100,0.	

Die Diphenylelessigsäure wird sehr schwierig von Chromsäure angegriffen. Nach 12stündiger Einwirkung von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure im Wasserbade war der grösste Theil der Säure unverändert geblieben, dabei aber ein Harz entstanden, das sich schwer reinigen, namentlich von Chromoxyd trennen liess. Durch sehr oft wiederholtes Lösen und Krystallisirenlassen wurden Krystalle von Benzophenon (Schmelzpunkt 45°) gewonnen, das sich nach der Gleichung

gebildet hat.

Die Umwandlung des Benzils in Benzilsäure durch Aufnahme von Wasser, wenn es mit Wasser oder mit weingeistigem Kali erhitzt wird, spricht sehr zu Gunsten der Ansicht, dass es das Anhydrid der Benzilsäure ist. Ich versuchte jetzt auch aus der Benzilsäure das Benzil durch Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid darzustellen. — Beim

Mischen der trockenen Säure in kleinen Portionen mit dem Phosphorsäureanhydrid, welches sich in einem weiten Probirrohr befand, färbte sich die Masse unter starker Wärmeentwicklung violett, und bildete, als zuletzt noch gelinde erwärmt worden war, nach dem Erkalten eine harte Masse. Diese wurde mit Wasser behandelt, der in Wasser unlösliche Rückstand in Weingeist gelöst, die Lösung mit Thierkohle digerirt, filtrirt und verdunstet. Es schieden sich zuerst Krystalle der Dibenzilsäure, $C_{28}H_{22}O_5$, ab und zuletzt blieb ein dickflüssiges, auch nach Monaten nicht krystallisirendes Oel. Diese Eigenschaft nicht zu krystallisiren scheint mir noch kein Beweis, daß der Rückstand nicht Benzil sei; denn ich habe bei diesem Körper zu oft beobachtet, daß er in nicht ganz reinem Zustande genau dasselbe Verhalten zeigt und sich dann als dickes Oel statt in Krystallen aus seiner Lösung abscheidet. Zwei Versuche machen mir wenigstens das Vorhandensein von Benzil in diesem Oel sehr wahrscheinlich. Es wurde aus demselben durch Erhitzen mit Wasser auf 200° und durch Kochen mit weingeistigem Kali reine Benzilsäure dargestellt.

Noch einige Versuche, die ich mit dem Benzil angestellt habe, mögen hier kurz erwähnt werden.

Das mit Natronkalk gemengte Benzil giebt beim Erhitzen ein aus Benzol und Benzophenon bestehendes Destillat; das Benzophenon wurde vollkommen gereinigt und in Krystalle übergeführt.

Wird das Benzil mit einer weingeistigen Lösung von Kaliumsulfhydrat in zugeschmolzenen Röhren auf 120° erhitzt, so verwandelt es sich in Benzoïn und Toluylenoxyd. Beide Verbindungen wurden in so reinem Zustande gewonnen, daß ihre Identität durch Schmelzpunkt und Elementaranalyse festgestellt werden konnte. Die folgenden Gleichungen veranschaulichen diese Metamorphose :

Schon mehrere Chemiker haben versucht, eine rationelle Formel für die Benzilsäure aufzustellen. Die von Grimaux *) gegebene

der sich die von Kekulé **)

anschließt, läßt ihre nahe Beziehung zur Glycolsäure nicht erkennen. Lagert man dagegen die beiden Atome Phenyl an ein und dasselbe Kohlenstoffatom, wie Oppenheim ***) und Städeler †) vorgeschlagen haben :

und wie auch die nicht ganz glücklich gewählte Formel von Limpricht und Schwanert ††) ausdrücken soll :

so wird damit der Ansicht, die Benzilsäure als Diphenylglycolsäure zu betrachten, ein nicht mißzuverstehender Ausdruck gegeben. Die Benzilsäure und die ihr nahestehenden Verbindungen bekommen dann die folgenden Formeln :

*) Dictionnaire de chimie par Wurtz I, 552.

**) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1869, 611.

***) Daselbst 1869, 281.

†) Diese Annalen CLI, 45.

††) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1869, 135.

79) Ueber das Benzoin;

von A. Jena und H. Limpricht.

Mit der Untersuchung verschiedener Glieder der Toluylengruppe beschäftigt, konnten wir es nicht umgehen, mehrere von anderen Chemikern gemachte Angaben über das Benzoin einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen. Unsere Resultate, die nur zum Theil mit jenen Angaben übereinstimmen, theilen wir im Folgenden mit.

Hinsichtlich des Schmelzpunktes schon weichen unsere Beobachtungen ab. Derselbe liegt nicht bei 120°, wie zuerst Liebig und Wöhler und später alle Chemiker angeben, sondern bei 137°. Wir haben zur Feststellung dieser Thatsache zu verschiedenen Zeiten von uns selbst aus Bittermandelöl mit Cyankalium, ferner aus Toluylenalkohol mit Salpetersäure dargestelltes und endlich von Trommsdorf in Erfurt und Marquardt in Bonn bezogenes Benzoin, nachdem wir uns nach mehrmaligem Umkrystallisiren durch die Elementaranalyse von seiner Reinheit überzeugt hatten, geprüft, und immer den Schmelzpunkt 137° beobachtet.

Das Benzoin geht bei der Destillation fast unverändert über, nur zuletzt tritt Bittermandelöl in geringer Menge auf;