Ueber die Darstellung des Radicals der Benzoësäure; von *Demselben*.

In der Benzoësäure und vielen daraus sich ableitenden Verbindungen wird bekanntlich seit den Untersuchungen von Liebig und Wöhler das Radical *Benzoyl* $C_{14}H_5O_2$ angenommen, welches seinerseits wieder als aus *Phenyl* $C_{12}H_5$ und *Carbonyl* C_2O_2 gepaart betrachtet werden kann. Es ist bekannt, mit welcher Leichtigkeit sich dieses Radical aus einem Typus in einen anderen überführen läßt; man hat aber noch nicht versucht, es zu isoliren.

Die Alkoholradicale *Aethyl* und *Methyl* wurden schon vor längerer Zeit von Frankland aus ihren Jodverbindungen durch Einwirkung von Zink bei höherer Temperatur für sich erhalten. Später hat Wurtz das Amyl, Butyl und ähnliche Radicale durch Behandlung ihrer Jodüre mit Natrium isolirt. Ferner haben Berthelot und Luca *) das *Allyl* durch Erwärmen des Allyljodürs mit Natrium erhalten, sowie dieselbe Reaction von Cannizzaro und Rossi**) zur Isolirung der Radicale der aromatischen Alkohole, und von Fittig zur Darstellung des *Phenyls* angewendet wurde.

Von den sauerstoffhaltigen Radicalen der Säuren hat man bis jetzt das *Cuminy* dargestellt, und zwar durch Einwirkung des Chlorides desselben auf *Cuminylwasserstoff* oder Cuminylnatrium (Chiozza ***).

Aus dem Butyrylchlorid erhielt Freund †) durch Behandlung mit Natriumamalgam das *Butyryl*.

*) Diese Annalen C, 361.

**) Daselbst CXXI, 250.

***) Daselbst LXXXIV, 102.

†) Diese Annalen CXVIII, 33.

Ich versuchte die Darstellung des *Benzoyls* durch Behandlung von Benzoylchlorid mit Natrium und gelangte dabei zu folgenden Resultaten.

Um die Einwirkung zu mäßigen, vermischte ich das Benzoylchlorid mit wasserfreiem Aether und wandte zunächst statt des Natriums das Amalgam desselben an. Unter schwacher Wärmeentwicklung begann die Reaction und nach einiger Zeit mußte ich im Wasserbad erwärmen, um sie zu Ende zu bringen. Die ätherische Lösung wurde nach 24 Stunden von dem Chlornatrium und Quecksilber abfiltrirt, mit Wasser geschüttelt, um einen kleinen Rest unzersetzten Benzoylchlorids zu zerstören, und nach dem Abdestilliren des größten Theils des Aethers in einem verschlossenen Gefäße sich selbst überlassen.

Es begann bald die Abscheidung kleiner farbloser Krystalle, deren Menge einige Tage lang zunahm. Sie wurden durch ein Filter von der Mutterlauge getrennt, mit Aether abgewaschen und aus kochendem Aether umkrystallisirt.

Die Analyse der Krystalle zeigte, daß sie die Zusammensetzung des Radicals *Benzoyl* besaßen.

Es gaben nämlich bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd :

- I. 0,173 Grm. Substanz 0,507 Kohlensäure und 0,082 Wasser.
- II. 0,106 Grm. 0,311 Kohlensäure und 0,052 Wasser.
- III. 0,216 Grm. 0,634 Kohlensäure und 0,100 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet vergleichen sich diese Zahlen mit der Theorie folgendermaßen :

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₄	84	80,00	79,94	80,01	80,09
H ₆	5	4,76	5,24	5,45	5,01
O ₃	16	15,24	—	—	—
	105	100,00.			

Bei Verbrennung I und II wurde die Mischung im Mörser vorgenommen, wodurch bei der geringen Menge der angewandten Substanz der höhere Wasserstoffgehalt seine Erklärung findet.

Die Krystalle sind kleine farblose Prismen von starkem Glasglanz; sie schmelzen bei 146° C. und lassen sich unverändert sublimiren. In Alkohol und Aether lösen sie sich nur schwer auf und es bedarf großer Mengen kochenden Aethers, um sie umzukrystallisiren. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich auf und erst beim stärkeren Erhitzen tritt Bräunung ein. Auf Zusatz von Wasser scheiden sie sich, wie es scheint, unverändert in feinen langen Nadeln ab. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung tritt eine vorübergehende röthliche Färbung ein; auf Zusatz von Wasser fällt ein Oel nieder, während die darin abfiltrirte Flüssigkeit mit Säuren kleine farblose Krystallnadeln abscheidet, die sich wie Benzoësäure verhielten. Ich hatte nicht Substanz genug, um durch quantitative Versuche diefs festzustellen.

Dieses Verhalten unterscheidet das Benzoyl wesentlich von dem Benzil Laurent's, dessen Zusammensetzung damit übereinstimmt. Der Schmelzpunkt des Benzils wird zu 90 bis 92° C. angegeben; es ist ferner in Alkohol oder Aether leicht löslich, und nachdem es in heißer alkoholischer Kalilauge gelöst worden ist, findet auf Zusatz von Wasser keine Trübung statt, während Säuren Benzilsäure abscheiden.

Die Bildung des Benzoyls aus dem Benzoylchlorid erklärt sich einfach durch Entziehung des Chlors durch das Natrium:

Offenbar muß indessen das Moleculargewicht des Benzoyls verdoppelt werden, wodurch es die Formel $\left. \begin{matrix} \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2 \\ \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2 \end{matrix} \right\}$ erhält.

Die Zersetzung des Benzoyls durch alkoholische Kali-

lauge erklärt sich in folgender Weise. Zunächst findet eine Spaltung in Benzoësäure und Benzoëaldehyd statt :

Letzterer wird bekanntlich aber von alkoholischer Kalilauge weiter in Benzoësäure und Benzoëalkohol verwandelt :

Auf Zusatz von Wasser schlägt sich daher der Benzoëalkohol in Oeltropfen nieder.

Die Mutterlauge, woraus die Krystalle von Benzoyl sich abgesetzt hatten, setzte beim Verdampfen keine weiteren Krystalle ab. Sie wurde in eine Retorte gebracht und destillirt. Es ging hierbei zuerst Benzoësäure über, die im Retortenhals krystallinisch erstarrte, dann aber kam bei 250° C. ein gelbliches Oel, welches in Alkohol gelöst und mit Kalilauge versetzt wurde. Auf Zusatz von Wasser schied sich wieder ein Oel ab, das nach dem Trocknen über Chlorcalcium rectificirt wurde und dann bei der Analyse folgende Resultate gab :

I. 0,101 Grm. Substanz gaben 0,296 Kohlensäure und 0,055 Wasser.

II. 0,272 Grm. davon gaben 0,798 Kohlensäure und 0,153 Wasser.

Diese Mengen entsprechen folgender procentischer Zusammenstellung :

	I.	II.
Kohlenstoff	80,00	80,04
Wasserstoff	6,04	6,23.

Diese Zusammensetzung läßt sich in der Weise deuten, dafs es ein Gemenge von unverändertem Benzoyl und Benzoëalkohol war. Es enthält nämlich das

Benzoyl			der Benzoëalkohol		
C ₁₄	84	80,00	C ₁₄	84	77,78
H ₅	5	4,76	H ₈	8	7,40
O ₂	16	15,24	O ₂	16	14,82
<hr/>			<hr/>		
	105	100,00		108	100,00.

Ich habe auch das Natrium unmittelbar auf eine ätherische Lösung von Benzoylchlorid einwirken lassen, wobei nur eine geringe Entwicklung von Wasserstoffgas stattfand (wahrscheinlich durch Spuren von Wasser veranlaßt). Zunächst wurde durch Abkühlung die Reaction verlangsamt, dann aber dieselbe durch gelindes Erwärmen im Wasserbad unterstützt, wobei die Einrichtung getroffen war, daß der verdampfende Aether wieder verdichtet zurückfloß. Nach beendigter Zersetzung wurde die Lösung abfiltrirt, das Filtrat mit Wasser geschüttelt und mit Kalilauge zur Entfernung der entstandenen Benzoësäure gekocht. Nachdem in dieser Weise der Aether und die Benzoësäure entfernt waren, blieb eine gelbliche öartige Flüssigkeit zurück, die für sich abdestillirt wurde. Das Destillat löste sich leicht in Aether und die Lösung setzte wie früher kleine Krystalle ab, deren Menge jedoch nur gering war. Nachdem der Aether durch Verdunsten entfernt war, blieb ein Gemenge eines Oels mit Krystallen zurück, das ohne weitere Reinigung der Analyse unterworfen wurde. Es gaben hierbei :

0,201 Grm. Substanz 0,586 Kohlensäure und 0,113 Wasser, oder in 100 Theilen :

Kohlenstoff	79,50
Wasserstoff	6,21.

Auch diese Analyse spricht dafür, daß es ein Gemenge von Benzoyl und Benzoëalkohol war, welcher letztere bei dem Kochen mit Kalilauge, wie oben erklärt, entstanden war.