besonders beim Erhitzen rasch zersetzt und geben an unterschwefligsaures Natron etwa $\frac{3}{4}$ ihres Jodgehalts ab. Die Analysen der stark geprefsten, also natürlich nach öl- und jodkaliumhaltigen Krystalle ergaben nach Abzug des Jodkaliums im Mittel 42,56 pC. C, 7,51 H, 39,57 J und 10,36 O, Zahlen, welche sich auf die Formel $C^{20}H^{18}O^2$, $2 HO + J$ zu beziehen scheinen (Rechnung : 40,13 pC. C, 6,69 H, 42,47 J und 10,71 O). Das durch Zersetzung dieser Krystalle mit weingeistigem Kali erhaltene Oel von 5,32 Dampfdichte hielt 80,04 pC. C, 11,73 H, war also wie das Wurmsamenöl selbst zusammengesetzt und ohne Zweifel wieder ein Gemenge der beiden Verbindungen $C^{20}H^{18}O^2$ und $C^{20}H^{16}$.

Laboratorium der polytechnischen Schule in Hannover,
Juli 1863.

Ueber einige Reactionen des Benzoylwasserstoffs;

von A. H. Church *).

Einwirkung von Natrium auf Benzoylwasserstoff. — Es ist beobachtet worden, daß bei dem Erhitzen von Natrium mit reinem Benzoylwasserstoff sich kein Wasserstoff entwickelt, obgleich das Metall sich auflöst. Gerhardts hat in seinem *Traité de chimie organique* bei der Anführung dieser Beobachtung, wegen der Sonderbarkeit eines solchen Verhaltens, einen Zweifel bezüglich der Richtigkeit derselben angedeutet. Die Sache erfordert offenbar weitere Aufklärung, aber die

*) Philosophical Magazine [4] XXV, 522.

Geneigtheit der fraglichen Substanzen, sich zu oxydiren und anderweitig zu verändern, machte die Untersuchung in keiner Weise einladend. Doch bin ich bei der Durchführung derselben mit mehreren interessanten Resultaten belohnt worden, die ich hier mittheilen will.

Nach der Darstellung einer gewissen Menge Benzoylwasserstoff im Zustand vollkommener Reinheit beschloß ich, ihn mit Natrium in Anwesenheit eines indifferenten Lösungsmittels zusammen zu bringen. Ich wählte hierzu den zwischen 100 und 110° siedenden Theil der Steinkohlentheer-Naphta. Nach dem Entwässern dieser Flüssigkeit löste ich in ihr eine abgewogene Menge (etwa $\frac{1}{20}$ von dem Gewicht der angewendeten Naphta) Benzoylwasserstoff auf. In diese Flüssigkeit, welche sich in einem kleinen langhalsigen Kolben mit aufgesetzter Kühlröhre befand, wurde ein abgewogenes reines, an einen Platindraht befestigtes Natriumkügelchen gebracht, und der Kolben gelinde erwärmt bis die Einwirkung eintrat. Diese wurde manchmal so heftig, daß eine Mäfsigung derselben durch Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser nothwendig war. Es wird hierbei gar kein Gas entwickelt, und wenn die Einwirkung vollendet ist, so bleibt das Kügelchen geschmolzenen Natriums selbst bei längerem Kochen der Flüssigkeit blank und die dunkelgrünen Krusten der neuen Natriumverbindung bilden sich nicht mehr. Aber weitere Versuche zeigten, daß man diese Reaction besser in der Gewalt hat, wenn man Natriumamalgam an der Stelle von reinem Natrium anwendet; die neue Verbindung wird dann in fast farblosen gallertartigen Flocken erhalten. Um die Natur des Vorgangs quantitativ zu ermitteln, habe ich bei mehreren Versuchen das noch rückständige Natrium gewogen (es wurde aus dem Kolben nach dem Erkalten desselben genommen und sofort in ein tarirtes, persisches Steinöl enthaltendes Gefäß gebracht); der Gehalt an Natrium in der sich bildenden Verbindung

wurde auch durch directe Bestimmung der Menge dieses Metalls ermittelt, welche in der aus einem bekannten Gewicht Benzoylwasserstoff entstandenen Substanz enthalten war. Unter den folgenden Analysen — den übereinstimmenderen aus einer großen Zahl — gehen die beiden ersten auf die mit reinem Natrium, die zwei letzten auf die mit Natriumamalgam dargestellte Verbindung. Obgleich ich durch die Kolben einen langsamen Strom von Stickgas gehen liefs, um Oxydation während des Versuches zu verhüten, bildeten sich doch stets kleine Mengen von benzoësaurem Natrium. Dieser Umstand erklärt die starken Abweichungen in den von mir gefundenen Resultaten, nach welchen der Procentgehalt an Natrium sich manchmal bis um 3 pC. verschieden ergab :

I.	3,13 Grm.	C_7H_5O , H lösten	{	0,695 Grm.	Na nach d. Analyse.
			{	0,671 „	„ „ aus d. Differenz.
II.	0,76 „	„	{	0,169 „	„ nach d. Analyse.
			{	0,149 „	„ aus d. Differenz.
III.	1,045 „	„		0,218 „	„ nach d. Analyse.
IV.	1,019 „	„		0,22 „	„ nach d. Analyse.

Diese Zahlen entsprechen folgenden Procentgehalten an Natrium :

I.	II.	III.	IV.
im Mittel	im Mittel		
17,83	17,3	17,18	17,75,

was auf die empirische Formel C_7H_5O , Na hinweist, nach welcher sich 17,83 pC. Natrium berechnen. Diese Formel ist aus mehreren Gründen nicht wohl zulässig. Sie lediglich zu verdoppeln würde sie nicht verständlicher machen, aber ich glaube, dafs das Verhalten der Natriumverbindung zu Wasser darauf hindeutet, wie man, was durch die verdoppelte Formel ausgedrückt ist, sich aus zwei Verbindungen bestehend zu denken habe. Die Natriumverbindung giebt nämlich bei der Behandlung mit Wasser (oder Säuren) Benzylalkohol,

Benzoylwasserstoff und Natronhydrat, entsprechend der Gleichung :

Nehmen wir nun für die ursprüngliche Natriumverbindung die Formel :

an, so erklärt sich die Umsetzung mit Wasser in folgender Weise :

Die Richtigkeit dieser Gleichungen findet in allen bis jetzt gemachten Beobachtungen ihre Bestätigung. Es spricht für sie die Menge des in Verbindung gehenden Natriums; so- dann, daß weder bei der Einwirkung des Natriums auf den Benzoylwasserstoff noch bei der des Wassers auf die ent- stehende Natriumverbindung Wasserstoff entwickelt wird; ferner, daß wirklich, wie oben erwähnt, (annähernd) 1 Aeq. Benzylalkohol und 1 Aeq. Benzoylwasserstoff auf 2 Aeq. Natronhydrat entstehen; aber vor Allem die Natur der zwei Endproducte, Benzylalkohol und Benzoylwasserstoff, bezüglich deren Bildung als das Wahrscheinlichste anzunehmen ist, daß sie durch die Einwirkung des Wassers auf die entsprechen- den Natriumverbindungen entstehen. Ich muß indessen hier bemerken, daß bei dem Erhitzen von Natrium mit Benzoyl- wasserstoff die Einwirkung manchmal, wenn erst halb voll- endet, einhält; es ist diese Erscheinung schwierig zu er- klären, außer wenn man annimmt, daß Benzoyl an der Stelle des Benzoylnatriums entstehe.

Da die Natriumverbindungen weder eine genaue Analyse noch eine vollständige Scheidung der einen von der anderen zulassen, so habe ich die Identität des Benzylalkohols und des Benzoylwasserstoffs, welche aus den Natriumverbindungen bei Einwirkung von Wasser entstehen, nicht allein durch Vergleichung mit den in gewöhnlicher Weise erhaltenen Substanzen festgestellt, sondern ich habe auch die Einwirkung von Chlorwasserstoff und von Chlorbenzoyl auf jene Verbindungen untersucht.

Wird Chlorwasserstoffgas durch Benzol, in welchem die Natriumverbindungen suspendirt sind, geleitet, so entsteht Chlorbenzyl. Diese Flüssigkeit, von welcher Cannizzaro*) nachwies, dafs sie mit einfach-gechlortem Toluol identisch ist, siedet bei 185° C.; sie destillirt zugleich mit einer gewissen Menge wieder gebildeten Benzoylwasserstoffs. Wenn bei diesem Versuche Chlorbenzoyl an der Stelle von Chlorwasserstoffsäure angewendet wird, so bleibt nach der Abscheidung von Chlornatrium bei dem Abdestilliren des Benzols als Rückstand eine theilweise krystallinische Masse, welche, so weit sich theoretisch beurtheilen läfst, Benzoyl und benzoësaures Benzyl enthalten sollte :

Aber ich konnte bisher, dafs der Vorgang wirklich so erfolgt, noch nicht vollständig erweisen, wegen der Schwierigkeit, die Producte der Reaction von einander zu scheiden und zu reinigen.

Nach Gerhardt entwickelt der Cumylwasserstoff beim Erhitzen mit Kalium Wasserstoff unter Bildung von Cumylkalium :

*) Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1855, 621.

Es ist mir nicht gelungen, dieses Resultat zu erhalten. Wenn Kalium oder Natrium und Cuminol bis zu dem Siedepunkt der letzteren Substanz erhitzt werden, so wird in der That eine gewisse Menge Wasserstoff frei, aber weit weniger als der eben gegebenen Gleichung entspricht; diese Gasentbindung ist von einer tiefer gehenden und unregelmässigen Zersetzung begleitet, und eine solche Zersetzung kommt auch in der Benzoylreihe vor. Werden jedoch Cuminol und Natriumamalgame so wie oben beschrieben in Naphta (Cymol selbst kann angewendet werden) zusammengebracht, so entstehen die Natriumverbindungen des Cuminalkohols und Cumylnatrium in äquivalenten Mengen. Bei der Einwirkung von Wasser auf diese Verbindungen wird einerseits Cumylwasserstoff wieder gebildet und andererseits Cuminalkohol frei:

Der in dieser Art erhaltene Cuminalkohol ist identisch mit dem in kleiner Menge im Kümmelöl vorkommenden und mit dem aus Cuminol durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung dargestellten. Er siedet bei 244° C. — Aufser den genannten zwei Substanzen tritt ein etwas zäher ölartiger Körper unter den Producten dieser Reaction auf. Dieses Oel destillirt erst bei hoher Temperatur, oberhalb 300°, und ist anscheinend identisch mit Gerhardt's Cumyl. Es läßt sich leichter in einer anderen Weise erhalten. Wird das Product der Einwirkung von Natrium auf Cuminol mit Chlorcumyl behandelt, so bildet sich das Radical, indessen zugleich mit cuminsaurem Cymenyl. Diese Verfahrungsweise, welche Gerhardt angewendet hat, giebt somit ein gemischtes Product; und diese Thatsache erklärt eine oder zwei von diesem Chemiker beobachtete Anomalien, namentlich bezüglich der Einwirkung von

Chlorbenzoyl auf die von ihm als *cumylure de potassium* bezeichnete Verbindung. Werden die oben genannten Körper gemischt und erhitzt, so geht grofsentheils die Umwandlung gemäß folgender Gleichung vor sich :

Zwei Verfahren, Benzylalkohol zu erhalten, sind ausser der oben gegebenen Reaction beschrieben worden. Cannizzaro stellte ursprünglich diesen Körper durch die Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Bittermandelöl dar; aber Friedel *) hat in neuerer Zeit ihn aus demselben Material durch die gleichzeitige Einwirkung von Wasser und Natrium (Natriumamalgam) erhalten. Diese in gewisser Beziehung analogen Reactionen lassen sich ausdrücken durch die Formeln :

Inzwischen entsteht manchmal, namentlich wenn man Friedel's Verfahren abändert, zugleich mit dem Benzylalkohol eine weisse krystallinische Substanz, welche ich zum Gegenstand weiterer Untersuchung gemacht habe.

Vereinte Wirkung von Natrium und Wasser auf Benzoylwasserstoff. — Zu einem innigen Gemische von 10 Th. reinem Benzoylwasserstoff und 1 Th. Wasser setzt man so viel Natriumamalgam, dafs darin 5 Th. Natrium enthalten sind; diese Substanzen werden wiederholt geschüttelt, unter allmählichem Zusatz von noch 2 Th. Wasser. Der Kolben, in welchem man die Einwirkung vor sich gehen läfst, ist nach dem Zusatz von noch etwas Natriumamalgam mit einem Was-

*) Diese Annalen CXXIV, 324.

serstoffentwickelungsapparat zu verbinden und dann 10 bis 14 Tage lang unter häufigem Umschütteln und jedesmaligem Zusetzen einiger Tropfen Wasser stehen zu lassen. Nach beendigter Einwirkung findet man in dem Kolben eine wässrige Lösung von Natron und benzoësaures Natron zusammen mit einer halbfesten Masse, die hauptsächlich aus Benzylalkohol und einer neuen weissen krystallinischen Substanz besteht, welche entweder jener Masse allmählig durch wiederholte Behandlung mit sehr verdünntem siedendem Alkohol entzogen, oder von den sie begleitenden Körpern durch wiederholtes Digeriren mit starker Natronlösung befreit werden kann. Die auf diese Art gereinigte Substanz wird einmal aus verdünntem siedendem Alkohol umkrystallisirt, dann mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet, einmal mit kaltem absolutem Aether gewaschen und dann zweimal aus derselben, bis zum Sieden erhitzten Flüssigkeit umkrystallisirt. Die auf diese Art erhaltene Substanz ergab eine der Formel C_7H_5O entsprechende Zusammensetzung :

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	77,51	77,61	77,78
Wasserstoff	7,69	7,70	7,41
Sauerstoff	14,80	14,69	14,81
	100,00	100,00	100,00.

Wenn auch diese analytischen Resultate der Formel des Benzylalkohols, C_7H_5O , so nahe entsprechen, so ist es doch kaum wahrscheinlich, daß diese Formel das Atomgewicht der neuen Substanz richtig ausdrücke; letztere steht, wie ich vermuthen möchte, zu dem wahren Benzylalkohol etwa in derselben Beziehung, wie das Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$ zu dem wahren Benzoësäure-Aldehyd. Unter Voraussetzung, daß der neuen Substanz die verdoppelte Formel, $C_{14}H_{16}O_2$, zukomme, schlage ich für dieselbe die einstweilige Bezeichnung

Dicresol vor. Ich habe noch keine bestimmten Verbindungen dieser Substanz erhalten können, so dafs ihr wahrer Character und ihre Stellung im System noch unentschieden bleibt.

Das *Dicresol* ist unlöslich in kaltem Wasser, aber es löst sich in geringer Menge in siedendem Wasser und bei dem Erkalten dieser Lösung scheidet sich eine geringe Menge perlglänzender Blättchen aus. Es ist reichlicher löslich in siedendem Aether, und sehr leicht löst es sich in heifsem Alkohol. Es löst sich auch in Benzol. Die Anwesenheit von Benzylalkohol, selbst einer Spur desselben, macht das *Dicresol* viel löslicher und hindert das Krystallisiren desselben.

Das *Dicresol* löst sich in Schwefelsäure mit tief-grüner Färbung. Durch Kochen mit Salpetersäure wird es theilweise zu Nitrobenzoësäure, theilweise zu einem gelben Nitro-Substitutionsproduct umgewandelt. Wird es eine Zeit lang mit starker Kalilösung erhitzt, so löst es sich theilweise, aber ohne Färbung, während es zum gröfseren Theil unverändert bleibt.

Bei dem Kochen einer Lösung von *Dicresol* in Naphta mit Kalium entwickelt sich Wasserstoff und eine rothe Verbindung entsteht; doch geht die Reaction nur unvollständig und in wenig befriedigender Weise vor sich.

Das *Dicresol* schmilzt bei oder nahezu bei 129° C. und bleibt beim Abkühlen lange, bis das Thermometer 70° C. zeigt, flüssig. Es siedet bei sehr hoher Temperatur und kann nicht, ohne dafs es sich theilweise zersetzt, destillirt werden. Die sublimirte Substanz setzt sich in verwickelt gewundenen Formen von grofser Schönheit an. Das *Dicresol* krystallisirt aus seinen verschiedenen Lösungsmitteln so undeutlich, dafs ich nicht bestimmen konnte, welchem Krystall-

system es zugehört. Leider hat mir sein chemisches Verhalten kein Mittel dargeboten, sein Atomgewicht in bestimmter Weise festzustellen; und der sehr hoch liegende Siedepunkt wie der Umstand, daß es sich bei der Destillation theilweise zersetzt, machen eine Ermittlung seiner Dampfdichte unmöglich.

Als Unterscheidungsmittel für Dicresol und Benzoin, welchem das erstere in einigen Beziehungen ähnlich ist, können die verschiedenen Schmelzpunkte (der des Dicresols liegt um 10° C. höher), dann die grüne Färbung des Dicresols mit Schwefelsäure und sein indifferentes Verhalten gegen starke Kalilösung dienen. Das Benzoin selbst nimmt bei der Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser theilweise Wasserstoff auf, unter Bildung einer anscheinend mit dem Dicresol identischen Substanz.

Ich habe in der Cumylreihe einen anscheinend mit dem Dicresol homologen Körper erhalten, aber die Menge desselben war für eine quantitative Analyse ungenügend. Es scheint, daß das Verfahren zur Umwandlung eines Aldehyds in den entsprechenden Alkohol, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung des Aldehyds in einer indifferenten Flüssigkeit, wie z. B. Benzol, und nachfolgende Behandlung der so gebildeten Natriumverbindungen mit Wasser, sehr allgemeiner Anwendung fähig ist. Zugleich wird die (bei Friedel's Verfahren) auf der Anwesenheit eines ätzenden Alkali's beruhende Veränderung des Aldehyds durch diese Theilung der Reaction in zwei getrennte Abschnitte verhütet.