

Kupfersalz, $(C_{14}H_{11}O_3)_2Cu$. Hellgrüner, wasserfreier Niederschlag. Zersetzt sich leicht schon bei gelindem Erwärmen.

Silbersalz, $C_{14}H_{11}O_3Ag$. Weisser, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag.

Gegen Fe_2Cl_6 , $Hg_2(NO_3)_2$, $HgCl_2$ und Bleisalze verhalten sich die Salze der Phenylmandelsäure wie die der Methylmandelsäure; mit $FeSO_4$ dagegen geben sie einen weissen, gleichfalls in heissem Wasser schmelzenden Niederschlag.

Chur, 25. Oktober 1881.

447. Richard Meyer: Notiz über Darstellung und Eigenschaften des Benzylalkohols.

(Eingegangen am 27. Oktober.)

Schon vor längerer Zeit hat Hr. Joh. Rosicki auf meine Veranlassung einige gelegentliche Versuche über die Darstellung des Benzylalkohols aus Benzaldehyd angestellt. Da dieselben zu einer nicht unerheblichen Verbesserung der Methode geführt haben, so möge ihr Ergebniss hier eine Stelle finden.

Veranlassung zu diesen Versuchen war die Beobachtung, dass die Zersetzung des Benzaldehyds in Benzalkohol und Benzoësäure durch die Einwirkung von alkoholischem Kali, selbst bei längerem Stehen und Kochen am Rückflusskühler ziemlich unvollständig ist. Auch entsteht ein nicht unbeträchtlicher Verlust durch Verharzung.

Weit glatter verläuft die Umsetzung, wenn man statt der alkoholischen eine wässrige Kalilösung anwendet. Nach mehrfachen Versuchen blieb man schliesslich bei dem folgenden Verfahren stehen.

10 Theile Benzaldehyd (es wurde natürlicher verwendet) werden, am besten in einem Stöpselfylinder, mit einer Lösung von 9 Theilen Kaliumhydroxyd in 6 Theilen Wasser versetzt, bis zur bleibenden Emulsion geschüttelt und die Mischung eine Nacht sich selbst überlassen. Durch Ausscheidung von benzoësaurem Kalium findet man dann das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt. Man fügt nun soviel Wasser hinzu, als zur Auflösung der Krystalle erforderlich ist, wobei auch der entstandene Benzalkohol vollständig in Lösung geht. Hierauf wird die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, der letztere abdestillirt und das zurückbleibende Oel, ohne zu trocknen, rectificirt. Nachdem der Rest des Aethers und etwas Wasser fortgegangen, steigt das Thermometer rasch auf den Siedepunkt des Benzylalkohols, und es geht sofort das Meiste innerhalb zwei bis drei Graden über. Ganz zuletzt steigt das Thermometer sehr hoch und im Kolben bleibt ein wenig einer harzigen, nach dem Erkalten fest werdenden Masse.

Die Ausbeute betrug, im Mittel aus drei Operationen, 92 pCt. der theoretischen, während bei einer Darstellung mit alkoholichem Kali nur 43 pCt. erhalten wurden. Niederist¹⁾ stellte den Benzylalkohol aus Benzylchlorid durch 23 stündiges Kochen mit der ca. 25 fachen Menge Wasser dar und erhielt 76 pCt. der theoretischen Ausbeute.²⁾

Wie bereits erwähnt, ist es nicht zweckmässig, den Benzylalkohol vor der Destillation zu trocknen. Mit Chlorcalcium verbindet er sich³⁾, und festes Kali scheint ihn anzugreifen; wenigstens beobachtet man, wenn man mit Kali trocknet, die Bildung eines sehr hoch siedenden Körpers, und bei der Destillation bleibt eine krystallinische Substanz zurück.

Die im obigen beschriebene Methode dürfte sich auch für die Spaltung anderer Aldehyde eignen.

Der Benzylalkohol wird in den Lehrbüchern als unlöslich in Wasser bezeichnet. Nach den soeben mitgetheilten Beobachtungen ist diese Angabe nicht correct. Auch aus der Abhandlung von Niederist geht hervor, dass dieser Chemiker die Löslichkeit des Benzalkohols in Wasser gleichfalls beobachtet hat, ohne es aber direct auszusprechen⁴⁾. Es schien mir der Mühe werth, dieses Löslichkeitsverhältniss quantitativ zu ermitteln.

Zu dem Versuche diente ein Präparat, welches durch Schütteln zuerst mit einer verdünnten Lösung von NaHSO_3 , dann mit Sodalösung, von etwa beigemengtem Benzaldehyd und Benzoësäure sorgfältig befreit war. Den corrigirten Siedepunkt desselben fand ich bei 204°.

Der Alkohol wurde mit einer, zur völligen Lösung unzureichenden Menge Wasser geschüttelt, die Lösung abgehoben und durch zweimaliges Filtriren vollkommen klar erhalten. Ihre Menge betrug 53.8 g; die Versuchstemperatur 17°.

Die wässrige Lösung wurde nun wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug abgedampft und der zurückbleibende Alkohol nach längerem Stehen über Schwefelsäure gewogen. Sein Gewicht betrug 2.068 g. Danach lösen 100 Theile Wasser bei 17°

$$\frac{2.068 \cdot 100}{53.8 - 2.068} = 4.0 \text{ Theile Benzalkohol.}$$

¹⁾ Liebig's Annalen 196, 353.

²⁾ Hiernach scheint das Benzylchlorid ein besseres Material zur Darstellung des Benzalkohols zu sein, als der Benzaldehyd, da ersteres ganz, letzterer aber nur zur Hälfte in den Alkohol verwandelt wird. Immerhin dürfte für die Benutzung des Benzaldehyds der Umstand sprechen, dass er leichter chemisch rein erhalten werden kann als Benzylchlorid, also auch leichter zu einem reinen Alkohol führen wird.

³⁾ In der Kälte erfolgt die Verbindung langsam. Erwärm't man aber, so erstarrt beim Erkalten das Ganze krystallinisch.

⁴⁾ S. auch Kachler, diese Berichte II, 514.

Diese Bestimmung kann keinen hohen Grad von Genauigkeit beanspruchen; sie ist vielmehr nur als eine Annäherung zu betrachten. Aber sie zeigt uns im Benzalkohol ein neues Beispiel, dass ölige, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten in letzterem oft durchaus nicht unlöslich sind, wie so häufig angegeben wird ¹⁾.

Chur, 25. Oktober 1881.

448. H. W. Bakhuis Roozeboom: Notiz über tertiares Butylbromür.

Die einzige Angabe über diesen Körper findet sich in diesen Berichten VI, 1258 in einer Mittheilung des Hrn. Elketoff, der es beim Erhitzen von Isobutylbromür auf 230° erhielt. Er giebt aber nichts weiteres darüber an.

Ich stellte diese Verbindung dar durch Einleiten von Isobutylen (aus Isobutylbromür und alkoholischem Kali) in rauchende Bromwasserstoffsäure von 1.7 spec. Gew.

Am vortheilhaftesten gelang die Darstellung, wenn ich die Säure in ein langes, schwach schief gestelltes Glasrohr brachte und das Gas aus einem Gasometer in kleinen Blasen durchstreichen liess. Das Bromür sammelt sich am oberen Ende, und wenn das Butylen frei von Luft ist, wird es vollständig aufgenommen in einem Rohr von etwa 1 m Länge.

Das so dargestellte Produkt, mit Wasser gewaschen, und über CaCl_2 getrocknet, ist nach einmaligem Rectificiren schon gänzlich rein.

Die Analyse gab:

	I	II	Theorie
C	35.24	35.16	35.04 pCt.
H	6.62	6.60	6.57 -
Br	58.54	58.62	58.40 -

Bei 761.5 mm Druck (auf 0° reducirt) ist sein Siedepunkt 72° C. Das specifische Gewicht ist 1.215 bei 20° C. Bei längerem Aufbewahren färbt es sich ein wenig gelb. Es ist inaktiv.

Nach der Meyer'schen Methode wurden einzelne Dampfdichte-bestimmungen gemacht.

Temperatur	Theor.	100°	115°	130°	150°	188°	204°	250°	800°
Dampfdichte	4.74	4.70	4.64	4.50	4.12	3.73	3.32	2.94	2.72
Anzahl Procente dissociirt		0	4.2	10	26.2	42.6	60	76	85.2

¹⁾ Vom Aethyläther ist diese Löslichkeit in Wasser längst bekannt; für das Anilin und einige andere Flüssigkeiten ist sie von Alexejeff (diese Berichte X, 708) quantitativ bestimmt worden.