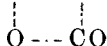


174. F. Roterling und Th. Zincke: Ueber β -Benzhydrylbenzoösäureanhydrid und über β -Benzylbenzoösäure.

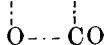
(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. März von Hrn. Zincke.)

Die β -Benzoylbenzoösäure $C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_4 \cdots CO_2H$ verhält sich gegen Reductionsmittel in ähnlicher Weise, wie die entsprechende α -Säure, die Gruppe CO geht zunächst in $CH.OH$ über, aber die so entstehende Hydrylsäure ist nicht existenzfähig, sie spaltet im Momente ihrer Bildung oder Abscheidung H_2O ab und geht in das lactidartige Anhydrid $C_6H_5 \cdots CH \cdots C_6H_4$ über¹⁾.



Wendet man als Reductionsmittel Zink und Salzsäure an, so erhält man direct jenes Anhydrid; wird Natriumamalgam angewendet, so entsteht natürlich das Natriumsalz der Säure, aus welchem durch Zusatz einer stärkeren Säure das Anhydrid abgeschieden werden kann. Natriumamalgam führt indessen die Reduction sehr leicht weiter und man erhält dann beim Zersetzen mit einer stärkeren Säure nicht das Anhydrid, sondern die β -Benzylbenzoösäure²⁾.

Das β -Anhydrid $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdots CH \cdots C_6H_4$ ist in Wasser



fast ganz unlöslich, in kaltem Alkohol löst es sich schwer, leichter in heissem Alkohol oder in Aether. Aus diesen beiden Lösungsmitteln krystallisirt es in farblosen prismatischen Krystallen, welche meistens kreuzweise verwachsen sind; aus heisser verdünnter Essigsäure, worin es ebenfalls löslich ist, krystallisirt es in aneinandergereihten Blättchen. Es schmilzt bei 115^0 und giebt in höherer Temperatur ein der Benzoösäure ähnliches Sublimat, welches ebenfalls bei 115^0 schmilzt. Ein Oxydationsgemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure führt es wieder in die β -Benzoylbenzoösäure zurück.

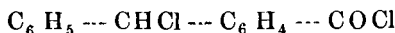
Merkwürdig indifferent ist das Anhydrid gegen Basen; eine Lösung von kohlensaurem Natron oder Kali greift es in der Kälte fast gar nicht an und erst bei andauerndem Erwärmen mit einem grossen Ueberschuss gelingt es Lösung zu erzielen. Ammoniak ist ohne alle Einwirkung und auch die fixen kaustischen Alkalien, sowie Barythydrat oder Kalkhydrat führen nur allmählig Lösung herbei.

Es ist selbstverständlich, dass unter diesen Umständen an die Darstellung von Salzen der β -Benzhydrylbenzoösäure kaum zu denken war und in der That lassen sich nur bei besonderen Vorsichtsmaassregeln einige Salze darstellen, die aber schon durch Zusatz von Wasser zersetzt werden.

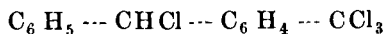
¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 319.

²⁾ Diese Berichte IX, S. 312.

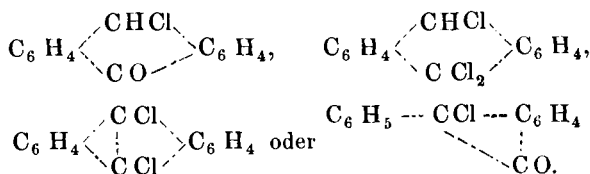
Grosses Interesse verdient das Verhalten, welches das Anhydrid gegen PCl_5 zeigt, hierbei konnte die Bildung der Chloride



oder

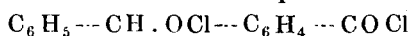


erwartet werden, welche dann unter Abspaltung von HCl in andere Körper übergehen konnten, z. B. in

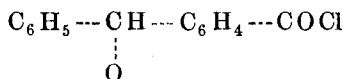


Einige vorläufige Versuche deuteten darauf hin, dass auf 1 Mol. des Anhydrids 2 Mol. PCl_5 verbraucht wurden, wodurch die Bildung des zweiten Chlorids als wahrscheinlich erscheinen musste. Der Versuch wurde in etwas grösserem Maassstabe wiederholt und dass PCl_5 bei etwa 140° so lange einwirken gelassen, als noch reichliche Entwicklung von HCl stattfand. Das Reactionsprodukt bestand jetzt aus kleinen Mengen von Anthrachinon, dem gechlorte, zwischen 200 und 215° schmelzende, in langen goldgelben Nadeln oder Blättchen krystallisirende Körper beigemischt waren. Die letzten konnten nicht in reinem Zustande erhalten werden, sie schienen identisch zu sein mit den von Graebe und Liebermann bei Einwirkung von PCl_5 auf Anthrachinon erhaltenen, ebenfalls nicht in reinem Zustande dargestellten Verbindungen. Demnach musste es wahrscheinlich erscheinen, dass das Anthrachinon das Hauptprodukt der Reaction sei und erst durch die andauernde Einwirkung des PCl_5 in gechlorte Derivate verwandelt werde. Ein zweiter Versuch hat in der That diese Folgerung bestätigt; als die Einwirkung des PCl_5 nach kurzer Zeit unterbrochen wurde, bestand das Reactionsprodukt wesentlich aus Anthrachinon, welches leicht in reinem Zustande erhalten werden konnte und einer kleinen Menge eines bei $202\text{—}204^\circ$ schmelzenden chlorhaltigen Körpers, welcher, obgleich anscheinend rein, bei der Analyse doch keine Zahlen lieferte, aus denen sich eine wahrscheinliche Formel ableiten liess.

Die Bildung des Anthrachinons aus dem Anhydrid bei der obigen Reaction erfolgt natürlich dadurch, dass dem letzteren in irgend einer Weise 2H entzogen werden, welche in Form von HCl entweichen. Das PCl_5 wird sich also zunächst in PCl_3 und Cl_2 spalten und letztere werden die Umwandlung hervorrufen; ob dieses direct geschehen kann oder ob sich ein Zwischenprodukt:



bildet, aus dem durch Austritt von 2HCl das Anthrachinon entsteht, müssen wir dahin gestellt sein lassen; möglicherweise bildet sich auch der Körper:



der aber im Moment seiner Entstehung durch ein zweites Cl Wasserstoff verliert und sofort unter Austritt von HCl Anthrachinon giebt. Jedenfalls ist die obige Bildungsweise des Anthrachinons ein weiterer Beweis für den schon mehrfach beobachteten nahen Zusammenhang des Anthracens mit dem β -Benzyltoluol.

Durch längere Einwirkung von Natriumamalgam geht die β -Benzoylbenzoëssäure, wie bereits oben erwähnt wurde, in β -Benzylbenzoëssäure über, welche durch Lösen in kohlensauern Natron, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren rein erhalten werden kann.

Die β -Benzylbenzoëssäure $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{H}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COOH}$ krystallisirt aus heissem, verdünnten Weingeist in feinen, glänzenden Nadeln, welche bei 114° schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. In Alkohol, in Aether und Benzol ist die Säure leicht löslich, in kaltem Wasser löst sie sich schwer, etwas leichter in heissem.

Das Bariumsalz $\text{Ba}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in kleinen, concentrisch gruppirten, ziemlich leicht löslichen Nadelchen.

Das Calciumsalz $\text{Ca}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$ scheidet sich mit $2\text{H}_2\text{O}$ als flockiges Pulver beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung ab; aus heissem verdünnten Alkohol krystallisirt es in prachtvollen, langen, glänzenden Nadeln, welche $3\frac{1}{2}$ Mol. H_2O enthalten.

Das Silbersalz bildet einen amorphen, weissen Niederschlag.

Der Methyläther $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{CH}_3$ konnte nur in Gestalt einer farblosen, dicken, in Alkohol und Aether leicht löslichen Flüssigkeit gewonnen werden.

Marburg, Chem. Inst., März 1876.

175. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber Chlornitraniline.

(Eingegangen am 29. April.)

Im Jahrgang 1874, S. 1760 dieser Berichte haben wir mitgetheilt, dass beim Nitriren von *p*-Chloranilin ein bei 115° schmelzendes *o*-Nitro-*p*-Chloranilin entsteht, das man auch durch Erhitzen von nitrirtem *p*-Dichlorbenzol mit Ammoniak erhalten kann. Es giebt mit