

**174. F. Röting und Th. Zincke: Ueber  $\beta$ -Benzhydrylbenzoësäureanhydrid und über  $\beta$ -Benzylbenzoësäure.**

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

Die  $\beta$ -Benzoylbenzoësäure  $C_6H_5\cdots CO\cdots C_6H_4\cdots CO_2H$  verhält sich gegen Reductionsmittel in ähnlicher Weise, wie die entsprechende  $\alpha$ -Säure, die Gruppe  $CO$  geht zunächst in  $CH\cdot OH$  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  $C_6H_5\cdots CH\cdots C_6H_4$  über<sup>1)</sup>.



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  $\beta$ -Benzylbenzoësäure<sup>2)</sup>.

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



fast ganz unlöslich, in kaltem Alkohol löst es sich schwer, leichter in heissem Alkohol oder in Aether. Aus diesen beiden Lösungsmitteln krystallisiert es in farblosen prismatischen Krystallen, welche meistens kreuzweise verwachsen sind; aus heisser verdünnter Essigsäure, worin es ebenfalls löslich ist, krystallisiert es in aneinander gereihten Blättchen. Es schmilzt bei  $115^\circ$  und giebt in höherer Temperatur ein der Benzoësäure ähnliches Sublimat, welches ebenfalls bei  $115^\circ$  schmilzt. Ein Oxydationsgemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure führt es wieder in die  $\beta$ -Benzoylbenzoësäure 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 Erwärmten mit einem grossen Ueberschuss gelingt es Lösung zu erzielen. Ammoniak ist ohne alle Einwirkung und auch die fixen kaustischen Alkalien, sowie Baryhydrat oder Kalkhydrat führen nur allmälig Lösung herbei.

Es ist selbstverständlich, dass unter diesen Umständen an die Darstellung von Salzen der  $\beta$ -Benzhydrylbenzoësäure 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.

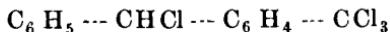
<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, S. 319.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, S. 312.

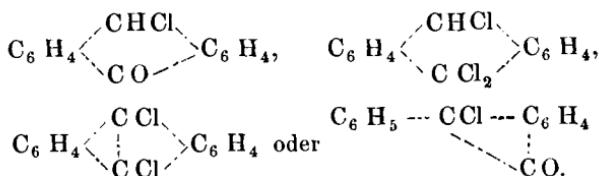
Grosses Interesse verdient das Verhalten, welches das Anhydrid gegen  $\text{PCl}_5$  zeigt, hierbei konnte die Bildung der Chloride



oder

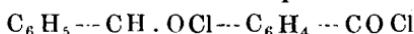


erwartet werden, welche dann unter Abspaltung von  $\text{HCl}$  in andere Körper übergehen konnten, z. B. in

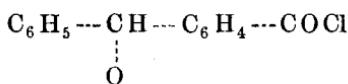


Einige vorläufige Versuche deuteten darauf hin, dass auf 1 Mol. des Anhydrids 2 Mol.  $\text{PCl}_5$  verbraucht wurden, wodurch die Bildung des zweiten Chlorids als wahrscheinlich erscheinen musste. Der Versuch wurde in etwas grösserem Maassstabe wiederholt und dass  $\text{PCl}_5$  bei etwa  $140^\circ$  so lange einwirken gelassen, als noch reichliche Entwicklung von  $\text{HCl}$  stattfand. Das Reactionsprodukt bestand jetzt aus kleinen Mengen von Anthrachinon, dem gechlorten, zwischen 200 und  $215^\circ$  schmelzende, in langen goldgelben Nadeln oder Blättchen krystallisirende Körper beigemengt waren. Die letzten konnten nicht in reinem Zustande erhalten werden, sie schienen identisch zu sein mit den von Graebe und Liebermann bei Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  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  $\text{PCl}_5$  in gechlorten Derivate verwandelt werde. Ein zweiter Versuch hat in der That diese Folgerung bestätigt; als die Einwirkung des  $\text{PCl}_5$  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  $202 - 204^\circ$  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 2 H entzogen werden, welche in Form von  $\text{HCl}$  entweichen. Das  $\text{PCl}_5$  wird sich also zunächst in  $\text{PCl}_3$  und  $\text{Cl}_2$  spalten und letztere werden die Umwandlung hervorrufen; ob dieses direct geschehen kann oder ob sich ein Zwischenprodukt:



bildet, aus dem durch Austritt von 2 HCl 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  $\beta$ -Benzyltoluol.

Durch längere Einwirkung von Natriumamalgam geht die  $\beta$ -Benzoylbenzoësäure, wie bereits oben erwähnt wurde, in  $\beta$ -Benzylbenzoësäure über, welche durch Lösen in kohlensauren Natron, Ausfällen mit Salzsäure und Umkristallisiren rein erhalten werden kann.

Die  $\beta$ -Benzylbenzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_5\cdots\text{CH}_2\cdots\text{H}_6\text{H}_4\cdots\text{COOH}$  kristallisiert aus heissem, verdünnten Weingeist in feinen, glänzenden Nadeln, welche bei  $114^{\circ}$  schmelzen und in höherer Temperatur unzerstetzt 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  $\text{Ba}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert 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 kristallisiert es in prachtvollen, langen, glänzenden Nadeln, welche  $3\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  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 Nitrieren von *p*Chloranilin ein bei  $115^{\circ}$  schmelzendes *o*Nitro-*p*Chloranilin entsteht, das man auch durch Erhitzen von nitritirtem *p*Dichlorbenzol mit Ammoniak erhalten kann. Es giebt mit