

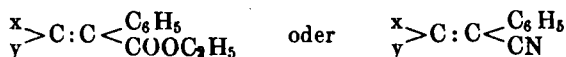
**303. Hans Stobbe und Otto Zeitschel: Beiträge zur Kenntniss der Triphenylacrylsäure und des Benzhydroläthers.**

[Mittheilung aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 8. Mai 1901.)

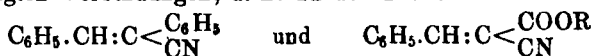
Im Anschluss an die in der vorigen Abhandlung beschriebenen Versuche haben wir bereits vor sechs Jahren die Ketone auch auf andere Verbindungen mit »saurer Methylengruppe«, zuerst auf Phenyl-essigester,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ , und später auch auf Benzylecyanid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ , einwirken lassen.

Wir beabsichtigten, auf diese Weise aus den primär entstehenden Estern oder Nitrilen



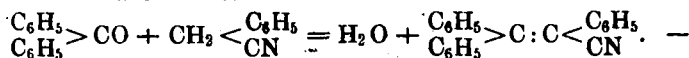
diejenigen trisubstituirten Acrylsäuren zu gewinnen, die damals für Victor Meyers<sup>1)</sup> Arbeiten über »die Esterbildung aromatischer Säuren« von grossem Interesse waren.

Die Hoffnung, diese Säuren nach dem oben geschilderten Verfahren zu erhalten, durfte um so grösser sein, als Victor Meyer<sup>2)</sup> und mehrere Schüler Ernst von Meyer's<sup>3)</sup> nachgewiesen hatten, dass sich die aromatischen Aldehyde mit Benzylecyanid und Cyanessigester gerade bei Gegenwart von Natriumäthylat sehr leicht zu ungesättigten Verbindungen, z. B. zu den Nitrilen



condensiren lassen. —

Leider hatten aber unsere Versuche mit den Ketonen, für die wir in erster Linie das Benzophenon verwandten, nicht den gewünschten Erfolg. Vielmehr zeigte sich, dass erstens dieses Keton nach den unten angegebenen Bedingungen nicht mit Phenyl-essigester zu verbinden ist, und dass zweitens durch Einwirkung des Ketones auf Benzylecyanid hauptsächlich harzige Producte gebildet werden, aus denen nur geringe Mengen des erwarteten Triphenylacrylsäurenitrils isolirt werden konnten.



<sup>1)</sup> Vergl. Georg Heyl u. Victor Meyer, diese Berichte 28, 2776 [1895]. — Hr. Professor Victor Meyer hatte mich im Mai 1895 gebeten, ihm kleine Proben dieser Präparate zur Verfügung zu stellen, falls es mir gelingen sollte, sie nach meinem Verfahren zu bereiten. (Stobbe).

<sup>2)</sup> Victor Meyer u. Howard V. Frost. Ann. d. Chem. 250, 124 u. 158 ff [1889].

<sup>3)</sup> T. T. Carrick, Journ. für prakt. Chem. 45, 500 [1892]; C. Bechert, ebenda 50, 1 [1894]; Riedel, ebenda 54, 533 [1896]. Vergl. dessen Versuche, das Desoxybenzoin mit Benzylecyanid und Cyanessigester zu condensiren.

Wir glauben aber trotzdem, doch in aller Kürze über unsere Versuche berichten zu dürfen, einerseits, weil Georg Heyl und Victor Meyer in ihrer bereits citirten Abhandlung (Seite 2784) angeben, dass sie dieses Nitril auf diesem Wege überhaupt nicht erhalten haben, und andererseits, weil wir hierbei neues Beweismaterial für die reducirenden Eigenschaften des Natriumäthylates gewonnen haben (vergl. die voranstehende Abhandlung).

### Benzophenon und Phenylessigester.

(Bearbeitet von Hans Stobbe.)

Bei mehrtägiger Einwirkung trocknen Natriumäthylates (37.7 g) auf eine stark gekühlte, absolut ätherische Lösung des Benzophenons (100 g) und des Phenylessigesters (91 g) bildet sich ein brauner Salzschlamm (b). Dieser wird durch Filtriren und Auswaschen möglichst vom Aether (a) befreit und dann direct mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

a) Der Verdampfungsrückstand der ätherischen Flüssigkeiten ist ein rothgelbes Oel (95 g), welches beim Erhitzen unter gewöhnlichem Luftdruck zunächst Wasser abspaltet und dann zwischen 280° und 360° überdestillirt.

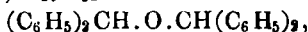
Man erhält, neben etwas öligem Vorlauf, Wasser und einem rothen harzigen Rückstand

1. 38 g hellgelbes Oel Sdp. 280—300°
2. 19 g » » » 300—320°
3. 20 g rothes » » 320—360°

Die erste Fraction enthält im Wesentlichen Benzophenon, welches sich allmählich in grossen schiefwinkligen Krystallen ausscheidet. Schmp. 47—49° (aus 90-procentigem Alkohol).

Die zweite Fraction ist selbst nach fünfjährigem Stehen nicht erstarrt.

In der dritten Fraction (Sdp. 320—360°) bilden sich im Laufe mehrerer Monate grosse schiefwinkelige Krystalle. Schmp. 109—110° (aus Aether oder 95-procentigem Alkohol). Die Analysen dieser schwer verbrennbaren Substanz boten anfangs erhebliche Schwierigkeiten; die unten mitgetheilten, von denen die beiden ersten von Hrn. Alfred Lenzner, die beiden anderen von Hrn. Paul Wand ausgeführt wurden, zeigen aber deutlich, dass ihr die Formel des Benzhydroläthers,  $C_{26}H_{22}O =$



zukommt.

0.1984 g Sbst.: 0.6461 g  $CO_2$ , 0.1169 g  $H_2O$ . — 0.1914 g Sbst.: 0.6275 g  $CO_2$ , 0.1123 g  $H_2O$ . — 0.1512 g Sbst.: 0.4941 g  $CO_2$ , 0.0882 g  $H_2O$ . — 0.1468 g Sbst.: 0.4797 g  $CO_2$ , 0.0864 g  $H_2O$ .

$C_{26}H_{22}O$ . Ber. C 89.14,

H 6.29.

Gef. » 88.81, 89.41, 89.12, 89.10, » 6.55, 6.53, 6.50, 6.59.

Die erhaltenen Werthe harmoniren auf das Beste mit denjenigen, die Zagumenny<sup>1)</sup>, R. Behrend<sup>2)</sup>, Heinr. Klinger und Carl Lonnes<sup>3)</sup> bei den Analysen derselben Verbindung gefunden haben. Sie liefern einen neuen Beweis für die zuerst von Linnemann<sup>4)</sup> aufgestellte Formel  $C_{26}H_{22}O$ .

Der von mir erhaltene Benzhydroläther löst sich, wie alle Verbindungen, welche das Radical  $(C_6H_5)_2C(OH)$ , enthalten, in wenig concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe; im Verlauf mehrerer Stunden scheidet sich ein rothbraunes Harz aus. Aus der anfangs röthlichen, später gelben Lösung des Aethers in 9 Thln. Eisessig und 1 Thl. conc. Schwefelsäure wurde durch Wasser ein Oel gefällt, das zum allergrössten Theile zwischen 290–296° destillirte und in der Vorlage zu schneeweissen, prismatischen Krystallen des Benzhydrolacetates,  $(C_6H_5)_2CH.O.CO.CH_3$ , erstarrte.

Der Benzhydroläther ist jedenfalls kein primäres Product der Reaction; vielmehr wird zuerst durch die Einwirkung des Natriumäthylates auf Benzophenon das Benzhydrol gebildet, welches dann beim Erhitzen zum Theil unter Wasserabspaltung den Aether bildet, zum anderen Theil entweder unverändert überdestillirt oder in andere Producte (Diphenylmethan, Benzophenon, Tetraphenyläthan) zerfällt<sup>5)</sup>. Die obigen Destillationsproducte, besonders der zweiten Fraction, werden jedenfalls ein Gemenge dieser Verbindungen sein; ich habe sie nicht näher untersucht.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 184, 176 [1877]. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 278, 362 [1894].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 2158 [1896].

<sup>4)</sup> Anmerkung: Linnemann (Ann. d. Chem. 133, 6 [1865]) hat 11 Analysen des durch Erhitzen des Benzhydrols gewonnenen Benzhydroläthers (Schmp. 111°) angegeben, von denen jedoch nur fünf befriedigende Zahlen für die Formel  $C_{26}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH.O.CH(C_6H_5)_2$  lieferten. W. Thörner und Th. Zincke (diese Berichte 11, 1398 [1878]) halten einen beim Schmelzen von Benzpinakon (gleiche Moleküle Benzhydrol und Benzophenon) entstehenden Körper (Schmp. 107–108°) für identisch mit dem Linnemann'schen Benzhydroläther; sie sind der Ansicht, dass ihm die um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel  $C_{26}H_{20}O$  zukäme, und dass er wegen seiner Ueberführbarkeit in ein Pinakolin die Constitution  $(C_6H_5)_2C - \underset{\text{O}}{\underset{|}{C}}(C_6H_5)_2$

habe. Eine Entscheidung über diese Widersprüche blieb lange Zeit aus. Erst neuerdings haben die bereits genannten Forscher und besonders J. U. Nef (Ann. d. Chem. 298, 233 [1897]) durch sehr eingehende Untersuchungen die Formel des Linnemann'schen wahren Benzhydroläthers bestätigt, und ferner hat Klinger (loc. cit) nachgewiesen, dass dieser Aether und die Thörner-Zincke'sche Verbindung nicht identisch sein können.

<sup>5)</sup> J. U. Nef, Ann. d. Chem. 298, 231 [1897].

b) Bei der Zersetzung des Salzschlammes b resultirt zunächst ein rother, saurer Syrup, aus dem sich allmählich feine, dünne Nadelchen der Phenylelessigsäure abscheiden. Sie werden abgesaugt und aus Petroläther, später aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält in beiden Fällen lange, flache Prismen, die bei  $78^{\circ}$  schmelzen.

0.1800 g Sbst.: 0.4648 g  $\text{CO}_2$ , 0.0990 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ . Ber. C 70.59, H 5.88.

Gef. » 70.42, » 6.01.

Die syrupösen Filtrate sind sehr schwer und auch nur theilweise mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen. Das Destillat enthält zur Hauptsache geringe Mengen Phenylelessigsäure; der nicht flüchtige Antheil ist ein zähes, gelbes Harz. Andere Producte<sup>1)</sup> habe ich nicht isolirt.

### Benzophenon und Benzylcyanid.

(Bearbeitet von Otto Zeitschel.)

Eine Mischung von 50 g Benzylcyanid, 67 g Benzophenon und 20 g Natriumäthylat erstarrt in einigen Wochen zu einer festen Krystallmasse.

Auf Zusatz von Essigsäure wird ein dunkelbraunes Oel abgeschieden, welches 4 Tage lang im Wasserdampfströme erhitzt wurde.

<sup>1)</sup> J. Volhard (Ann. d. Chem. 296, 2 [1897]) hat durch kurzes Erwärmen des Phenylelessigesters mit trockenem Natriumäthylat Diphenylacetessigester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COO} \text{C}_2\text{H}_5$ , erhalten (Ausbeute 66 pCt.). Otto Zeitschel (Dissertation, Leipzig 1897, S. 22) gewinnt den Ester aus den gleichen Ingredientien bei gewöhnlicher Temperatur (Ausbeute 50–60 pCt.). Es fiel mir auf, dass ich ihn unter meinen Reactionsproducten nicht aufgefunden hatte. Ich habe daher meinen Versuch in folgender Weise wiederholt, da es immerhin möglich war, dass die etwa vorhandene Natriumverbindung des Esters bei der Art der Verarbeitung zersetzt worden wäre. 8.2 g Phenylelessigester, 50 g absoluter Aether, 9.1 g Benzophenon und 3.5 g alkoholfreies Natriumäthylat blieben vier Tage lang im Eiskochsalzgemisch und dann bei Zimmertemperatur unter sorgfältigem Abschluss der feuchten Luft stehen. Erst nach Verlauf eines Jahres habe ich zu dem Reactionsproduct, einer gelben, unter rother ätherischer Flüssigkeit befindlichen Salzmasse, verdünnte Schwefelsäure gegeben und dann die Aetherlösung zur Entfernung der Säuren mit Sodalösung geschüttelt. Ich erhielt 6 g rohe Phenylelessigsäure, d. h. etwa 90 pCt. des angewandten Esters. Der in Soda unlösliche Theil enthielt die fast vollkommen mit Wasserdämpfen flüchtigen, indifferenten Substanzen; Diphenylacetessigester war nicht vorhanden, da die Oele beim Kochen mit Natronlauge keine Phenylelessigsäure lieferten. Hieraus folgt, dass entweder das Lösungsmittel (der Aether) oder das Keton die Bildung des Esters verhindert hatten, oder dass seine etwa entstandene Natriumverbindung durch die längere Einwirkung des Natriumäthylates zersetzt worden ist. Vergl. W. Dieckmann (diese Berichte 33, 2670 [1900]) und die dortigen Citate.

a) Das Destillat enthielt neben den dünnen, farblosen Nadelchen des Benzhydrols ein hellgelbes Oel, in welchem sich im Laufe mehrerer Monate grosse Krystalle bildeten. Sie wurden von dem anhaftenden Oele getrennt und schmolzen nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 90-procentigem Alkohol bei 110°. Die bei der Analyse gefundenen Werthe und ihre sonstigen Eigenschaften kennzeichnen diese Verbindung als Benzhydroläther.

0.2215 g Sbst.: 0.7210 g CO<sub>2</sub>, 0.1368 g H<sub>2</sub>O. — 0.2307 g Sbst.: 0.7493 g CO<sub>2</sub> 0.1365 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 89.14, H 6.29.  
Gef. » 88.82, 88.58, » 6.86, 6.58.

In den öligen Filtraten dieses Aethers bilden sich bei längerem Verweilen im Kältegemisch von Neuem kurze Prismen, die ganz verschieden sind von denen der oben erwähnten Verbindung. Sie schmelzen nach einmaligem Umkrystallisiren aus Petroläther bei etwa 200° (vielleicht Tetraphenyläthan, Schmp. 209°).

Wiederum war also durch Reduction des Benzophenons das Benzhydrol gebildet worden.

Der Benzhydroläther ist voraussichtlich nicht in dem ursprünglichen Reaktionsgemische vorhanden gewesen, sondern erst bei der Wasserdampfdestillation aus dem Benzhydrol entstanden<sup>1)</sup>.

b) Die nicht mit Wasserdämpfen flüchtigen Bestandtheile des öligen Reactionsproductes erstarren beim Erkalten zu einem Krystallkuchen, aus dessen alkoholischer Lösung durch fractionirte Fällung mit Wasser meist wieder harzige Massen, jedoch auch geringe Mengen (ca. 1 g) des Triphenylacrylsäurenitrils<sup>2)</sup>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C:C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CN gewonnen werden. Gelbe Nadeln, Schmp. 165° (aus Alkohol). Sie lösen sich in mässig warmer, concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe.

<sup>1)</sup> Anmerkung: Ich habe reines Benzhydrol 4 Tage lang mit viel Wasser am Rückflusskühler gekocht, dann den grössten Theil des leicht flüchtigen Carbinols mit Wasserdämpfen überdestillirt und die Kolbenflüssigkeit ausgeäthert. Beim Umkrystallisiren des Extractrückstandes aus verdünntem Alkohol habe ich reichliche Mengen des schwer flüchtigen Benzhydroläthers gewonnen. Die Bildung eines Aethers beim Kochen eines Carbinols mit Wasser ist jedenfalls eine auffallende Reaction. Auch Friedel und Balsohn (Bull. de la soc. chimique 33, 341 [1880]) haben bei mehrstündigem Kochen des Diphenylbrommethans mit einem grossen Ueberschuss von Wasser, neben Benzhydrol, den Benzhydroläther nachgewiesen. Stobbe.

<sup>2)</sup> Dieses Nitril ist fast gleichzeitig von Georg Heyl und Victor Meyer, diese Berichte 28, 2784 [1895] auf einem anderen Wege durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Benzylcyanid gewonnen worden.

0.1809 g Sbst.: 0.5912 g CO<sub>2</sub> 0.0879 g H<sub>2</sub>O. — 0.2200 g Sbst.: 10.7 ccm N (15°, 755.5 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 89.68, H 5.34, N 4.98.

Gef. » 89.13, » 5.28, » 5.66.

Die harzigen Massen werden mit 15-procentiger, alkoholischer Kalilauge verseift. Starke Ammoniakentwicklung deutet auf Anwesenheit von Nitrilen. Durch Einleiten von Wasserdämpfen wird der Alkohol entfernt und dann die entstandene, wässrig-alkalische Lösung ausgeäthert. Petroläther fällt aus diesen Extracten stickstoffhaltige Krystalle, die unscharf bei 220° schmelzen. Sie sind höchst wahrscheinlich das Amid der Triphenylacrylsäure (Schmp. 223°).

Beim Ansäuern der wässrigen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure fällt ein dunkles Product (14 g) aus, das dieselben Eigenschaften zeigt, wie das von G. Heyl und V. Meyer<sup>1)</sup> erhaltene Verseifungsproduct. Es ist nur theilweise in Ammoniumcarbonat löslich; die Lösung enthält Triphenylacrylsäure und Phenyllessigsäure.

<sup>1)</sup> loc. cit.

### Berichtigungen.

Jahrg. 34, Heft 5, S. 651, Z. 17 v. u. lies: »100 g« statt »200 g«.

» 34, » 8, » 1383, » 18 v. u. » »uncoagulirbarer« statt »coagulirbarer«.

Jahrg. 34, Heft 8, S. 1497, Z. 2 v. o. lies: »C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>« statt »C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>«.

» 34, » 8, » 1518, » 4 v. u. » CS  $\begin{smallmatrix} \text{O.R} \\ \text{S.Na} \end{smallmatrix}$  statt CS  $\begin{smallmatrix} \text{O.R} \\ \text{O.Na} \end{smallmatrix}$ .

» 34, » 8, » 1528, » 6 v. u. » »0.2 g Bernsteinsäure (gewogen als Silbersalz, das ... « statt »0.2 g Bernsteinsäure, Silbersalz, das . . «