

226. D. Vorländer und Alfred Pritzsche:
Darstellung von Diphenylen-essigsäure (Fluoren-9-carbon-
säure) aus Benzilsäure und Aluminiumchlorid.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 19. Mai 1913.)

Aus Benzoylcyanid, Benzol und Aluminiumchlorid entsteht nach Beobachtungen von Vorländer und Huth entweder Triphenyl-acetonitril oder infolge einer eigenartigen Wasserabspaltung bzw. Umlagerung 9-Cyan-fluoren, das Nitril der Diphenylen-essigsäure¹⁾. Da hierbei als Zwischenprodukt das Nitril der Benzilsäure angenommen wurde, welches selbst nicht bekannt ist, auch durch eine Mischung von Benzophenon und Cyanwasserstoff nicht ersetzt werden kann, so war zu untersuchen, wie Benzilsäure sich gegen Benzol und Aluminiumchlorid verhält.

Nach unseren Versuchen entsteht nun bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzilsäure in Benzol-Lösung Diphenylen-essigsäure (Fluoren-9-carbonsäure) in so guter Ausbeute — Triphenyl-essigsäure ist nicht nachweisbar —, daß die Darstellung der Fluoren-carbonsäure auf dem neuen Wege bei weitem besser ist, als die bisher übliche Umlagerung des Phenanthrenchinons mit Alkalien und die Reduktion der gebildeten Fluoren-oxy-carbonsäure mit Jodwasserstoff²⁾. Das Benzol nimmt an der Reaktion mit Aluminiumchlorid anscheinend nicht teil; es dient nur als Lösungsmittel³⁾. Man erhält die Fluoren-carbonsäure auch mittels einer Lösung von Benzilsäure in Schwefelkohlenstoff; doch ist das Benzol, da es die Säure leichter löst, vorzuziehen.

Diphenyl-chlor-essigsäure kann bei der Aluminiumchlorid-Reaktion als Zwischenprodukt nicht entstehen, da diese Säure mit Benzol und Aluminiumchlorid nach Bistrzycki und Herbst⁴⁾ in Triphenyl-essigsäure übergeht. Daß die Triphenyl-methan-Derivate unter den angewandten Bedingungen der Aluminiumchlorid-Wirkung sich nicht in Fluorenderivate umwandeln lassen, wurde früher am Triphenyl-acetonitril nachgewiesen⁵⁾. Auch Triphenyl-carbinol widersteht dem Alu-

¹⁾ B. 44, 2466 [1911]. Vergl. auch die Versuche von Delacre über die Bildung von Fluoren-9-carbonsäure aus Trichlor-essigsäure, Benzol und Aluminiumchlorid, C. 1902, II, 991.

²⁾ Baeyer, B. 10, 125 [1877]; Friedländer, B. 10, 534 u. 536 [1877].

³⁾ Vergl. dagegen Benzilsäure, Toluol bzw. Benzol und Zinntetrachlorid: Bistrzycki und Wehrbein, B. 34, 3079 [1901]; Bistrzycki und Mauron, B. 40, 4060 [1907].

⁴⁾ B. 36, 145 [1903]. ⁵⁾ a. a. O. S. 2467.

miniumchlorid für sich wie einer kochenden Benzol-Aluminiumchlorid-Mischung. Diphenyl-essigsäure reagiert nicht mit Aluminiumchlorid, und Diphenyl-carbinol gibt damit verschiedene, dem Fluoren fernstehende Produkte, darunter auch Triphenyl-carbinol.

Benzilsäure und Aluminiumchlorid; Darstellung von Fluoren-carbonsäure.

In eine warme Lösung von 20 g Benzilsäure in 350 ccm Benzol trägt man allmählich 40 g gepulvertes Aluminiumchlorid ein, so daß die Chlorwasserstoff-Entwicklung im Gange bleibt. Nach dem Zusatz des Aluminiumchlorids wird die Mischung 2–3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, abgekühlt und in der üblichen Weise durch Eingießen in Eis-Salzsäure gearbeitet. Man entzieht der mit Äther erleichterten Benzollösung durch Schütteln mit Sodalösung die gebildete Fluoren-carbonsäure und bringt diese mit verdünnter Salzsäure aus der alkalischen Lösung zur Fällung. Die in Flocken abgeschiedene rohe Fluoren-carbonsäure ist sehr voluminös und wasserhaltig und zuweilen vermischt mit etwas unveränderter Benzilsäure oder deren Derivaten, kenntlich an der intensiven Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure. Bei günstig verlaufener Reaktion ist die Menge der unveränderten Benzilsäure unbedeutend; anderenfalls wird die rohe Säure im Vakuum bei 70–80° getrocknet und nochmals mit Benzol und Aluminiumchlorid behandelt. Die Ausbeute an getrockneter, wenig gefärbter, roher Fluoren-carbonsäure nähert sich der Theorie. Beim Umkrystallisieren der rohen Säure aus kochendem Benzol oder Benzol-Petroläther treten Verluste ein.

Die Ausbeute an reiner Fluoren-carbonsäure betrug 9–10 g; kleine Nadeln; Schmelz- und Zersetzungspunkt 222–225°. Die Zersetzung beginnt schon bei 90–110°. Die gereinigte Säure färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure nicht oder nur sehr schwach gelblich.

$C_{14}H_{10}O_2$. Ber. C 80.0, H 4.8.

Gef. » 79.9, 79.8, » 5.3, 5.3.

Aquiv.-Gew. Ber. 210. Gef. 210.

Zur Identifizierung wurde die Säure durch Erhitzen mit Natronkalk in Fluoren verwandelt.

$C_{13}H_{10}$. Ber. C 94.0, H 6.0.

Gef. » 93.8, » 6.4.

Mit Thionylchlorid entsteht ein zersetzliches Chlorid, daraus mit Ammoniak in Benzollösung das Amid der Fluoren-carbonsäure (krystallisiert aus Benzol in mikroskopischen Nadeln, Schmelzpunkt gegen 250°; ber. N 6.7, gef. 6.8 und 7.0), welches beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in das bekannte¹⁾, gut krystallisierende Nitril der Fluoren-carbonsäure (Schmp. 151°) übergeht.

¹⁾ W. Wislicenus und Russ, B. 43, 2727 [1910]; Vorländer und Huth, B. 44, 2468 [1911].

Um nachzuweisen, daß das Benzol bei der Reaktion unnötig ist, wurden 2 g Benzilsäure in Lösung mit etwa $\frac{1}{2}$ l Schwefelkohlenstoff und 5 g Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht, welche 1.3 g rohe Fluoren-carbonsäure ergab. Dagegen ließ sich bei Anwendung der Benzollösung das Aluminiumchlorid nicht durch wasserfreies Eisenchlorid oder Phosphor-pentoxyd ersetzen.

Benzoyl-ameisensäure, Benzol und Aluminiumchlorid.

Ebenso wie Benzoylcyanid addiert Benzoyl-ameisensäure unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids zunächst Benzol: es entsteht Benzilsäure. Diese Säure wandelt sich dann nach der oben beschriebenen Reaktion in Fluoren-carbonsäure um.

Aus einer Mischung von 6 g über konzentrierter Schwefelsäure entwässerter Benzoyl-ameisensäure, 140 ccm Benzol und 12 g Aluminiumchlorid wurde nach 2-stündigem Erwärmen etwa 1 g Fluoren-carbonsäure gewonnen.

Die rohe Säure gab mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensive Benzilsäurefärbung, welche beim wiederholten Umkrystallisieren mehr und mehr verschwand.

$C_{14}H_{10}O_2$. Ber. C 80.0, H 4.8, Äquiv.-Gew. 210.
Gef. » 80.1, » 5.4, » 220.

Auch aus Benzoyl-ameisensäure-äthylester entsteht mit Benzol und Aluminiumchlorid Fluoren-carbonsäure. Dagegen bilden sich mit Phenyl-magnesiumbromid in ätherischer Lösung Benzilsäure-äthylester bei Anwendung äquimolekularer Mengen, und Benzpinakon bei weiterer Einwirkung von überschüssigem Phenyl-magnesiumbromid.

Benzoyl-ameisensäure, Toluol und Aluminiumchlorid.

Durch Eintragen von 15 g Aluminiumchlorid in eine auf 70–80° erwärmte Lösung von 3 g Benzoyl-ameisensäure in 30 ccm Toluol erhält man *p*-Methyl-fluoren-carbonsäure (1–2 g), welche nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther unter Zersetzung gegen 210° schmilzt.

$C_{13}H_{12}O_2$. Ber. C 80.3, H 5.4.
Gef. » 79.9, » 5.9.

Die Säure liefert beim Erhitzen mit der 10-fachen Menge Natronkalk *p*-Methyl-fluoren; Schmp. 88°; Blättchen aus Alkohol.

Fluoren-oxy-carbonsäure, Benzol und Aluminiumchlorid.

Die der Benzilsäure analoge Oxy-carbonsäure des Fluorens (Diphenylen-glykolsäure) erleidet mit Benzol und Aluminiumchlorid eine Kondensation zu 9-Phenyl-fluoren-carbonsäure, welche sich in dem violett fluorescierenden Soda-Auszug des Reaktionsgemisches be-

findet (0.15 g aus 1.0 g Oxy-carbonsäure). Die Säure krystallisiert aus Alkohol-Wasser in weißen Nadeln, Schmelzpunkt unter Zersetzung gegen 183°; Äquiv.-Gew. $C_{20}H_{14}O_2$ ber. 286, gef. 284.

Ein Teil dieser Säure verwandelt sich bereits während der Reaktion in das wiederholt beschriebene¹⁾ 9-Phenyl-fluoren (0.6 g aus 1.0 g Oxycarbonsäure); weiße Nadeln aus Alkohol; Schmp. 147–148°.

$C_{19}H_{14}$. Ber. C 94.2, H 5.8.
Gef. » 94.0, 93.9, » 6.2, 6.0.

Die Phenyl-fluoren-carbonsäure geht beim Kochen mit Barytwasser oder Sodalösung sehr leicht in Phenyl-fluoren über und ist demnach weit unbeständiger als die nahestehende Triphenyl-essigsäure.

227. L. Lewin: Eine Farbenreaktion auf Eiweißkörper.

(Eingegangen am 26. Mai 1913.)

Eine Lösung des Triformoxims²⁾ ($H_2C:N.OH)_2$ (*Trioximino-methylen Kahlbaum*) von 0.1–0.15 g : 100 g roher Schwefelsäure (66° Bé) gibt bei der Berührung bzw. dem Schütteln mit gelösten Eiweißkörpern eine rein violette Färbung, die sich lange und unverändert hält.

Es entsteht zuerst an der Berührungsfläche beider Flüssigkeitsschichten eine weißliche Koagulation des Eiweißstoffes. An der unteren Fläche der koagulierten Masse erscheint schon bei leichter Bewegung des Glases eine violette Färbung, und je mehr das Koagulum durch Schütteln in die Reaktion bezogen wird, um so mehr löst sich davon in der Schwefelsäure und um so größer wird die violette Schicht, bis der ganze Glaseinhalt eine rein violette Farbe angenommen hat.

Dies Verhalten zeigen Eialbumin, Serumalbumin, Casein, Pepton (Witte), Papain, Nucleoproteide u. a. m. Einen Unterschied in der Stärke der Violettfärbung bei den einzelnen Eiweißstoffen vermochte ich, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, nicht wahrzunehmen.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion scheint mir beträchtlich zu sein. Denn sie erfolgt noch sehr deutlich, wenn man eine 0.1-prozentige Lösung des Triformoxims in Schwefelsäure zu 1–2 ccm einer 0.05-prozentigen wäßrigen Eialbumin-Lösung hinzufügt.

¹⁾ Hemilian, B. 7, 1208 [1874]; Kliegl, B. 38, 284 [1905].

²⁾ Die reaktiven Einwirkungen des Triformoxims dürften sich auch bei den Alkaloiden nützlich erweisen, so gibt z. B. Kodein eine charakteristische enzianblaue Färbung.
L. Lewin.