

119. M. Kollarits und V. Merz: Neue Synthese des Diphenylketons.

(Eingegangen am 22. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vorläufige Mittheilung.

Die Condensationsverhältnisse der Aldehyde und Ketone für sich allein, der Phenole zusammen mit Aldehyden oder mehrbasischen Säuren legen nahe, dass auch in andern Klassen organischer Körper derjenige Wasserstoff, welcher direct und isolirt am Kohlenstoff steht, zumal wo secundäre Reactionen resp. ergänzende Verwandtschaften hinzukommen, substituitionsfähig sein wird — ähnlich wie der alkoholische und der Säurewasserstoff.

Hierdurch waren Versuche angezeigt, um verschiedenartige organische Molekularreste, welche ihres Sauerstoffs ganz oder theilweise beraubt worden sind, substituitionsweise in andere Moleküle einzuführen.

Wir haben zunächst die Synthese des Diphenylketons aus Benzoesäure und Benzol versucht. Es wurden die beiden letztern Körper zusammen mit Phosphorsäureanhydrid in Röhren eingeebmolzen und längere Zeit auf 180 bis 200° erhitzt. Die erkalteten Röhren zeigten eine dunkle Flüssigkeit und darunter eine zusammengebackene schwarze Masse; sie öffneten sich ohne Druck. Proben der Flüssigkeit ergaben auf dem Wasserbade ein schwer flüssiges, wie Geranien riechendes Oel. Der feste Körper besteht vorwiegend aus Phosphorsäure; alkalische Lauge hinterliess etwas organische, dunkle, feste Substanz.

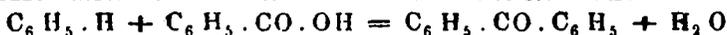
Die ölige Flüssigkeit kam unter Nachspülen und Auskochen mit Ligroïn in einen Cylinder; sie wurde, um allenfalls noch vorhandene Benzoesäure zu entfernen, mit alkalischer Lauge ausgeschüttelt, dann abgehoben, filtrirt, auf dem Wasserbade von dem meisten Ligroïn befreit und nun fractionirt destillirt. Zuerst destillirte noch zurückgehaltenes Ligroïn, gegen 300° folgte, gewöhnlich unter fast ganz constantem Sieden, ein nur wenig gelbliches Oel, zurück blieb ein geringer ungemein hoch siedender, wenn erkaltet, starrer Rückstand.

Das Oel hatte die Eigenschaften von noch nicht ganz reinem Diphenylketon; es erstarrte nach einiger Zeit von selbst in schönen Nadeln, augenblicklich durch ein Stäubchen Diphenylketon. Um die Substanz ganz rein zu haben, wurde sie in Ligroïn gelöst und durch Verdunstenlassen wieder abgeschieden. Hierbei entstehen ungemein schöne lange, wasserhelle oder auch kürzere dicke Prismen, welche abgewaschen und durch Umkrystallisiren rein erhalten wurden. Diese Krystalle waren von denen des Diphenylketons aus Calciumbenzoat nicht zu unterscheiden. Beide Substanzen riechen völlig übereinstimmend, schmolzen bei 48 bis 49° und siedeten bei constant 300°.

Die Elementaranalyse beseitigte jeden Zweifel über die Identität des Benzoësäure-Benzolproduktes mit Diphenylketon, $C_{13}H_{10}O$.

	Berechnet.	Gefunden.	
Kohlenstoff	85,71	84,94	85,60
Wasserstoff	5,49	5,33	5,61

Hiernach verhält sich das Benzol zur Benzoësäure, wenn Phosphorsäureanhydrid zugegen ist, wie sonst ein Alkohol zu Säuren. Der Benzolwasserstoff wird wie alkoholischer Wasserstoff eliminirt.



Ob nicht vielleicht zuerst Benzoësäureanhydrid entsteht und schon an und für sich wirkungsfähig ist, ist noch zu untersuchen. In jedem Falle bezeichnet die obige Gleichung das Verhältniss der Ingredientien und Endprodukte.

Man nimmt bei der Darstellung des Diphenylketons recht zweckmässig auf 5 Theile Benzoësäure 6 Theile Benzol (Ueberschuss) und 8 Theile Phosphorsäureanhydrid, erhitzt übrigens 4 bis 5 Stunden lang auf 180 bis 200°. Durch zugemischten Sand, um das Phosphorsäureanhydrid feiner zu vertheilen, wird die Ausbeute erklecklich gesteigert. Derart gaben 20 Grm. Benzoësäure mit 25 Grm. Benzol und 32 Grm. Phosphorsäureanhydrid an die 15 Grm. Diphenylketon; ausserdem wurden $2\frac{1}{2}$ Grm. für Benzoësäure genommene Substanz zurückerhalten.

Ueberschüssiges Phosphorsäureanhydrid ist bei der Darstellung des Diphenylketons zu vermeiden, da dieses, zumal bei höherer Temperatur, weiter condensirt wird und schliesslich ganz verschwindet.

Benzoësäure, für sich allein mit Phosphorsäureanhydrid stark erhitzt, blieb zwar nicht unverändert, lieferte jedoch kein Diphenylketon; Benzol blieb unverändert.

Versuche um die Erlangung von Methylphenylketon aus Essigsäure und Benzol unter dem Einflusse von Phosphorsäureanhydrid, ergaben zwar die Reactionsfähigkeit auch dieses Gemisches, der gewünschte Körper war indessen noch nicht zu erhalten.

Die besprochenen Reactionsverhältnisse lassen ein weites Feld der Synthese in Sicht treten. Da die Folgerungen übrigens auf der Hand liegen, so dürfte es wohl unnöthig sein, näher darauf einzugehen. Wir hoffen bald allgemeinere Resultate mittheilen zu können.

Zürich, Universitätslaboratorium, 20. Mai 1872.