

183. Vera Bogdanowska: Ueber Dibenzylketon und Dibenzylcarbinol.

(Eingegangen am 30. März.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Graebe habe ich es unternommen, die Reduction des Dibenzylketons und wesentlich seine Ueberführung in Dibenzylcarbinol zu studiren. Meine Untersuchung hat mich dazu geführt, die Aufgabe weiter zu fassen und zugleich auf die Frage einzugehen, ob das Dibenzylketon seinem Verhalten nach mehr den Ketonen der aliphatischen Reihe oder denjenigen der aromatischen Gruppe entspreche, in denen das Carbonyl direct mit zwei Benzolkernen verbunden ist. Sowohl aus dem Verhalten gegen Reductionsmittel als auch gegen Phenol ergab sich nun, dass das Dibenzylketon sich im Allgemeinen den kohlenstoffreichen aliphatischen Ketonen ähnlicher als dem Benzophenone verhält.

Schon bei Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor verläuft die Reduction des Dibenzylketons weniger glatt wie beim Benzophenon oder dessen Homologen, und es bildet sich in grosser Menge ein phosphorhaltiges Nebenproduct, dem die Formel $(C_6H_5, CH_2)_2CH \cdot O \cdot P(OH)_2$ beigelegt wurde. ¹⁾

Noch auffallender aber ist der Unterschied zwischen dem Dibenzylketon und dem Benzophenon in allen den Reductionsvorgängen, die zur Bildung der entsprechenden Carbinole führen. Das Erstere wird nämlich, ähnlich den kohlenstoffreichen aliphatischen Ketonen, selbst von verdünntem alkoholischem Kali oder Natron stark angegriffen. Mit alkoholischem Kali und Zinkstaub gekocht oder mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung behandelt, liefert es statt des Carbinols ein dickes, braunes Oel, das in einer Kältemischung nicht erstarrt. Fractionirt man dasselbe, so destillirt Anfangs eine kleine Menge des unverändert gebliebenen Ketons, worauf die Temperatur rasch über 360° steigt; es hinterbleibt im Kolben eine schwarze, zähe Schmiere, deren Aeusseres jeden Versuch, etwas daraus auszukristallisiren, entschieden ausschliesst. Es sei hier hervorgehoben, dass nach den Angaben von Zagoumenny ²⁾ gerade unter diesen Bedingungen die besten Ausbeuten an Benzhydrol aus Benzophenon erhalten werden und dass dieselben Mittel von anderen Chemikern zur Reduction der Ketone gebraucht wurden, in denen das Carbonyl entweder mit zwei Benzolkernen oder wenigstens mit einem direct verbunden ist. ³⁾

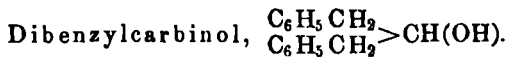
¹⁾ Graebe, diese Berichte VII, 1627.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 175.

³⁾ Elbs, Journ. für prakt. Chem. 85, 469, 472 und 475; Weiler, diese Berichte VII, 1134; Mann, diese Berichte XIV, 1646.

Der eigenthümliche aliphatische Charakter des Dibenzylketons offenbart sich noch dadurch, dass die Reduction dieses Körpers in saurem Medium gar nicht gehen will. Meine Versuche, es durch Schwefelsäure und Zink¹⁾, durch Salzsäure und Zink²⁾, durch Essigsäure und Zinkstaub zu reduciren, sind alle erfolglos geblieben und habe ich das Dibenzylketon stets unverändert zurückerhalten.

Behandelt man aber das Dibenzylketon mit Reductionsmitteln entsprechend denjenigen Methoden, welche in der aliphatischen Reihe angewandt werden, um die Ketone, wie z. B.³⁾ Methylbutylketon, in die secundären Alkohole zu verwandeln, so lässt sich das Dibenzylcarbinol gewinnen.



Man löst Dibenzylketon in Aether, giesst diesen auf eine Lösung von Natriumbicarbonat und giebt Natrium in kleinen Stückchen zu, indem man den Kolben mit Wasser abkühlt. Die Reaction dauert 6—7 Tage und man muss einen grossen Ueberschuss von Natrium anwenden (mindestens die gleiche Gewichtsmenge auf Keton bezogen). Wichtig ist es, dass genügend Bicarbonat vorhanden ist, um das Auftreten von freiem Aetznatron zu vermeiden. Auf diese Weise beträgt die Ausbente etwa 80 pCt. der theoretischen, die aber sehr viel geringer wird, sobald man reines Wasser an Stelle einer Bicarbonatlösung anwendet. Das Dibenzylcarbinol erhält man nach beendeter Reduction aus der ätherischen Lösung durch Abdestilliren des Aethers und Fractioniren des Rückstandes.

Das Dibenzylcarbinol ist eine farblose, durchsichtige, unbewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von spec. Gewicht 1,0619 (16.5°). Es siedet constant bei 327° (uncorr.) und erstarrt in einer Kältemischung von Eis und Salz. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure vorsichtig oxydirt, liefert es das entsprechende Keton. Ferner reagirt es sehr leicht mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid. Die Reaction mit dem Ersteren verläuft sehr energisch schon bei gewöhnlicher Temperatur; es entweichen reichliche Ströme von Salzsäure, und es fallen kleine, seidenartige Krystalle aus, die aber leider schon im Laufe der Reaction verschwinden. Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, sie wieder zu bekommen. Das Acetylderivat kann auch durch Destillation nicht gereinigt werden, da es dabei völlig zersetzt wird.

¹⁾ Linnemann, Ann. Chem. Pharm. 133, 26.

²⁾ Goldenberg, Ann. Chem. Pharm. 174, 332; Limpricht und Schwanert, Ann. Chem. Pharm. 155, 60 und 62.

³⁾ Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 219, 309.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Dibenzylcarbinol von Benzoylchlorid gar nicht angegriffen, wohl aber beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Das so entstandene Benzoylderivat ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem, in Aether und Chloroform. Es krystallisirt sehr schwierig und fällt aus den Lösungsmitteln gewöhnlich als dickes weisses Oel aus. Am besten krystallisirt man es aus Aetheralkohol. Es bilden sich dabei lange, feine Nadeln, die sich zu Rosetten vereinigen. Aus kaltem Alkohol bei sehr langsamer Verdunstung desselben krystallisirt das Benzoylderivat gleichfalls und zwar in durchsichtigen, vierseitigen Prismen.

Das Benzoylderivat schmilzt bei 50—51° und zersetzt sich völlig bei der Destillation. Beim Kochen mit alkoholischem Kali liefert es Benzoëssäure und das Dibenzylcarbinol.

Die Analyse des Dibenzylcarbinols ergab folgende, mit der Formel $(C_6H_5CH_2)_2CH(OH)$ stimmende Zahlen:

0.2141 g lieferten 0.6697 g Kohlensäure und 0.14715 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	84.90	85.30 pCt.
H	7.65	7.63 »

Die Analyse des Benzoylderivats bestätigt die Formel:



0.2357 g lieferten 0.72 g Kohlensäure und 0.1337 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	83.54	83.36 pCt.
H	6.33	6.30 »

Durch Jodwasserstoff und Phosphor reducirt liefert das Dibenzylcarbinol das Dibenzylmethan, dessen Ausbeute etwa 70 pCt. der theoretischen entspricht. Merkwürdiger Weise tritt auch hier dasselbe phosphorhaltige Nebenproduct auf, dessen Bildung Prof. Graebe bei der Reduction von Dibenzylketon durch dieselben Mittel beobachtet hat. Die Ausbeute an Dibenzylmethan wird stark herabgedrückt, wenn man das Dibenzylcarbinol bloß durch Jodwasserstoff ohne Phosphor reducirt; sie beträgt dann kaum 50 pCt. der berechneten und es bilden sich schmierige Condensationsproducte. Mit Jodmethyl auf 265° in einem geschlossenen Rohre während 3 Stunden erhitzt wird das Dibenzylcarbinol stark verharzt und liefert ebenfalls Dibenzylmethan und spärliche Mengen von einem bei 265° schmelzenden Kohlenwasserstoffe statt des symmetrischen Benzylphenyläthylens, $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2C_6H_5$, dessen Bildung bei dieser Reaction den Angaben von Wolkoff¹⁾ entsprechend erwartet wurde. 18 g Dibenzylcarbinol lieferten 7 g analytisch reines Dibenzylmethan.

¹⁾ Journ. der russischen chemischen Gesellschaft XXI, 5. Lfrg.

Was den Kohlenwasserstoff betrifft, der sich als Nebenproduct in dieser Reaction bildet, so ergaben seine Analysen folgende Zahlen:

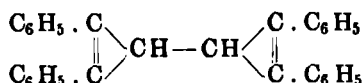
- I. 0.1156 g lieferten 0.4006 g Kohlensäure und 0.0601 g Wasser.
 II. 0.0955 g lieferten 0.3319 g Kohlensäure und 0.049 g Wasser.
 III. 0.0529 g lieferten 0.1831 g Kohlensäure und 0.298 g Wasser.

Berechnet:

I. C	94.51	H	5.55 pCt.
II. C	94.78	H	5.70 „
III. C	94.4	H	6.26 „

Diese Zahlen entsprechen der empirischen Formel: $C_{30}H_{22}$, die 94.25 pCt. Kohlenstoff und 5.76 pCt. Wasserstoff verlangt.

Sollte man wagen, diesem Körper irgend eine Structurformel beizulegen, so würde vielleicht die folgende

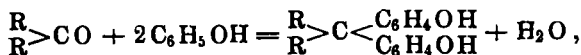


sich am besten dazu eignen.

Dieser Kohlenwasserstoff ist unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in siedendem Chloroform. Er krystallisirt in kleinen weissen Nadeln, die, wie erwähnt, bei 268—269° schmelzen.

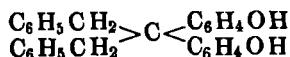
Condensation von Dibenzylketon mit Phenol.

Prof. A. Dianin hat gezeigt, dass die aliphatischen Ketone ähnlich den Aldehyden sich mit Phenol condensiren lassen und zwar entsprechend folgender Gleichung:



während Benzophenon unter denselben Bedingungen mit Phenol kein Condensationsproduct liefert. Er hat diese Condensation mit rauchender Salzsäure ausgeführt.

Aus meinen Versuchen ergibt sich nun, dass man das Dibenzylketon mit Phenol zu Dioxydiphenyldibenzylmethan



condensiren kann. Bei Anwendung von Salzsäure lässt sich diese Reaction nicht gut durchführen, dagegen ziemlich glatt bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte. Durch Controlversuche habe ich festgestellt, dass Benzophenon und Phenol auch bei Einwirkung von Schwefelsäure kein Condensationsproduct liefern. Zur Darstellung von Dioxydiphenyldibenzylmethan verfährt man folgendermaassen: Man schmilzt reines krystallinisches Dibenzylketon mit der doppelten berechneten Menge von Phenol, giebt dann etwas concen-

trirte Schwefelsäure zu und lässt das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur ruhig stehen. Nach dem Verlaufe von 24 Stunden verdünnt man die trübe gewordene Mischung mit Wasser und entfernt das überschüssige Phenol durch Destillation mit Wasserdämpfen, wobei im Destillirkolben ein braunröthliches Oel hinterbleibt. Um das Condensationsproduct von dem überschüssigen Dibenzylketon zu trennen, behandelt man dieses Oel mit verdünnter wässriger Natronlauge, welche ersteres auflöst. Nun fällt man dasselbe aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure, wäscht es mit Wasser aus, trocknet und krystallisirt aus siedendem Benzol. Etwa die Hälfte des angewandten Ketons bleibt in dieser Reaction unverändert und die Zeit scheint keinen erheblichen Einfluss auf den Vorgang zu üben, da dieselbe Menge unveränderten Ketons auf beim Stehen der Mischung während 96 Stunden zurückbekommen wurde. Somit ist hier eine gewisse, von dem Moleculargewichte des Ketons abhängende Grenze der Reaction zu constatiren, wie es auch Prof. Dianin in seinen Versuchen mit dem Aceton, dem Diäthylketon und dem Methylhetylketon beobachtet hat.

Die Formel des Dioxydiphenyldibenzylmethops:



wurde durch die Analyse bestätigt.

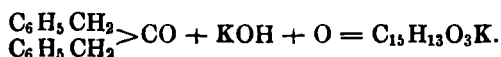
	Berechnet	Gefunden
C	85.26	85.45 pCt.
H	6.32	6.40 »

Dieser Körper krystallisirt aus heissem Benzol in vierseitigen Tafeln, die Krystallisationsbenzol enthalten und in der Luft verwitern. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aether, fällt aber aus dem ersteren als dickes weisses Oel aus und krystallisirt aus dem letzteren nur bei langsamer Verdunstung desselben. Seinem Phenolcharakter gemäss ist er, wie schon erwähnt, in Alkalien löslich und reagirt mit Benzoylchlorid, wobei das entsprechende Dibenzoylderivat entsteht. Dieses letztere ist unlöslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, sowohl in der Kälte, als auch beim Kochen. Es ist schwer löslich in siedendem Benzol und in Chloroform. Es krystallisirt sehr schlecht, indem es aus allen Lösungsmitteln als krystallinischer Niederschlag ausfällt. Beim Kochen mit alkoholischem Kali zersetzt es sich in Benzoëssäure und Dibenzylidioxydiphenylmethan. Seine Formel wurde durch die Analyse bestätigt.

	Berechnet	Gefunden
C	83.67	84.07 pCt.
H	5.44	5.67 »

Verhalten des Dibenzylketons gegen Alkalien.

Bei den Reductionsversuchen des Dibenzylketons in alkalischer Lösung habe ich das Auftreten von Benzoëssäure und von einer geringen Menge einer bei 160° schmelzenden Säure beobachtet. Es hat mich dies veranlasst, das Keton mit verdünnten Alkalien zu behandeln und es hat sich dabei ergeben, dass dasselbe durch Alkalien und zwar am besten verdünnte Kalilauge bei Gegenwart von Luft in eine einbasische Oxyssäure, $C_{15}H_{14}O_3$, verwandelt wird.



Bisher ist es mir trotz vieler Versuche nicht gelungen gute Ausbeuten zu erhalten. Bei Anwendung von Oxydationsmitteln wie Permanganat an Stelle des Sauerstoffs der Luft ging die Oxydation zu weit und wurde nur Benzoëssäure gebildet.

Zur Darstellung der Säure, $C_{15}H_{14}O_3$, habe ich folgendes Verfahren eingehalten. Dibenzylketon und Kalilauge von 1 pCt. KOH werden auf 60—70° in einem Rundkolben auf dem Wasserbade erwärmt, indem fortwährend Luft eingesaugt wird. Nach dem Verlaufe von etwa 8—9 Stunden lässt man die stark trübe gewordene Mischung erkalten und schüttelt sie mit Aether aus um den in Alkali unlöslichen Theil aufzunehmen, der wesentlich aus ziemlich verharztem Dibenzylketon besteht. Die von der ätherischen Schicht getrennte alkalische Lösung wird angesäuert, abermals mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und das im Kolben hinterbleibende rothbräunliche Oel aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Wird die heisse wässrige Lösung filtrirt, so trübt sie sich sofort und es fallen flockige Krystalle aus, deren völlige Abscheidung jedoch erst nach 24 Stunden erfolgt, wobei die Mutterlauge wieder klar wird. Diese Krystalle bestehen aus einem Gemenge von Benzoëssäure und der höher schmelzenden Säure. Um die beiden Säuren zu trennen, unterwirft man sie der Destillation mit Wasserdämpfen und krystallisirt den mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Theil aus siedendem verdünntem Alkohol (5 Theile Wasser und 1 Theil Alkohol) um. Auf diese Weise gewinnt man die reine Säure, $C_{15}H_{14}O_3$, die bei 160 bis 161° schmilzt und deren Schmelzpunkt nunmehr bei nochmaliger Krystallisation constant bleibt.

Die Analysen dieser Säure ergaben folgende Zahlen;

- I. 0.0982 g lieferten 0.2681 g Kohlensäure und 0.0516 g Wasser.
 II. 0.137 g lieferten 0.373 g Kohlensäure und 0.0729 g Wasser.

Ber. für $C_{15}H_{14}O_3$		Gefunden	
C	74.38	74.46	74.25 pCt.
H	5.78	5.81	5.91 »

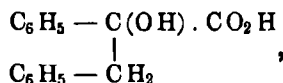
Diese Formel wird noch durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt.

0.1351 g gaben 0.2570 Kohlensäure 0.0473 Wasser und 0.0416 Silber.

0.0931 g gaben 0.0285 Silber.

Ber. für $C_{15}H_{13}O_3Ag$		Gefunden	
C	51.57	51.88	— pCt.
H	3.92	3.89	— „
Ag	30.94	30.94	30.61 „

Diese Säure ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich schwer in siedendem Wasser und leicht in Alkohol und Aether. Beim Destilliren geht sie zum Theil unverändert über und wird zum Theil in einen Kohlenwasserstoff verwandelt, der den Eigenschaften nach Stilben ist. Er konnte nicht ganz rein erhalten werden; sein Schmelzpunkt liegt über 100° . Mit Brom bildet er ein Additionsproduct, welches bei 232° schmilzt und auch die übrigen Eigenschaften des Stilbenbromids besitzt. Es erscheint hiernach wahrscheinlich, dass der Säure die Formel,



zukommt. Hierfür spricht auch, dass, wie ich beobachtet habe, Desoxybenzoin beim Kochen mit wässrigen Alkalien Benzilsäure liefert.

Genf. Universitäts-Laboratorium.

184. Emil Fromm: Ueber Phenylthiobiuret.

(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um zu untersuchen, ob die Sulfoharnstoffe, welche in ihrer tautomerer Form die Sulfhydrylgruppe enthalten, sich Aldehyden und Ketonen gegenüber wie Mercaptane verhalten, d. h. ob sie Mercaptale und Mercaptole¹⁾ geben, habe ich eine Reihe von Sulfoharnstoffen der Einwirkung von Keton und Salzsäure ausgesetzt.

Bei diesen Untersuchungen habe ich mich auch mit dem Phenylthiobiuret²⁾ beschäftigt und einige neue Verbindungen daraus hergestellt.

¹⁾ Baumann, diese Berichte XVIII, 883.

²⁾ Glutz, Ann. Chem. Pharm. 154, 40.