

**125. Heinr. Klinger und Carl Lonnes: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzilsäure.**

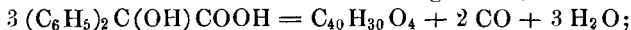
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März.)

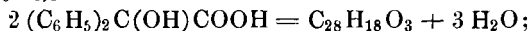
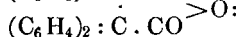
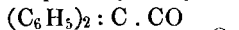
Ueber die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Benzilsäure liegt bereits eine kurze Mittheilung von Klinger und Standke aus dem Jahre 1889 vor<sup>1)</sup>. Später haben sich im hiesigen chemischen Institute die Herren Dr. Matz und Dr. Spiecker mit dieser Reaction beschäftigt, doch sind die von ihnen erhaltenen Ergebnisse nur als Doctorschriften und in den Berichten der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde veröffentlicht worden. Diese Arbeiten haben wir neuerdings einer Nachprüfung unterzogen, wobei sich das Thatsächliche im Grossen und Ganzen als richtig erwiesen hat; dagegen musste auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen die Auslegung des Beobachteten nicht unwesentlich abgeändert werden. Wir theilen im Folgenden die wichtigsten Ergebnisse dieser Uebersarbeitung in Kürze mit; der Antheil der einzelnen Mitarbeiter wird sich aus einer ausführlichen Veröffentlichung in den Annalen ergeben, wofür wir auch die zahlreichen analytischen Belege aufsparen.

Als vortheilhaft hat sich herausgestellt, anstatt der Benzilsäure ihr lufttrocknes Kaliumsalz in kalt gehaltene conc. Schwefelsäure einzutragen. Je nach der Concentration der Schwefelsäure und der Dauer der Einwirkung ändert sich das Mengenverhältniss der hierbei entstehenden Körper. Nach mehreren Versuchen entwickelt sich aus 2 Mol. Benzilsäure 1 Mol. Kohlenoxyd, doch ist der Verlauf der Reaction keineswegs durch die einfache Gleichung:  $2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH} = \text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_3 + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$  auszudrücken, vielmehr entstehen dabei, wenn man die Temperatur nicht viel über 0° steigen lässt, im Wesentlichen vier Körper:

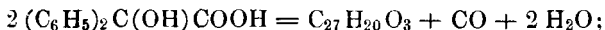
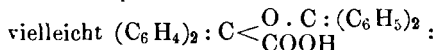
I) eine Säure von der Zusammensetzung  $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{O}_4$ :



II) Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid,



III) eine amorphe Säure von der Zusammensetzung  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_3$ ,



dieser Säure ist, besonders wenn man mit 93–94 procentiger

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1211.

Schwefelsäure arbeitet, noch eine andere Säure beigemischt, deren Untersuchung uns noch beschäftigt;

- IV) eine Sulfosäure, die bis jetzt nicht näher untersucht worden ist; ihre wässrige, fast farblose Lösung trocknet in der Wärme zu einem lebhaft rothen Rückstande ein, der sich in Wasser wieder ohne Farbe löst.

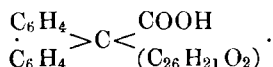
Ein Gemenge dieser Verbindungen scheidet sich als violett-grauer Niederschlag aus, wenn die rothe Lösung von Benzilsäure in conc. Schwefelsäure durch Zusatz von Eis allmählich verdünnt wird. Beim Auswässern der abgesaugten Masse geht der grösste Theil der Sulfosäure, die sich in schwefelsäurehaltigem Wasser nur wenig löst, in Lösung. Der gewaschene und auf unglasirten Thontellern an der Luft getrocknete Niederschlag wird nun in Benzol aufgenommen und die filtrirte Lösung mit Wasser geschüttelt, um den Rest der Sulfosäure zu entfernen. Aus der Benzollösung setzt sich sehr bald die Säure  $C_{40}H_{30}O_4$  in feinen weissen Blättchen ab. Noch schneller gelingt die Trennung durch Schütteln der Benzollösung mit sehr verdünnter wässriger Kalilauge, worin sich die Reste der Sulfosäure und die Säure  $C_{27}H_{20}O_3$  auflösen, während das Kaliumsalz der Säure  $C_{40}H_{30}O_4$  sich in feinen, weissen Nadeln, grösstentheils in der Benzolschicht, abscheidet. Die Benzollösung hinterlässt beim Abdestilliren das Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid, das durch Alkohol oder Aceton von harzigen Beimengungen leicht zu trennen ist. Aus der alkalischen Lösung fällt beim Ansäuern die Säure  $C_{27}H_{20}O_3$ .

Bei Anwendung 93—95procentiger Schwefelsäure entstehen aus 100 g benzilsaurem Kali 17—20 g Kaliumsalz von Säure I, 5—7 g von II, 22—27 g von III.

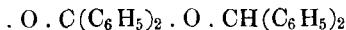
I. Säure  $C_{40}H_{30}O_4$ . Wie erwähnt lässt sich diese Säure aus dem Rohproducte in freiem Zustande oder als Kaliumsalz gewinnen. Es hat viele Mühe gekostet, sie zu reinigen, da sie sich aus den meisten Lösungsmitteln ölig oder harzig abscheidet. In diesem Zustande zeigt sie andere Löslichkeit wie im krystallisirten und wir haben deshalb längere Zeit hindurch geglaubt, ein Gemenge von Oxysäure mit Lactid und Lacton vor uns zu haben. In klaren Krystallwürfeln, die jedoch bald trüb werden, erhält man die Säure aus Aceton, doch auch hieraus scheidet sie sich oftmals ölig ab. In feinen weissen Blättchen erhält man sie durch folgenden Kunstgriff. Man löst sie zuerst mit Hülfe von Alkohol in Benzol auf und entzieht dann dieser Lösung den Alkohol durch Wasser, worauf die Krystallisation sehr bald beginnt. Die Säure schmilzt unscharf unter Zersetzung bei  $208-210^{\circ}$ . Ihr Aequivalentgewicht wurde durch Titration zu 569, ihr Molekulargewicht (Siedepunkt einer Acetonlösung) zu 614 ermittelt;  $C_{40}H_{30}O_4 = 572.6$ . Näher untersucht wurden das

Kaliumsalz,  $C_{40}H_{29}KO_4 + H_2O$  — in Wasser fast unlöslich, aus Methylalkohol und auch aus Benzol gut krystallisierend, das Silbersalz  $C_{40}H_{29}AgO_4$ ; der Methylester  $C_{40}H_{29}(CH_3)O_4$  vom Schmp.  $208—209^\circ$ .

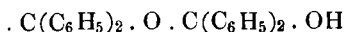
Aufschluss über den Bau dieser Säure gewinnt man durch ihre Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei  $160—170^\circ$ , wobei glatt Diphenylenessigsäure und Diphenylmethan entstehen; ein Theil der Diphenylenessigsäure spaltet sich hierbei in Kohlensäure und Fluoren. Demnach ist die Constitution der Säure durch nachstehende Formel anzudeuten:



In welcher Weise der Rest  $C_{26}H_{21}O_2$  aufzulösen ist, ob in



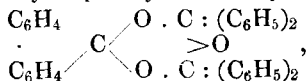
oder in



vermögen wir noch nicht zu entscheiden.

Durch Oxydation der in Eisessig gelösten Säure  $C_{40}H_{30}O_4$  (oder ihres Kalisalzes) mit Chromsäure bildet sich neben Benzophenon und Fluorenketon ein Körper  $C_{39}H_{28}O_3$  in sehr guter Ausbeute, den wir nach unseren Versuchen als

Tetraphenyldiphenylentrioxydimethylen,

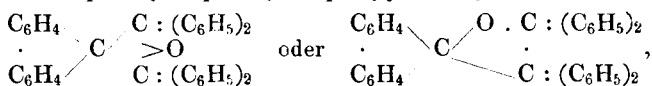


auffassen müssen. Er krystallisirt aus Eisessig, Alkohol, Benzol u. a. in prachtvollen, goldglänzenden Blättern, die bei  $205—206^\circ$  schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure, ebenso wie die Säure  $C_{40}H_{30}O_4$ , mit intensiv rother Farbe lösen. Anilin, alkoholisches Ammoniak und Aetzkali, Natriumdisulfit, Acetylchlorid, Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung sind darauf ohne Wirkung. Gegen Oxydationsmittel ist dieser Körper sehr beständig; durch rauchende Jodwasserstoffsäure wird er bei  $160—170^\circ$  glatt in Fluoren und Diphenylmethan gespalten.

Das Molekulargewicht wurde zu 528 (Gefrierpunkt einer Benzollösung), 472 (Gefrierpunkt einer Nitrobenzollösung), 484 (Siedepunkt einer Acetonlösung) bestimmt;  $C_{39}H_{28}O_3 = 542.7$ .

Während die durchgreifende Reduction dieses schönen Körpers zu Diphenylmethan und Fluoren führt, erhält man beim Kochen seiner Eisessiglösung mit Jodwasserstoffsäure sehr schnell

Tetraphenyldiphenylenpropylenoxyd,  $C_{39}H_{28}O$ ,

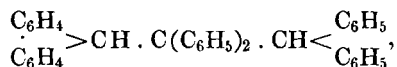


welches bei  $202—203^\circ$  schmilzt, schwerer löslich wie das Trioxyd,

aber wie dieses intensiv gelb gefärbt ist. Besonders schön, in flächenreichen Prismen, krystallisirt es aus Essigäther. Sein Molekulargewicht wurde zu 436 (Gefrierpunkt von Nitrobenzollösung), 471 (Gefrierpunkt von Benzollösung) gefunden;  $C_{39}H_{28}O = 510.8$ .

Dieses Oxyd wird von concentrirter Schwefelsäure ohne Farbänderung aufgenommen. Es erwies sich gegen Anilin, alkoholisches Ammoniak und Kali, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, essigsaures Phenylhydrazin ebenso beständig wie das Trioxyd. In dieses wird es durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung wieder zurückverwandelt. Bei durchgreifender Reduction mit Jodwasserstoffsäure entstehen auch aus ihm nur Fluoren und Diphenylmethan. Erhitzt man dagegen seine Lösung in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure nur auf  $110 - 120^{\circ}$ , so gelangt man zu einem Kohlenwasserstoff  $C_{39}H_{30}$ , den wir als

Tetraphenyldiphenylenpropan,



betrachten müssen. Er findet sich auch in geringer Menge unter den Producten, die bei der Destillation der Säure  $C_{40}H_{30}O_4$  mit Natronkalk entstehen. Er löst sich in Alkohol und in Eisessig sehr schwer, in Benzol leicht; aus heissem Eisessig krystallisirt er in langen weissen Nadeln, die bei  $205^{\circ}$  schmelzen. Aus dem Siedepunkte einer Benzollösung ergibt sich das Molekulargewicht 502;  $C_{39}H_{30} = 496.8$ .

Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht auch, wenn Zinkstaub in die heisse Eisessiglösung des Propylenoxyds eingetragen wird, in diesem Falle neben zwei Verbindungen der Zusammensetzung  $C_{39}H_{30}O$ , von denen eine bei  $186^{\circ}$ , die andere, besonders gut krystallisirende und schwerer lösliche, bei  $223^{\circ}$  schmilzt. Wir vermuthen, dass in ihnen dem Propylenoxyd entsprechende Alkohole vorliegen.

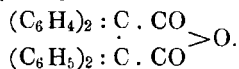
Schliesslich sei noch erwähnt, dass das Kaliumsalz  $C_{40}H_{29}KO_4 + H_2O$  beim Erhitzen mit einem indifferenten Lösungsmittel — Methylalkohol, Aethylalkohol, Benzol — auf  $120 - 150^{\circ}$  in kohlen-saures Kalium und einen gut krystallisirenden Körper  $C_{39}H_{30}O_2$  zerfällt, der bei  $220^{\circ}$  schmilzt und sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur schwer löst. Mit conc. Schwefelsäure giebt er eine intensiv rothe Lösung. Bei starker Reduction zerfällt er unter Bildung von Fluoren und Diphenylmethan, bei gelinder dagegen liefert er den Kohlenwasserstoff  $C_{39}H_{30}$ ; durch Oxydation geht er in das Trimethylenoxyd über. Hiernach liegt in ihm wohl ein Oxyd der folgenden Constitution vor:

$$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{array} > CH \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot CH(C_6H_5)_2.$$

Da er aus der Säure  $C_{40}H_{30}O_4$  durch Austritt von Kohlensäure entstanden ist,

diese Säure aber die Gruppe  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \cdot \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} > \text{C} < \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \cdot \end{array}$  enthält, so müssen auch in ihm die beiden Phenylenreste endständig sein. Daraus ergibt sich dann weiter die oben für das Tetraphenyldiphenylenpropan angeführte Constitutionsformel.

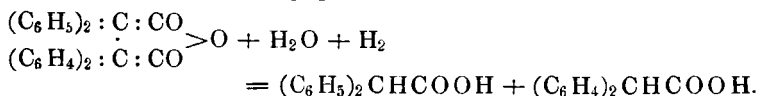
## II. Diphenyldiphenylenbernsteinsäureanhydrid,



Die Gewinnung dieses Körpers aus dem Rohproducte ist oben erwähnt worden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, Aceton oder Chloroform, durch Auflösen in Benzol und Fällern mit Alkohol lässt er sich leicht reinigen. Besonders aus Aceton erhält man ihn in gut ausgebildeten Krystallen. Er schmilzt bei 256°. In conc. Schwefelsäure löst er sich, anscheinend ohne verändert zu werden. Das Molekulargewicht wurde zu 372 (Sdp. von Acetonlösung), 450 (Sdp. von Benzollösung) gefunden;  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_3 = 401$ . Die Gefrierpunktsbestimmung einer Benzollösung lieferte viel zu hohe Zahlen (601).

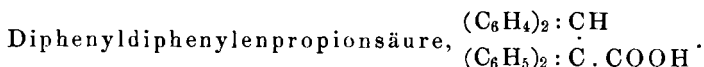
Der chemische Bau dieser Verbindung ergibt sich aus Folgendem. In methylalkoholischem Kali löst sie sich beim Erwärmen nach und nach auf; aus dieser Lösung scheidet sich nach Entfernung des Methylalkohols und Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Mineralsäure Diphenyldiphenylenbernsteinsäure in weissen Flocken ab. Schon während des Trocknens, besonders aber beim Umkrystallisiren, verliert sie ihre Eigenschaft, sich in Alkalien zu lösen, und geht allmählich wieder in die ursprüngliche Substanz, das Anhydrid, über.

Durch rauchende Jodwasserstoffsäure wird das Anhydrid bei 160° in ein Gemenge von Diphenylenessigsäure und Diphenylessigsäure gespalten; ein geringer Theil der Säuren zerfällt hierbei in Kohlensäure und Diphenylmethan bezw. Fluoren. Die Reduction verläuft demnach folgender Gleichung gemäss:



Gegen rauchende Salzsäure erweist sich das Anhydrid selbst bei 180—190° beständig, ebenso gegen verd. Schwefelsäure.

Wenn die Verseifung des Anhydrids mit wässrigem Kali bei 150° vorgenommen wird, so bildet sich unter Kohlensäureabspaltung:

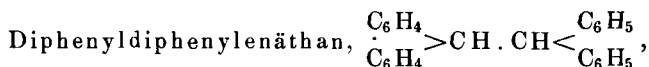


Besonders leicht erhält man diese Säure durch Behandeln des Anhydrids mit siedendem äthylalkoholischem Kali. Hierbei färbt sich

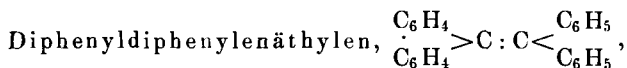
die Lösung vorübergehend violettbraun; zu gleicher Zeit entsteht eine geringe Menge von Diphenylenketon, das durch sein Phenylhydrazon (Schmp. 147°) gekennzeichnet wurde.

Die Diphenyldiphenylenpropionsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schillernden weissen Blättchen oder kleinen Nadeln, aus Benzol in grossen klaren Tafeln. Sie schmilzt bei 239° unter Zersetzung. Ihr Kaliumsalz ist in alkalischem Wasser schwer löslich; das Silbersalz,  $C_{27}H_{19}AgO_3$ , ist ein weisser amorpher Niederschlag. Das Kaliumsalz wird der wässrigen Lösung durch Aether entzogen.

Bei der Destillation verharzt und verkohlt der grössere Theil der Säure; im Destillate finden sich Diphenylmethan, Fluoren und Diphenylelessigsäure, weshalb die oben gegebene Constitutionsformel gerechtfertigt erscheint. Durch Jodwasserstoff wird Diphenyldiphenylenpropionsäure zu dem sogleich zu beschreibenden Diphenyldiphenylenäthan (neben Fluoren und Diphenylmethan) reducirt, während bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer, wässriger Lösung neben Benzophenon und Fluorenketon Diphenyldiphenylenäthylen entsteht. Der zuletzt genannte Kohlenwasserstoff geht auch neben Fluoren und Diphenylmethan bei der Destillation der Säure mit Natronkalk über.



krystallisirt aus Eisessig in weissen Nadeln vom Schmp. 217°. Es entsteht auch bei der Reduction des Aethylens mit Jodwasserstoff und lässt sich durch Erhitzen mit Bleioxyd in dieses zurückverwandeln. Bei durchgreifender Reduction bilden sich aus ihm Fluoren und Diphenylmethan.

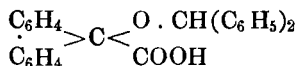


krystallisirt aus Benzol in sehr langen, breiten, fast farblosen Nadeln, die Krystallbenzol enthalten und schnell verwittern; aus noch warmen Lösungen scheidet es sich in grösseren, benzolfreien, schwach gelblichen Krystallen ab. Aus Benzol, Alkohol oder Eisessig wird es in feinen, farblosen, bezw. weissen Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 225—226°. Das Molekulargewicht wurde zu 358 gefunden (Siedepunkt einer Benzollösung);  $C_{20}H_{18} = 330$ .

Die Lösungen des Diphenyldiphenylenäthylens besitzen eine intensiv citronengelbe Farbe, während die Krystalle farblos oder nur in dickeren Schichten gelblich gefärbt sind. Da das Tetraphenylenäthylen roth, das Tetraphenyläthylen dagegen farblos ist, so war von vornherein ein gelb gefärbtes Zwischenglied zu erwarten. Nun hat neuerdings V. Kaufmann aus Benzophenon-

chlorid und Fluoren das Diphenyldiphenylenäthylen (Biphenylen, diphenyläthen) synthetisch dargestellt<sup>1)</sup>. Er macht besonders darauf aufmerksam, dass dieser Kohlenwasserstoff farblos sei und knüpft daran Betrachtungen über die Ursache des Gefärbtseins von Tetraphenylenäthylen u. a. m. Da er die höchst auffällige Färbung der Lösungen nicht erwähnt, so mussten wir entweder annehmen, die beiden Kohlenwasserstoffe seien verschieden von einander oder der unsere enthalte färbende Verunreinigungen, so wenig wahrscheinlich dies auch für uns war. Wir haben zum Vergleich den Kohlenwasserstoff aus Benzophenonchlorid und Fluoren dargestellt und ihn mit dem unseren völlig identisch gefunden. Er giebt auch gelbe Lösungen, genau so wie der aus Benzilsäure erhaltene, selbst nachdem er im Vacuum destillirt worden ist. Die Gleichheit der Kohlenwasserstoffe ergibt sich aus den Schmelzpunkten (corr. 229.5°), aus der Art, zu krystallisiren, aus der Farbe, der Form und den Schmelzpunkten ihrer Pikrate (197—198°); ferner daraus, dass sie bei der Reduction das oben beschriebene Aethan liefern, und endlich, dass beide durch Oxydation in ein Pinakolin,  $C_{26}H_{18}O$ , vom Schmp. 172° übergehen, worüber wir demnächst berichten werden.

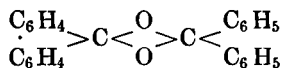
III) Säure  $C_{27}H_{20}O_3$ . Diese amorphe Säure, deren Gewinnung eingangs angegeben worden ist, wird erst nach wiederholter fractionirter Fällung völlig weiss erhalten. Alsdann entspricht auch ihr Aequivalentgewicht der Formel  $C_{27}H_{20}O_3$ . Ihr Silbersalz,  $C_{27}H_{19}AgO_3$ , ist weiss, amorph, nicht sehr lichtempfindlich. Da die Säure durch Jodwasserstoff zu Diphenylmethan und Diphenylenessigsäure gespalten wird, so vermuthen wir, dass ihr die Constitutionsformel



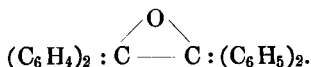
zukomme. Die Säure ist dadurch ausgezeichnet, dass sie in alkalischer Lösung an der Luft ziemlich schnell zu einem Körper  $C_{26}H_{18}O_2$  oxydirt wird, der sich als gelber Niederschlag abscheidet. Er bildet sich auch bei der Oxydation der Säure durch Chromsäure in essigsaurer Lösung. Aus heissem Eisessig oder Alkohol setzt sich dieser Körper auf Zusatz von Wasser in goldglänzenden wetzsteinförmigen Blättchen ab, die bei 175° schmelzen. Der Körper verhält sich gegen Anilin, Acetylchlorid, alkoholisches Ammoniak, Natronlauge, Disulfit, essigs. Phenylhydrazin indifferent. Durch Jodwasserstoff wird er bei 160° in Fluoren und Diphenylmethan gespalten. Mit conc. Schwefelsäure färbt er sich blutroth. Da sein Molekulargewicht (Gefrierpunkt einer Benzollösung) zu 361, der Formel  $C_{26}H_{18}O_2 = 361.2$  entsprechend

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 19, (1895) 1033; vergl. diese Berichte 29, 73.

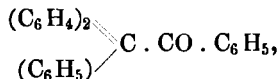
gefunden wurde, so ist es nach dem Angeführten wohl nicht unwahrscheinlich, dass in ihm ein Doppeläther der Constitution



vorliegt. Er verhält sich ganz ähnlich wie das oben beschriebene Tetraphenyldiphenyltrimethylenoxyd, auch insofern, als er durch gelinde Reduction mit Jodwasserstoff in Eisessiglösung nur einen Theil seines Sauerstoffs verliert. Die hierbei entstehende neue Verbindung  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}$  schmilzt bei  $157^\circ$ , ist gleichfalls intensiv gelb gefärbt, krystallisirt aus Eisessig u. s. w. in Nadeln. Mit conc. Schwefelsäure allein färbt sie sich nicht mehr, dagegen auf Zusatz von wenig Salpetersäure blauviolett. Ihr Molekulargewicht wurde zu 343 (Gefrierp. einer Benzollös.) gefunden; berechn.  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O} = 345$ . Durch Oxydation mit Chromsäure wird sie in das Dioxyd zurückverwandelt. Wir glaubten anfangs, diese Verbindung sei Diphenyldiphenylenäthylenoxyd,



Alsdann hätte aus ihr bei gelinder Reduction das oben beschriebene bei  $217^\circ$  schmelzende Diphenyldiphenylenäthan entstehen müssen. Anstatt dessen bildet sich jedoch ein Kohlenwasserstoff zwar ebenfalls von der Zusammensetzung  $(\text{C}_{13}\text{H}_{10})_2$ , der aber schon bei  $149-150^\circ$  schmilzt. Er könnte das unsymmetrische Diphenyldiphenylenäthan sein, welches bis jetzt nicht bekannt ist. Dies würde für das Monoxyd zu der Formel eines  $\beta$ -Diphenyldiphenylpinakolins führen,



wofür auch der Umstand zu sprechen scheint, dass es ein bei  $145^\circ$  unter Zersetzung schmelzendes Phenylhydrazon,  $\text{C}_{26}\text{H}_{18} \cdot \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ , liefert. Die Pinakolinformel kommt jedoch, wie in einer späteren Mittheilung gezeigt werden wird, sehr wahrscheinlich dem Oxydationsproducte des Diphenyldiphenylenäthylens zu (vgl. auch oben). Mit Versuchen, diese Verhältnisse aufzuklären, sind wir noch beschäftigt.