

2. Versuchsreihe.

Angewandt 10 ccm Ricinusöl, 1.5 g Cheirantus-Samen, 25 ccm Wasser.
Temperatur 15°.

Controlltitration: 1.5 g Cheirantus-Samen, 25 ccm Wasser.

Zeit des Stehens	Acidität	Controll- titration	Differenz	Acidität bei der Ein- wirkung von 1.5 g trockner Cheirantus- blüthen auf Ricinusöl
sofort	1.3 ccm	1.2 ccm	0.1 ccm	0.1 ccm
24 Stdn.	2.8 »	2.4 »	0.4 »	0.9 »
48 »	3.2 »	2.6 »	0.6 »	1.5 »
72 »	3.9 »	3.0 »	0.9 »	1.5 »

Chemisches Laboratorium, Dr. Braun und Krühn, Berlin, C. 2.

511. G. Schroeter: Ueber die Einwirkung von Kohlensäure auf Phenylmagnesiumbromid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 11. August 1903.)

Zelinsky¹⁾ hat eine Synthese der Benzoëssäure aus Jodbenzol, Magnesium und Kohlensäure in Form eines Vorlesungsversuches beschrieben. Ich hatte im Verlauf der beiden letzten Semester mehrere Praktikanten im hiesigen chem. Institut veranlasst, diese schöne Synthese als präparatives Uebungsbeispiel auszuführen. Dabei wurde zuweilen statt Jodbenzol das einfacher darstellbare Brombenzol verwendet und bei dieser Versuchsabänderung beobachtet, dass die Reaction zum grossen Theil anders verläuft, indem die Ausbeute an Benzoëssäure ziemlich gering war, und statt dessen Triphenylcarbinol sowie auch Benzophenon auftrat. Hr. stud. J. Rath hat den Verlauf der Reaction quantitativ und analytisch verfolgt und dabei folgendes Ergebniss gehabt:

40 g Brombenzol in 120 g Aether wurden mit 6.2 g Magnesiumspähnen und einem Körnchen Jod versetzt; alle Reagentien waren sorgfältig gereinigt und getrocknet. Nach Auflösung des Metalls wurde trocknes Kohlensäure-Gas mittels eines weiten Rohres eingeleitet; die Flüssigkeit erwärmt sich dabei, und es scheiden sich Krystallmassen ab, sodass nach etwa $\frac{13}{4}$ -stündigem Einleiten des Gases das Reactionsproduct einen Krystallbrei bildet. Letzterer wurde nunmehr mit Eis und verdünnter Schwefelsäure geschüttelt; dabei scheidet sich zwischen der wässrigen und der ätherischen Schicht ein mikrokry-

¹⁾ Diese Berichte 35, 2692 [1902].

stallinisches Pulver ab, dessen Menge nach dem Filtriren etwa 1.5 g betrug, und von dem später noch die Rede sein wird.

Die ätherische Schicht wurde abgetrennt und mehrmals mit Soda-lösung ausgeschüttelt, um die Benzoësäure zu extrahiren. Der alkalische Extract wurde nach dem Einengen angesäuert und ergab 2 g Benzoësäure.

Die so von Benzoësäure befreite ätherische Lösung scheidet beim Eindunsten Krystalle von Triphenylcarbinol ab. Das nach vollständigem Verjagen des Aethers hinterbleibende Oel lieferte beim Aufnehmen mit kaltem Alkohol eine weitere Portion des Triphenylcarbinols. Durch Wiederholen dieser Operation konnte der grösste Theil des Triphenylcarbinols in reinem Zustande, Schmp. 159°, und in einer Menge von ca. 7 g abgetrennt werden:

0.1740 g Sbst.: 0.5630 g CO₂, 0.0995 g H₂O.

(C₆H₅)₃C.OH. Ber. C 87.69, H 6.15.

Gef. » 87.72, » 6.41.

Das in den alkoholischen Mutterlaugen vom Triphenylcarbinol verbleibende ölige Product wurde der fractionirten Destillation bei 13—14 mm Druck unterworfen. Dabei wurde zwischen 100—130° ein schnell krystallinisch erstarrendes Oel erhalten, das sich bei weiterer Reinigung als Diphenyl, Schmp. 71°, erwies. Ausbeute 1 g.

0.1065 g Sbst.: 0.3655 g CO₂, 0.0670 g H₂O.

C₁₂H₁₀. Ber. C 93.51, H 6.59.

Gef. » 93.59, » 6.85.

Die Fraction zwischen 130—190° bestand im wesentlichen aus Benzophenon, das durch weitere Reinigung in einer Ausbeute von 2.5 g erhalten wurde:

0.1515 g Sbst.: 0.4740 g CO₂, 0.0775 g H₂O.

(C₆H₅)₂CO. Ber. C 85.71, H 5.49.

Gef. » 85.34, » 5.68.

Der bei höherer Temperatur ebenfalls unzersetzt destillirende Rückstand bestand grösstentheils noch aus Triphenylcarbinol.

Das oben erwähnte, in Aether und Wasser unlösliche Krystallpulver war auch in Säuren und Alkalien, sowie in Essigester, Petroläther und Alkohol unlöslich, dagegen löste es sich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol auf. Es hielt hartnäckig etwas Magnesium zurück, von dem es erst durch Kochen mit Salzsäure befreit werden konnte. Der Körper schmolz dann bei 165° zu einer braunen Flüssigkeit, die nicht mehr erstarrte und im Gegensatz zum ursprünglichen Product in Alkohol löslich war. Die Analyse ergab Zahlen, die zwischen den für Triphenylcarbinol und Benzophenon geforderten liegen:

0.1060 g Sbst.: 0.3360 g CO, 0.0600 g H₂O.

(C₆H₅)₂C.OH. Ber. C 87.69, H 6.15.

(C₆H₅)₂CO. » » 85.71, » 5.49.

Gef. » 86.45, » 6.29.

Vielleicht ist dieses Product als eine molekulare Verbindung zwischen Triphenylcarbinol und Benzophenon, der Formel $(C_6H_5)_2C \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O.C}(C_6H_5)_3 \end{matrix}$ entsprechend, zu betrachten, welche beim Schmelzen in ihre Componenten zerfällt. Weitere Versuche müssen die Hypothese stützen.

Macht man sich an Hand dieser Ergebnisse ein Bild des Reactionsverlaufes zwischen Phenylmagnesiumbromid und Kohlensäure, so lässt sich dasselbe in folgenden drei Phasen widerspiegeln:

- I. C₆H₅MgBr $\xrightarrow{CO_2}$ C₆H₅.CO.O Mg Br (Benzoëssäure).
- II. 2 C₆H₅MgBr $\xrightarrow{CO_2}$ (C₆H₅)₂C $\begin{matrix} \text{O Mg Br} \\ \text{O Mg Br} \end{matrix}$ (Benzophenon).
- III. 3 C₆H₅MgBr $\xrightarrow{CO_2}$ (C₆H₅)₃C.O Mg Br (Triphenylcarbinol).
+ MgBr₂ + MgO

Alle drei Phasen verlaufen neben oder nach einander, jedoch überwiegt III.

Das Diphenyl wird sich wahrscheinlich sogleich bei der Einwirkung von Magnesium auf das Brombenzol gebildet haben¹⁾.

Triphenylcarbinol hat Weigert²⁾ aus Phenylmagnesiumbromid und Kohlenoxysulfid neben Thiobenzoëssäure erhalten; Sachs und Loevy³⁾ erhielten es aus Phenylmagnesiumbromid und Phosgen.

Die Gesamtausbeute: 1 g Diphenyl, 2 g Benzoëssäure, 2.5 g Benzophenon, 7 g Triphenylcarbinol, 1.5 g (C₆H₅)₂C(OH).O.C(C₆H₅)₃ (?) aus 40 g Brombenzol mit 6.2 Magnesium und Kohlensäure bleibt hinter der Theorie zurück; allein man muss mit den bei den verschiedenen Trennungsoperationen unvermeidlichen Verlusten rechnen. Ein Theil des Phenylmagnesiumbromids scheint übrigens durch Sauerstoffaufnahme⁴⁾ in Phenol übergeführt zu werden, dessen Anwesenheit sich durch den Geruch kundgab.

Bis zu einem gewissen Grade scheint der Reactionsverlauf von der Menge des angewendeten Brombenzols und von der Aetherconcentration abhängig zu sein. Hr. stud. F. Kortzen erhielt bei einem unter etwas abweichenden Bedingungen ausgeführten Versuch, neben den oben genannten Producten, noch einen in prachtvoll ausgebildeten Prismen aus Alkohol krystallisirenden Körper, der bei 81° schmolz, und dessen Constitution noch nicht aufgeklärt wurde.

¹⁾ Vergl. Ullmann, diese Berichte 36, 406 [1903].

²⁾ Diese Berichte 36, 1007 [1903]. ³⁾ Diese Berichte 36, 1588 [1903].

⁴⁾ Vergl. Bodroux, Compt. rend. 136, 158.