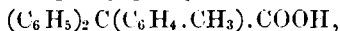


**578. A. Bistrzycki und Louis Mauron:  
Anomalien bei der Kondensation von Benzilsäure mit  
Benzolhomologen.**

(Eingegangen am 8. Oktober 1907.)

Benzilsäure kondensiert sich mit Toluol bei Gegenwart von Zinntetrachlorid leicht zu Diphenyl-*p*-tolylessigsäure,



wie Bistrzycki und Wehrbein<sup>1)</sup> gezeigt haben. Die Konstitution dieser Säure wurde von Bistrzycki und Gyr<sup>2)</sup> sichergestellt. Gelegentlich wurde die Reaktion im unterzeichneten Laboratorium auf andere Kohlenwasserstoffe, z. B. auf das *m*-Xylol, übertragen und vollzog sich dabei analog. Als wir aber das Äthylbenzol in Arbeit nahmen, stießen wir zu unserer Überraschung auf einen anderen Reaktionsverlauf.

Zunächst ließen wir die Kondensation nicht in einer Lösung des reinen (verhältnismäßig teureren) Äthylbenzols vor sich gehen, sondern in einer Benzollösung desselben, da wir nach früheren Versuchen<sup>3)</sup> annahmen, daß unter diesen Umständen eine Einwirkung der Benzilsäure auf Benzol selbst nicht stattfände (vergl. weiter unten). Eine Lösung von 2 g Benzilsäure (1 Mol.) und 1.2 g Äthylbenzol (etwa 1,3 Mol.) in etwa 30 ccm krystallisierbarem Benzol wurde nach Zusatz von 2.3 g Zinntetrachlorid (1 Mol.) eine Stunde im Sieden gehalten. Das erst gelb, dann rotbraun gewordene Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten zunächst mit Wasser (zur Entfernung des Zinntetrachlorids), sodann mehrmals mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt. Die alkalische Lösung ergab, mit Salzsäure übersättigt, eine zuerst ölige, bald krystallinisch werdende Fällung, die sich als ein Gemisch von Diphenyl-essigsäure mit tertiären Säuren (Äthyltriphenyl- und Triphenyl-essigsäure) erwies. Durch Auskochen desselben mit Wasser gelang es leicht, die Diphenylessigsäure zu isolieren<sup>4)</sup>. Sie krystallisierte beim Erkalten der filtrierten wäßrigen Lösung in Nadeln vom Schmp. 148—149° aus.

0.1306 g Sbst.: 0.3792 g CO<sub>2</sub>, 0.0637 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.24, H 5.66.

Gef. » 79.19, » 5.42.

Silbersalz, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Ag. Ber. Ag 33.86. Gef. Ag 33.94.

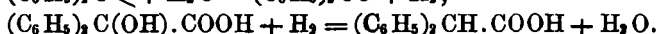
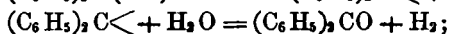
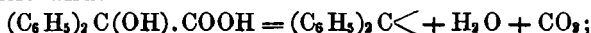
<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 3080 [1901]. Lies dort Zeile 20 v. o. »Toluol-schicht« statt »Benzolschicht«.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **37**, 657 [1904].      <sup>3)</sup> Diese Berichte **36**, 145 [1903].

<sup>4)</sup> Ich habe diese Beobachtung zuerst gemeinsam mit Hrn. Franz v. Weber gemacht, jedoch erst mit Hrn. Dr. Mauron weiter verfolgt. B.

Auch beim direkten Vergleich der Säure mit einem Präparat von Diphenylelessigsäure, das durch Erhitzen von Benzilsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor hergestellt worden war, ergab sich volle Identität.

Der Verlauf dieser merkwürdigen Reaktion ist nicht mit Sicherheit aufgeklärt. Sie erinnert sehr an die Beobachtung von Nef<sup>1)</sup>, nach welcher Benzilsäure, mit oder ohne Zusatz von Wasser oder Benzol oder Naphthalin auf etwa 200° erhitzt, Diphenylelessigsäure, Benzophenon, Wasser und Kohlendioxyd (neben Harz) liefert. Er erklärt diese Reaktion durch die Annahme, daß die Benzilsäure im Sinne folgender Gleichungen zu einem Teil dissoziiert, zum andern reduziert wird:



Allein es muß bemerkt werden, daß nach dieser Auffassung nicht mehr Diphenylelessigsäure entstehen kann, als der Hälfte der angewandten Benzilsäure entspricht, während wir bisweilen mehr erhielten, nämlich bis 1.2 g statt 0.93 g. Meist allerdings betrug die Ausbeute nur ungefähr 0.7 g Diphenylelessigsäure. Daß es uns überdies nicht gelang, Benzophenon als Nebenprodukt nachzuweisen, sei zwar erwähnt, kann aber — als negativer Befund — gegen die obige Erklärung nicht geltend gemacht werden. Vermutlich trifft letztere im wesentlichen doch zu und wird die gelegentliche Mehrausbeute an Diphenylelessigsäure durch Nebenreaktionen bedingt. Aber auch wenn man den Verlauf der Reaktion im Sinne Nefs deutet, bleibt ihr Eintreten überraschend, wie weiter unten dargelegt werden soll.

Ganz ähnlich war das Ergebnis, als statt Benzol Chloroform als Lösungsmittel verwendet wurde. Auch hier entstand vorwiegend Diphenylelessigsäure neben kleinen Mengen eines Produktes, das wahrscheinlich unreine Äthyltriphenylelessigsäure war.

Kocht man dagegen Benzilsäure (6 g) mit Zinntetrachlorid (3 ccm) und Äthylbenzol (40 ccm) allein 2—3 Stunden lang und verarbeitet die Mischung wie oben angegeben, so erhält man durch Ansäuern der alkalischen Lösung ein Rohprodukt (6 g), das beim Auskochen<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 298, 241 [1897].

<sup>2)</sup> Statt das Rohprodukt mit Wasser auszukochen, scheint es noch zweckmäßiger, die verdünnte sodaalkalische Lösung des ersteren in der Siedehitze mit Salzsäure anzusäuern; dann fällt die tertiäre Säure in viel reinerer Form als bald erstarrendes Öl aus, während die Diphenylelessigsäure in der heißen Flüssigkeit gelöst bleibt. Es genügt dann, das erstarrte Öl nur noch einmal mit Wasser auszukochen und aus verdünntem Alkohol zu krystallisieren, um reine Äthyltriphenylelessigsäure zu erhalten.

mit Wasser nur verhältnismäßig kleine Mengen Diphenylessigsäure (1 g) ergibt und zum größten Teile aus einem in kochendem Wasser unlöslichen Rückstand (3.5 g) besteht, der, aus verdünntem Alkohol mehrfach umkrystallisiert, sich als reine Äthyl-triphenylessigsäure erweist.

0.1338 g Sbst.: 0.4097 g CO<sub>2</sub>, 0.0805 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.55, H 6.33.

Gef. » 83.51, » 6.68.

Sie krystallisiert in farblosen, zu Aggregaten vereinigten Blättchen vom Schmp. 212—213°, die in der Wärme in Methylalkohol, Äther oder Benzol ziemlich leicht löslich sind. Wie die Triphenylessigsäure und alle ihre bisher untersuchten Derivate<sup>1)</sup> löst sich auch die vorliegende Säure in konzentrierter Schwefelsäure unter fast quantitativer Abspaltung von Kohlenoxyd und zwar mit grünlichgelber Farbe, die beim Erwärmen in Grünorange übergeht. Die Gasentwicklung war schon bei 60° beendet. Schwefeldioxyd wurde daneben nicht gebildet. Endtemperatur 140°<sup>2)</sup>.

0.2198 g Sbst.: 17.9 ccm CO (20°, 701 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> — CO. Ber. CO 8.86. Gef. CO 8.62.

Nun wurde untersucht, wie sich Benzilsäure, mit Äthylbenzol für sich (ohne Zinntetrachlorid) gekocht, verhält. Sie erwies sich nach einstündigem Kochen unverändert, nach 4 Stunden war sie teilweise in Benzilid übergegangen.

Weiter wurden Versuche unternommen, um festzustellen, ob etwa Benzol und Zinntetrachlorid allein (ohne Äthylbenzol) schon im Stande seien, Benzilsäure in Diphenylessigsäure überzuführen.

#### *Benzilsäure, Benzol und Zinntetrachlorid.*

Bistrzycki und Herbst<sup>3)</sup> haben beiläufig erwähnt, daß Benzilsäure, mit Benzol und Zinntetrachlorid gekocht, fast quantitativ zu Dibenzilsäure<sup>4)</sup>, C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, anhydriert wird. Diese Angabe stützte sich, wie nachträglich bemerkt sei, auf zwei Versuche, deren Produkte gut stimmende Analysenzahlen ergeben hatten. Indessen scheint das Ausbleiben der Kondensation von Benzilsäure mit Benzol nur auf einer minderwertigen Beschaffenheit des damals verwendeten Zinn-

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **38**, 839, Anm. 1 [1905].

<sup>2)</sup> Über die Ausführung der Kohlenoxyd-Abspaltung vergl. Bistrzycki und v. Siemiradzki, diese Berichte **39**, 53 [1906].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **36**, 145 [1903].

<sup>4)</sup> Jena, diese Berichte **2**, 385 [1869]; Ann. d. Chem. u. Pharm. **155**, 82 [1870]; vergl. Klinger und Standke, diese Berichte **22**, 1213 [1889].

chlorids, vielleicht auch auf zu kurzem Erhitzen beruht zu haben. So oft wir nämlich jetzt eine Lösung von 2 g der Säure und 1 ccm frischem Zinntetrachlorid in 30 ccm krystallisierbarem Benzol 2—3 Stunden lang in gelindem Sieden erhielten, bildete sich Triphenylessigsäure, die wir aus dem rotvioletten Reaktionsgemisch, wie oben für die äthylerte Säure angegeben, isolierten und entweder durch das Kaliumsalz<sup>1)</sup> oder besser durch zweimalige Krystallisation aus Eisessig reinigten. Diphenylessigsäure war daneben nicht nachzuweisen. Die Ausbeute an roher Triphenylessigsäure betrug bis zu 2.5 g. Ihre Darstellung auf diesem Wege wäre zweckmäßiger, als nach Bistrzycki und Herbst (aus Diphenylchloressigsäure, Benzol und Aluminiumchlorid); aber auch diese Methode kann mit dem kürzlich von J. Schmidlin<sup>2)</sup> angegebenen billigeren und auch sehr ergebnisreichen Verfahren nicht konkurrieren<sup>3)</sup>.

Die Sachlage ist also folgende: Unter den angegebenen Bedingungen liefert Benzilsäure mit Benzol: Triphenylessigsäure, mit Äthylbenzol: im wesentlichen Äthyltriphenylessigsäure, dagegen mit einem Gemisch von viel Benzol und wenig Äthylbenzol: vorwiegend Diphenylessigsäure neben tertiären Säuren. Diese Wirkung des Gemisches beider Kohlenwasserstoffe ist um so auffallender, als der Ersatz des Äthylbenzols durch Toluol nicht den gleichen Erfolg hatte.

Kocht man nämlich Benzilsäure (4 g) mit der äquimolekularen Menge Toluol (1.6 g) und Zinntetrachlorid (3 g) in Benzollösung (60 ccm) 5—6 Stunden, so erhält man ein Gemisch von Triphenyl- und Diphenyl-*p*-tolylessigsäure<sup>4)</sup>. Diphenylessigsäure wurde aber daneben nicht aufgefunden.

#### *Benzilsäure und n-Propylbenzol.*

In derselben Weise wurde nun die Kondensation von 5 g Benzilsäure mit 3 g *n*-Propylbenzol durchgeführt unter Verwendung von

<sup>1)</sup> Elbs und Tölle, Journ. f. prakt. Chem., N. F., **32**, 625 [1885].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 634 [1906].

<sup>3)</sup> So gern ich die Vorzüge des von Schmidlin ausgearbeiteten Verfahrens anerkenne, möchte ich doch bemerken, daß es nicht zutreffend ist, wenn letzterer behauptet, daß die bisher zur Verfügung stehenden Methoden die Säure »nicht besonders rein« geliefert hätten. Die nach der Vorschrift von Herbst und mir bereitete Säure steht dem nach Schmidlin dargestellten Präparat an Reinheit nicht nach, zeigt auch das gleiche Verhalten beim Schmelzen. B.

<sup>4)</sup> Dagegen liefert die Kondensation von Benzilsäure mit Phenol in einer Lösung von Benzol (Bistrzycki und Nowakowski, diese Berichte **34**, 3064 [1901]) oder — weit minder gut — von Chloroform einheitliche *p*-Oxytriphenylessigsäure.

3 ccm Zinnchlorid und 75 ccm Benzol. Kochdauer  $1\frac{1}{4}$ —2 Stunden. Das aus der Sodalösung mit Salzsäure ausgefällte Rohprodukt ist eine gelbliche, ölige oder harzige Masse (bis 6.5 g), die, in reines Wasser gebracht, bald erstarrt. Sie wurde mit Wasser wiederholt ausgekocht und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Aus dem wäßrigen Filtrat wurde auch in diesem Falle teils durch Auskrystallisieren, teils durch Ausäthern Diphenyl-essigsäure erhalten und zwar in schwankender Menge, durchschnittlich ungefähr 1 g.

Aus dem Eisessig krystallisierte die *p*-Propyl-triphenylessigsäure<sup>1)</sup>,  $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.C_3H_7).CO_2H$ , in mikroskopischen Nadeln. Nochmals aus Eisessig krystallisiert, wurde sie in langen, noch etwas gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp. 256—257° gewonnen, jedoch nur in einer Ansbeute von 0.5 g, da die Krystallisationsverluste beträchtlich waren.

0.1351 g Sbst.: 0.4132 g  $CO_2$ , 0.0754 g  $H_2O$ .

$C_{23}H_{22}O_2$ . Ber. C 83.64, H 6.66.

Gef. » 83.41, » 6.20.

Die Säure löst sich leicht in kaltem Äther, sowie in kochendem Alkohol, sehr schwer dagegen in siedendem Eisessig.

Beim Verdunsten der mit Sodalösung ausgeschüttelten Benzol-schicht hinterblieb ein Öl, das aus Alkohol in gelblichen, mikroskopischen Tafeln vom Schmp. 142—143° krystallisiert. Sie sind weder in Sodalösung, noch in Ammoniakwasser löslich. Ihre Natur konnte bisher nicht aufgeklärt werden wegen der nur geringen zur Verfügung stehenden Menge.

Die obige *p*-Propyl-triphenylessigsäure spaltet, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, schon in der Kälte Kohlenoxyd ab. Das entstehende *p*-Propyl-triphenylcarbinol,  $(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_4.C_3H_7$ , bildet, aus wenig Eisessig zweimal umkrystallisiert, fast farblose Blättchen vom Schmp. 153—155°.

#### *Benzilsäure und Cumol.*

Die Kondensation von Benzilsäure (2 g) mit Cumol (2 g) in Benzollösung (30 ccm) mittels Zinntetrachlorid (1 ccm) lieferte nach etwa 2-stündigem Kochen ein Säuregemisch, aus dessen sodaalkalischer Lösung (vergl. bei Äthylbenzol) auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ein weißer, pulveriger Niederschlag ausfiel. Derselbe war bis auf etwa 0.1 g in kochendem Wasser löslich. Aus der filtrierten Lösung

<sup>1)</sup> Die Parastellung der Propylgruppe ist in Analogie zur Konstitution der *p*-Tolyldiphenylessigsäure (Bistrzycki und Gyr, diese Berichte 37, 657 [1904]) anzunehmen.

krystallisierte reine Diphenyl-essigsäure, die demnach das Hauptprodukt der Reaktion war. Der unlösliche Teil löste sich in kalter, konzentrierter Schwefelsäure unter Kohlenoxydentwicklung, war also wohl die entsprechende tertiäre Säure (Isopropyl-triphenylessigsäure).

Ein ganz ähnliches Resultat wurde erhalten, als die Reaktion mit Cumol (30 ccm) für sich, unter Fortlassung des Benzols, wiederholt wurde, wobei auf dem Wasserbade nur 15 Minuten lang erhitzt wurde, da eine starke Schwärzung auftrat. Auch hier konnte nur Diphenylessigsäure in reinem Zustande isoliert werden.

Die experimentellen Ergebnisse zusammenfassend, kann man sagen: Die Benzilsäure zeigt gegenüber dem Benzol und seinen Monoalkylderivaten bei Gegenwart von Zinntetrachlorid eine sehr verschieden große Neigung zur Kondensation. Während sie mit Benzol und Toluol ausschließlich (so weit nachweisbar) die entsprechenden triarylierten Essigsäuren liefert, reagiert sie mit Cumol fast gar nicht, sondern wird in diesem Falle in Diphenylessigsäure übergeführt. Letztere entsteht neben tertiären Säuren auch aus Äthylbenzol und *n*-Propylbenzol, und zwar wird in diesen Fällen die Bildung der Diphenylessigsäure durch Verdünnung der Reaktionsgemische mit Benzol begünstigt.

Freiburg, Schweiz, I. Chem. Laboratorium der Universität.

**579. J. v. Braun: Bemerkung zu der Arbeit der HHrn. Grignard und Vignon: Über die Dimagnesiumverbindung des Dibrompentans-1.5.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

In den Comptes rendus (Bd. 144, S. 1358) haben die HHrn. Grignard und Vignon vor ganz kurzer Zeit unter dem in der Überschrift genannten Titel eine Abhandlung publiziert, von der ich soeben durch ein Zentralblatt-Referat (Heft 9, S. 681) Kenntnis erhalte. Die von ihnen darin beschriebenen Versuche — die Bildung der Magnesiumverbindung des Dibrompentans und die weiteren Umsetzungen derselben — haben mich insofern interessiert, als sie sich vollkommen mit Versuchen decken, die ich schon vor mehreren Jahren begonnen habe, und deren Fortführung mich bis in die letzte Zeit beschäftigt hat. Sehr bald nach der Entdeckung der Bereitungsmethode für das 1.5-Dibrom- und das 1.5-Dijodpentan fand ich nämlich, daß diese beiden Halogenkörper sich von ihrem niederen Homologen mit