

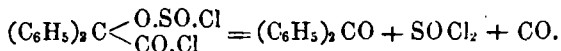
391. R. Stollé:

## Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzilsäure.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 15. August 1910.)

H. Meyer<sup>1)</sup> hat bei Einwirkung von Thionylchlorid auf Diphenylglykolsäure Benzophenon erhalten und gibt für die Bildung desselben die Gleichung:



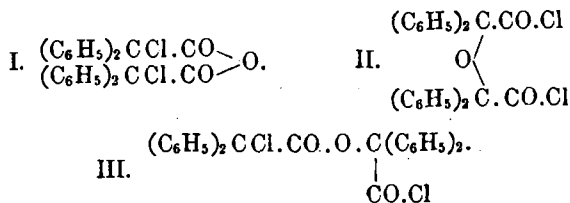
Läßt man dagegen Thionylchlorid (3 Mol.) auf Benzilsäure (1 Mol.) in Tetrachlorkohlenstofflösung oder einem sonst geeigneten Verdünnungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage einwirken, so scheidet sich Diphenyl-chlor-essigsäure<sup>2)</sup> in großen glänzenden Krystallen in guter Ausbeute ab. Weitere Mengen lassen sich noch durch Einengen der Mutterlauge im Vakuum gewinnen<sup>3)</sup>.

Wird Benzilsäure (1 Mol.) in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Thionylchlorid (6 Mol.) mehrere Tage am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, so wird beim Einengen der Lösung das bei 129° schmelzende Diphenyl-chlor-essigsäure-anhydrid erhalten.

0.2057 g Subst.: 0.5303 g CO<sub>2</sub>, 0.0852 g H<sub>2</sub>O. — 0.2048 g Subst.: 0.1208 g AgCl.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 70.73, H 4.22, Cl 14.94.  
Gef. » 70.31, » 4.64, » 14.58.

Für einen auf diese Weise aus Benzilsäure entstehenden Körper von der Zusammensetzung C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> kommen drei Formeln in Betracht:



<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 22, 792 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 145 [1903].

<sup>3)</sup> Nach dem gleichen Verfahren habe ich mit Hrn. Dr. K. Freund Diphenylen-glykolsäure in Diphenylen-chlor-essigsäure, derbe Krystalle aus Benzol, Schmp. 171°, überführen können. Vergl. »Über die Hydrazino-diphenylessigsäure.« Inaug.-Diss. Heidelberg 1910, S. 43.

Daß Formel I dem bei 129° schmelzenden Körper zukommt, ergibt sich, von Umlagerungsmöglichkeiten abgesehen, daraus, daß er auch aus Diphenyl-chlor-essigsäure beim Erwärmen mit Thionylchlorid in Tetrachlorkohlenstofflösung gewonnen wird. Im Einklang steht auch das Verhalten gegen Anilin in ätherischer Lösung, wobei Diphenyl-anilido-essigsäure<sup>1)</sup> (Schmp. 168°) und das sodaunlösliche, aus Alkohol in feinen Nadelchen vom Schmp. 181° kristallisierende Diphenyl-anilido-essigsäure-anilid gewonnen wurden.

0.2064 g Subst.: 13.8 ccm N (24°, 755 mm).

$C_{26}H_{22}ON_2$ . Ber. N 7.40. Gef. N 7.44.

Diphenyl-anilido-essigsäure-anilid entsteht auch bei Einwirkung von Diphenyl-chlor-essigsäure-chlorid auf Anilin. Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzilsäure in Tetrachlorkohlenstofflösung bei gewöhnlicher Temperatur konnte neben Diphenyl-chlor-essigsäure in einem Falle ein sodaunlöslicher, aus Essigester in kompakten Kristallen ausfallender Körper herausgearbeitet werden vom Schmp. 119°, dessen Bildung auch bei Einwirkung von Thionylchlorid in Essigester in der Hitze und von Phosphorpentachlorid auf Benzilsäure beobachtet wurde.

0.2054 g Subst.: 0.5308 g  $CO_2$ , 0.087 g  $H_2O$ . — 0.2078 g Subst.: 0.1269 g AgCl.

$C_{28}H_{30}O_3Cl_2$ . Ber. C 70.73, H 4.22, Cl 14.94.

Gef. » 70.41, » 4.74, » 14.75.

Die weitere Untersuchung muß zeigen, ob das der Formel II entsprechende Tetraphenyl-diglykolsäurechlorid vorliegt. Bei Einwirkung von Anilin in ätherischer Lösung wurde ein sodaunlöslicher Körper vom Schmp. 134° erhalten, dessen Stickstoffgehalt ungefähr dem für das Tetraphenyl-diglykolsäureanil berechneten entspricht. Ebenso steht die eingehende Untersuchung eines bei 193° schmelzenden chlorhaltigen Nebenproduktes noch aus.

Die Trennung der verschiedenen Reaktionsprodukte ist dadurch erschwert, daß bei Behandlung mit Sodalösung zur Abscheidung der Säuren Chlor zum Teil oder vollständig wieder durch Hydroxyl ersetzt wird. Diphenyl-chlor-essigsäure ist in sodaalkalischer Lösung schon nach kurzer Frist vollständig in Benzilsäure übergegangen.

Bei mehrtägigem Schütteln einer ätherischen Lösung von Diphenyl-chlor-essigsäure-anhydrid (Schmp. 129°) mit Sodalösung wurde ein chlorfreies ätherlösliches Produkt gewonnen, das beim Eindunsten der ätherischen Lösung zunächst ölig zurückblieb, beim Wiederaufnehmen mit Äther und Eindunsten im Vakuumexsiccator dann eine stark aufgehende, schaumige Masse bildete. Diese beginnt, im Schmelz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1213 [1889].

punktröhrchen erhitzt, schon bei etwa 60° weich zu werden und schmilzt ganz unscharf gegen 90° unter Blasenbildung, ist sehr leicht löslich in Äther und aus dieser Lösung unter den geeigneten Bedingungen durch Petroläther flockig ausfällbar. Der Art der Bildung nach könnte Benzilsäure-anhydrid in einfacher oder polymerer Form vorliegen.

Diphenyl-chlor-essigsäure-anhydrid liefert, mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzollösung gekocht, ein nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 194° schmelzendes Produkt, welches sich als identisch mit Benzilid<sup>1)</sup> erwies. Die Bildung desselben aus Diphenyl-chlor-essigsäure-anhydrid spricht, von der Möglichkeit einer Umlagerung abgesehen, dem Benzilid die Formel des Tetraphenyl-diglykolsäure-anhydrids zu, mit der die älteren Bildungsweisen<sup>2)</sup> nicht im Widerspruch stehen.

Die Untersuchung soll in verschiedenen Richtungen fortgesetzt werden.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

### 392. Franz Sachs und Gerh. Mosebach: Zur Kenntnis des Acenaphthens.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 12. August 1910.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

Die einfacheren Derivate des Acenaphthens sind bisher noch sehr wenig untersucht und zum Teil unbekannt. Dies liegt daran, daß dieser Kohlenwasserstoff früher ein schwierig zu beschaffendes, kostspieliges Präparat war, während es jetzt bedeutend leichter zu haben ist.

Wir beabsichtigen daher, die in der Chemie des Acenaphthens noch zahlreich bestehenden Lücken auszufüllen und berichten heute kurz über die Halogenderivate, die wir nach der Sandmeyer'schen Reaktion aus dem von F. Quincke im Jahre 1888 (Dissertation) eingehend untersuchten 4-Amino-acenaphthen darstellten.

<sup>1)</sup> Eine Probe wurde mir in liebenswürdiger Weise von Hrn. Prof. Staudinger zur Verfügung gestellt.

<sup>2)</sup> Klinger und Standke, diese Berichte 22, 1213 [1889]. Einhorn und Mettler, diese Berichte 35, 3638 [1902]. K. Dyckerhoff, »Beiträge zur Autoxydation organischer Stoffe«. Diss., Karlsruhe 1910.