

0.1594 g Sbst.: 0.3743 g CO₂, 0.1049 g H₂O.

C₆H₆O₂. Ber. C 64.28, H 7.14.

Gef. » 64.07, » 7.36.

Mit Eisenchlorid färben sich alkoholische Lösungen der Säure, wie die des Diphenyl-cyclobutenolons, tief rotviolett.

Erhitzt man die Säure im Vakuum bei 15 mm unter allmählicher Temperatursteigerung bis 250°, so gehen nur wenige Tropfen eines anfangs milchigen (wohl von Wasserabspaltung herrührend), später braunen Öles über; eine Methylketen-Entwicklung war nicht zu beobachten. Der Kolbenrückstand stellt völlig zersetzte Massen dar.

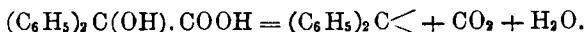
74. H. Staudinger: Über Ketene.

18. Mitteilung. Über die Zersetzung der Benzilsäure.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 13. Februar 1911.)

Die Zersetzung der Benzilsäure beim Erhitzen wurde von Nef¹⁾ eingehend untersucht, und zwar stellte er fest, daß sie unter Bildung von Diphenylelessigsäure, Benzophenon und einem roten Harz verläuft. Um das Entstehen dieser Körper zu erklären, nimmt er an, daß sich primär durch Dissoziation aus der Benzilsäure Diphenylmethyleu bilde, durch dessen weitere Umsetzung die obigen Produkte entstehen sollen²⁾:



Diese Auffassung ist aber nicht zutreffend. Denn Benzilsäure geht beim vorsichtigen Erhitzen im Vakuum unter Abgabe von 1 Mol. Wasser in Benzilid über, welches, wie Stollé³⁾ nachgewiesen hat, ein Ätheranhydrid der Benzilsäure ist. Es ist dies die bequemste Darstellung dieses Körpers⁴⁾. Erhitzt man nun das Benzilid auf höhere Temperatur, so zersetzt es sich unter Kohlensäure-Entwicklung in Benzophenon und Diphenylketen. Nebenher entstehen rote harzige Körper, die Zersetzungsprodukte des Diphenylketens bei der hohen Reaktionstemperatur darstellen.

Die Reaktion erklärt sich so, daß das Benzilid zuerst Kohlensäure verliert, und in ein cyclisches Keton übergeht. Ein derartiger

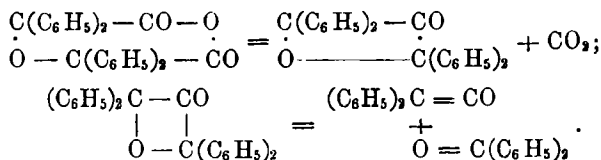
¹⁾ A. 298, 241.

²⁾ Die Einzelheiten siehe im Original.

³⁾ B. 43, 2473 [1910].

⁴⁾ Frühere Darstellung Klinger und Standke, B. 22, 1213 [1889]; Einhorn, B. 35, 3638 [1902]; Stollé, B. 43, 2437 [1910].

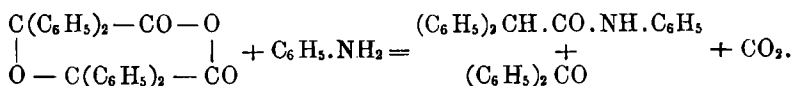
Zerfall eines Anhydrids unter Kohlensäure-Abspaltung ist schon beim Diphenylessigsäure-anhydrid¹⁾ beobachtet worden. Das Keton ist nicht zu fassen, weil es bei der hohen Temperatur die typische Cyclobutanring-Spaltung erleidet²⁾ und in zwei ungesättigte Verbindungen, in Benzophenon und Diphenylketen, übergeht:



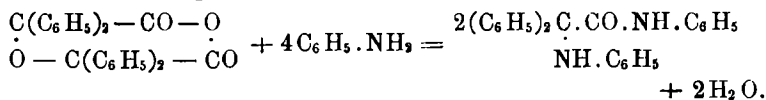
Erhitzt man nun die Benzilsäure direkt auf hohe Temperatur, wie es Nef getan hat, so verbindet sich das zuerst austretende Wasser sofort mit dem entstehenden Keten unter Bildung von Diphenyl-essigsäure. Die Beobachtungen von Nef sind also richtig, nur ist seine Erklärungsweise unzutreffend.

Daß das Benzilid beim Erhitzen in Gegenwart von Wasser in Diphenylessigsäure übergeht und nicht, wie man erwarten sollte, in Benzilsäure, wurde noch durch einen besonderen Versuch gezeigt. Nur durch Erwärmen mit konzentriertem Kali wird das Benzilid in Benzilsäure zurückverwandelt.

Auch mit Anilin kann Benzilid ebenfalls in zwei Richtungen gespalten werden; einmal erhält man daraus Benzophenon und Diphenylessigsäure-anilid, wenn man es mit wenig Anilin nach Zusatz eines Lösungsmittels erhitzt:



Oder es bildet sich das von Stollé³⁾ beschriebene Diphenylanilido-essigsäureanilid, wenn man mit einem Überschuß von Anilin ohne Lösungsmittel erhitzt:



¹⁾ Staudinger, B. 39, 3067 [1906], vergl. auch E. Bamberger, B. 43, 3517 [1910], wo die Bildung von Aceton aus Essigsäureanhydrid nachgewiesen ist. Anhydride verlieren im Vergleich zu den Säuren meist auffällig schwer Kohlensäure; so sind das Diphenylessigsäure-anhydrid, das Diphenylchloroessigsäure-anhydrid, Triphenylessigsäure-anhydrid im Gegensatz zu den freien Säuren auch beim höheren Erhitzen, 250–300°, recht beständig.

²⁾ Vergl. voranstehende 16. Mitteilung.

³⁾ B. 43, 2472 [1910].

Im ersten Fall überwiegt die Zersetzung des Anhydrids unter Kohlensäure-Abspaltung, während im zweiten Fall der große Anilin-Überschuß die für die Anhydride normale Aufspaltung begünstigt.

Es wurde dann weiter versucht, auch andere Oxysäuren in ähnlicher Weise wie die Benzilsäure durch vorsichtiges Erhitzen im Vakuum in Atheranhydride überzuführen; diese könnten, infolge ihres Zerfalles, Ausgangsmaterialien zur Darstellung neuer Ketene abgeben. Aus Dimethoxybenzilsäure wurde auch ein solcher Körper erhalten. Aus Mandelsäure bildet sich dagegen ein amorphes Produkt, ähnlich, wie es Bischoff¹⁾ schon unter anderen Bedingungen erhalten hat. Salicylsäure endlich zersetzt sich vollständig in Phenol und Kohlensäure. Die Untersuchung soll in dieser Richtung weiter ausgedehnt werden.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von Hrn. Dipl.-Ing. M. R. Schöller²⁾.)

Darstellung von Benzilid.

23.1 g Benzilsäure (1 Mol.) werden in einem Fraktionierkolben mit vorgelegtem Chlorcalcium-Rohr 12 Stunden im Vakuum bei ca. 15 mm auf 155—165° erhitzt. Dabei destilliert nichts über. Die zurückbleibende tiefrote Masse wurde mit Äther versetzt, wobei die Hauptmenge des Benzilids ungelöst bleibt (15.4 g, Schmp. 193⁰³) nach dem Umkrystallisieren aus Essigester). Die tiefrote ätherische Lösung wurde mit Soda geschüttelt, und so 1.3 g Diphenylessigsäure (Schmp. 145°) extrahiert. Nach dem Abdunsten der neutralen ätherischen Lösung erhält man noch wenig Benzilid, hauptsächlich aber einen dunkelroten, schmierigen Rückstand, der nicht näher untersucht wurde.

Um das eventuelle primäre Zersetzungsprodukt der Benzilsäure, das einfache Benzilsäureanhydrid, zu fassen, haben wir 20 g Benzilsäure eine Woche lang auf 100° erhitzt. Die schwach rote Masse hinterließ beim Behandeln mit Äther reines Benzilid, und zwar in Ausbeute von 16 g. Die ätherische Lösung enthielt, neben etwas Benzilid, geringe Mengen der roten schmierigen Substanz. Die Zersetzung ist also in derselben Weise verlaufen, und zwar mit besserer Ausbeute.

Zersetzung des Benzilids.

Das reine Benzilid ist beim Erhitzen recht beständig, bis zu 250° ist noch keine Zersetzung wahrnehmbar. Die Spaltung tritt erst bei seinem Siedepunkt in starkem Maße ein. In geringer Menge kann

¹⁾ Bischoff und Walden, A. 279, 129.

²⁾ Diplomarbeit, Karlsruhe 1910.

³⁾ Klinger und Standke, B. 22, 1213 [1889]; Einhorn, B. 35, 3638 [1902].

es aber, hauptsächlich bei raschem Arbeiten, unzersetzt destilliert werden.

Destilliert man das Benzilid langsam aus einem kleinen Kölbchen unter Durchleiten eines Kohlensäurestroms, so geht eine orangefarbene Flüssigkeit über, während im Kolben ein rotbraunes Harz zurückbleibt. Das Destillat besteht aus einer Mischung von Diphenylketen und Benzophenon und etwas unverändertem Benzilid.

Um die Bestandteile zu trennen, versetzt man das Destillat mit absolutem Äther oder Petroläther, wobei das Benzilid ungelöst bleibt. In der ätherischen Lösung kann man das Diphenylketen durch Zusatz von Wasser in Diphenylessigsäure überführen¹⁾ und nach Entfernen derselben das Benzophenon als Phenylhydrazon charakterisieren. Gibt man Anilin zur Äther- oder Petrolätherlösung, so scheidet sich Diphenylessigsäure-anilid aus.

Endlich wurde versucht, die Menge der abgespaltenen Kohlensäure zu bestimmen, und dazu der Versuch in gleicher Weise im Wasserstoffstrom ausgeführt und die abgespaltene Kohlensäure in vorgelegter titrierter Barytlaug absorbiert. So wurden 80.6 % der berechneten Kohlensäuremenge erhalten.

Zersetzung des Benzilids mit Wasser und Anilin.

(Nach Versuchen von Hrn. Dr. H. Göller.)

8.4 g Benzilid wurden mit 1 g Wasser und 10 ccm Benzol im Bombenrohr zwei Tage auf 200° erhitzt. Die dunkelbraune Lösung wurde mit Sodalösung geschüttelt, und so 2.5 g Diphenyl-essigsäure (Schmp. 146°, Mischprobe) extrahiert. Aus den neutralen Bestandteilen wurde nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels Benzophenon mittels Petroläther ausgezogen und in sein Phenylhydrazon übergeführt; 2.5 g. Die in Petroläther unlöslichen neutralen Teile wurden nicht weiter untersucht.

Um das Benzilid in Benzilsäure zu verwandeln, muß man es ca. $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit 50-prozentiger Kalilauge kochen; es scheiden sich dann beim Erkalten weiße Blättchen von benzilsaurem Kalium aus, die in die freie Säure übergeführt wurden.

Erhitzt man 4.8 g Benzilid (1 Mol.) mit 4 g Anilin (2 Mol.), nach Zusatz von 10 ccm Benzol, 2 Tage auf 200°, so krystallisieren aus der Lösung 2.2 g Diphenylessigsäure-anilid²⁾ aus, die nach dem Umkrystallisieren bei 180° schmelzen.

0.3100 g Sbst.: 13.2 ccm N (23°, 751 mm).

$C_{20}H_{17}ON$. Ber. N 4.62. Gef. N 4.85.

¹⁾ In Petrolätherlösung erhält man Diphenylessigsäureanhydrid, vergl. A. 356, 76.

²⁾ Klingemann, A. 275, 84 (Schmp. 180°).

Aus dem Filtrat wird nach dem Entfernen des überschüssigen Anilins noch weiteres Diphenylessigsäure-anilid erhalten, ferner wird nach dem Abdunsten des Lösungsmittels und Extrahieren mit Petroläther 2.8 g Benzophenon gewonnen, das durch sein Phenylhydrazon charakterisiert wurde.

Kocht man 10 g Benzilid mit 30 g Anilin 60 Stunden lang am Rückflußkühler, und entfernt nach dem Aufnehmen in Äther das überschüssige Anilin mit Salzsäure, so erhält man nach dem Abdestillieren des Äthers ein Körpergemisch, das aus dem Diphenyl-anilido-essigsäureanilid und einem bis jetzt noch nicht näher untersuchten, bei ca. 200° schmelzenden Körper besteht. Durch Behandeln mit Alkohol läßt sich das erste Anilid infolge seiner Schwerlöslichkeit leicht abtrennen, und durch Umkrystallisieren aus Eisessig rein erhalten. Schmp. 180—181°¹⁾.

Zum Unterschied von dem Diphenylessigsäureanilid, das den gleichen Schmelzpunkt zeigt, aber mit konzentrierter Schwefelsäure, wie die Diphenylessigsäure, sich schmutzig gelbbraun färbt, nimmt dieses Anilid beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure, wie die Benzilsäure eine tiefrote Färbung an, nur verschwindet diese Färbung beim Erhitzen, während die der Benzilsäure bleibt.

0.2946 g Sbst.: 18.6 ccm N (23°, 753 mm).

$C_{26}H_{22}ON_2$. Ber. N 7.40. Gef. N 7.21.

75. J. Houben: Berichtigung betreffs Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethyl-anthranilsäureester.

(Eingegangen am 7. Februar 1911.)

Ein meinem Mitarbeiter Ettinger unterlaufener Irrtum²⁾ hat sich auch in unsere letzte Veröffentlichung eingeschlichen³⁾, indem wir aus den Stickstoffwerten einer aus Dimethylanthranilsäureester gewonnenen Azomethinverbindung auf Vorliegen eines Mono- und nicht eines Dimethyl-derivates schlossen. Dieser Schluß ist nicht berechtigt. Denn der gefundene Stickstoffwert 16.72 liegt ganz in der Nähe des für das Dimethyl-derivat berechneten (16.57), den wir aber irrthümlicherweise für den des Monomethyl-derivates hielten, so daß wir eine Methylabspaltung annehmen zu müssen glaubten. Die Analyse spricht für das Gegenteil, also den normalen Verlauf der Kondensation. Da wir indessen aus Mangel an Material nur 0.0954 g Substanz analysieren konnten, möchten wir dem gefundenen Werte überhaupt keine Beweiskraft beimessen und gedenken, erst nach weiterer Untersuchung definitive Schlüsse zu ziehen.

¹⁾ Stollé, B. 43, 2472 (Schmp. 181°).

²⁾ Inaugural-Dissertation S. 51 [1909].

³⁾ B. 43, 3539 [1910].