

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

## Die Verseifung des Benzils

### Positivierte H-Atome, VIII<sup>1)</sup>

Von W. Dilthey und P. Scheidt

(Eingegangen am 3. Januar 1935)

Bei einem Kondensationsversuch von Benzil mit Benzylcyanid mittels Alkalis zum Zwecke der Herstellung tieffarbiger Fünfringketone wurden als Reaktionsprodukte nur Benzoesäure und  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril erhalten.

Es hatte also eine Spaltung des Benzils zwischen den CO-Gruppen stattgefunden, und zwar konnte festgestellt werden, daß die Spaltung eine hydrolytische war. Verwendet man nämlich bei dem Versuch ganz trockne Materialien, kein alkoholisches Natron sondern Natriumalkoholat, nimmt auch möglichst absoluten Alkohol, so tritt die Reaktion nicht ein<sup>2)</sup>. Es muß vielmehr etwas Wasser zugegen sein in einer Menge, die dem Wassergehalt des gewöhnlichen Alkohols (4—5%) entspricht, sowie alkoholisches Natriumhydroxyd und nicht Natriummethylat. Die Ausbeute an Phenylzimtsäurenitril und Benzoesäure ist alsdann quantitativ.

Das Resultat der Reaktion besteht also letzten Endes in einer Verseifung des Benzils in Benzaldehyd und Benzoesäure:

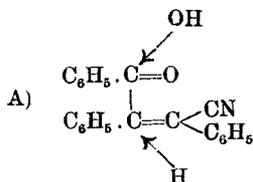


Nun ist aber als Verseifungsprodukt von Benzil mit alkoholischem Kali bisher hauptsächlich Benzilsäure erhalten worden. Es schien daher zunächst bedenklich in vorliegendem Falle als primäre Reaktion die Verseifung nach Schema I anzunehmen. Vielmehr drängte sich die Meinung auf, es möchte sich zwischen Benzil und Benzylcyanid zunächst ein einseitiges

<sup>1)</sup> VII. Mitteilung: Dies. Journ. 133, 220 (1932).

<sup>2)</sup> Vgl. auch G. Scheuing, Ber. 57, 1963 (1924).

Kondensationsprodukt A) bilden, das dann mit Wasser zu Benzoesäure und Phenylzimtsäurenitril verseift würde.



Ein solches Kondensationsprodukt versuchte ich durch anhaltendes Kochen der Komponenten in Benzol, Ligroin, Xylol mit Phosphorperoxyd zu erhalten, jedoch ohne Erfolg. Nachdem auch direktes Erhitzen von Benzil und Benzylcyanid mit Phosphorperoxyd im Einschlußrohr auf 120—140°, unverändertes Benzil zurücklieferte, mußte angenommen werden, daß ein solches Kondensationsprodukt nur sehr schwierig sich bildet, und daher als Zwischenprodukt der Reaktion nicht in Frage kommt.

Nachdem die unwahrscheinliche Vorstellung, es möchte sich bei der Reaktion zunächst Benzilsäure bilden und dann von dieser aus die Bildung von Benzoesäure und Phenylzimtsäurenitril erfolgen, dadurch widerlegt war, daß Benzilsäure beim Kochen mit Benzylcyanid in alkoholisch-alkalischer Lösung nicht reagierte, mußte nun doch die Annahme gemacht werden, daß die direkte Verseifung zu Benzaldehyd und Benzoesäure nach I die Primärreaktion ist. Denn Benzaldehyd gibt unter den Versuchsbedingungen mit Benzylcyanid leicht und quantitativ  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril<sup>1)</sup>.

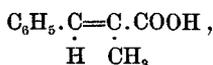
Da, wie ausdrücklich durch Versuche bestätigt wurde, unter den gleichen Versuchsbedingungen<sup>2)</sup>, aber bei Abwesenheit von Benzylcyanid, lediglich Benzilsäure als Verseifungsprodukt des Benzils erhalten wird, konnte die Umsteuerung der Reaktion im Sinne der Bildung von Benzaldehyd und Benzoesäure nach I nur dem Benzylcyanid zugeschrieben werden.

<sup>1)</sup> Vgl. auch V. Meyer u. H. Frost, Ann. Chem. 250, 124, 157 (1888).

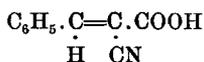
<sup>2)</sup> Die Versuchsbedingungen waren durchweg folgende: 2,1 g Benzil (1 Mol.), 15 ccm gewöhnliches Methanol, 5 ccm einer methylalkoholischen Ätznatronlösung (bereitet aus 5 g NaOH und 35—40 ccm Methanol), dazu jeweilige Zusätze. Dauer des Siedens 45 Minuten. Vgl. P. Scheidt, Diss. Bonn 1934.

In diesem Stadium der Untersuchung erinnerte man sich einer alten, auf Friederich Jourdan zurückgehenden Arbeit<sup>1)</sup>, nach der Benzil in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kaliumcyanid zu Benzaldehyd und Benzoesäure, bzw. deren Ester gespalten wird. Diese Angabe wurde durchaus bestätigt — es genügen ganz geringe Mengen Cyankaliums, um Benzil in Benzaldehyd und Benzoesäure unter den von uns eingehaltenen Bedingungen (vgl. weiter unten) zu verseifen<sup>2)</sup>. — Jourdan, dessen Untersuchung auf Anregung von E. Fischer ausgeführt wurde, hat angenommen, daß hier eine Wirksamkeit des CN-Ions vorliege. Dann müßten auch andere Cyanide diese Reaktion geben. Ausdrücklich bestätigt wurde dies von uns beim Zinkcyanid. Komplexgebundenes Cyan, wie im Ferro- und Ferricyankalium, vermag jedoch nicht die Benzilsäurebildung zu verhindern. Auch in Anwesenheit von Cyanationen, Kaliumrhodanid und Alkalisulfiden verseift sich Benzil nicht zu Benzaldehyd und Benzoesäure, sondern zu Benzilsäure.

Auf der anderen Seite konnten aber mehrere organische Nitrile aufgefunden werden, die genau so reagierten wie Benzyl- und Kaliumcyanid. Zunächst ist dies der Fall beim Acetonitril und Propionitril, letzteres gab  $\alpha$ -Methylzimtsäure:



ferner bei den Estern der Cyanessigsäure, die als Reaktionsprodukte  $\alpha$ -Cyanzimtsäure lieferten:



Auch  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril selbst als Zusatz in geringer Menge gab ebenfalls Benzoesäure, wenn auch hier die Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure noch geringe Mengen Benzilsäure anzeigte. Von aromatischen Nitrilen wurden Benzonitril und Tolunitril untersucht. Unser Benzonitril lieferte glatt Benzaldehyd und Benzoesäure, ein anscheinend besonders wichtiges Resultat, während Tolunitril keine Benzoesäure ergab.

<sup>1)</sup> Friederich Jourdan, Ber. 16, 658 (1883).

<sup>2)</sup> Vgl. auch H. Th. Bucherer u. V. A. Lieb, dies. Journ. [2] 141 29 (1934), die aus Benzil mit KCN und Ammoncarbonat dasselbe Hydantoin erhielten wie aus Benzaldehyd.

Dieser merkwürdige, widerspruchsvolle Befund klärte sich dadurch scheinbar auf, daß als Reaktionsprodukt p-Toluylsäureamid gefunden wurde. Offenbar ist p-Tolunitril ein rasch zum Säureamid verseifbares Nitril; und Säureamide reagieren nicht wie die Nitrile, was experimentell beim Phenylacetamid und Benzamid festgestellt wurde.

Die einfachste Erklärung für die analoge Wirksamkeit der organischen Nitrile und der Cyanide ( $\text{KCN}$ ,  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ) wäre nun gegeben, wenn man annähme, daß diese organischen Nitrile unter dem Einfluß des alkoholischen Alkalis geringe Mengen Alkalicyanid bilden, die alsdann die Beeinflussung der Verseifung im Sinne von I bewirken.

Allein diese Annahme wäre wohl sehr unwahrscheinlich im Falle des Benzonitrils, das unter den Versuchsbedingungen nicht in Phenol und Kaliumcyanid spaltbar ist. Um dies sicher festzustellen, wurde Benzonitril zunächst unter den oben erwähnten Versuchsbedingungen, dann unter erheblich schärferen Bedingungen (6-stündiges Kochen mit alkoholischem Alkali) behandelt. In keinem Falle zeigten nach sachgemäßer Aufarbeitung weder die Berliner-Blau-Reaktion noch die Guajacreaktion einwandfrei Cyanionen an.

Um ganz sicher zu gehen, daß auch bei Gegenwart von Benzil keine Abspaltung von CN-Ion aus dem Benzonitril eintritt, wurden nach einer wohl gelungenen Spaltung von 2,1 g Benzil mit 1,0 g Benzonitril die nach Behandlung der Reaktionsmasse mit Wasser gesammelten und konz. wäßrigen Mutterlaugen auf Cyan-Ionen-Gehalt geprüft; jedoch war das Ergebnis negativ.

Es zeigte sich ferner, daß auch Benzylcyanid unter den Versuchsbedingungen, d. h. beim 45 Minuten langen Kochen von 3 g Benzylcyanid mit methylalkoholischem Natron, nicht so viel Cyanionen abspaltet, daß sie durch die Berliner-Blau- oder Guajac-Reaktion leicht hätten nachgewiesen werden können. Wohl aber gelang dieser Nachweis gut und deutlich, als 3 g Benzylcyanid 20 Stunden mit methylalkoholischem Natron gekocht worden waren.

Damit war nun zwar gezeigt, daß Benzylcyanid in alkoholischer, alkalischer Lösung schließlich doch Cyanionen abspaltet, eine Erklärung lag hierin aber nicht, einmal wegen

des Verhaltens des Benzonnitrils und dann wegen einer dritten auftauchenden Komplikation: Phenyllessigsäure unter den gleichen Bedingungen mit Benzil in Reaktion gebracht, lieferte Phenylzimsäure, hatte also gleichfalls das Benzil vorher in Benzaldehyd und Benzoesäure gespalten. Infolge des sich hier auftuenden Widerspruchs wurde zunächst die Phenyllessigsäure auf Reinheit untersucht.

Die angewandte Phenyllessigsäure war nach dem üblichen Verfahren durch Verseifung von Benzylcyanid bereitet und dann aus Wasser mehrmals bei einem Schmp. von  $76^{\circ}$  umkrystallisiert worden. Trotzdem muß sie noch Spuren Benzylcyanid enthalten haben, denn nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther verlor sich die Benzaldehyd-Benzoesäure-Spaltung vollständig und es trat die Benzilsäureumlagerung an ihre Stelle! Hiermit ergaben sich somit zwei Feststellungen: 1. Die Benzoesäurespaltung des Benzils bleibt an das Vorhandensein von Cyangruppen gebunden. 2. Blausäuremengen, die mit Ferro- und Ferrisalzen und auch durch die noch empfindlichere Guajacharzreaktion nicht mehr nachgewiesen werden können, sind noch in der Lage, Benzil in Benzaldehyd und Benzoesäure zu spalten. Ein Resultat, daß bei der Empfindlichkeit der angewandten Proben immerhin zu denken gab und die Anregung bot, die nicht verseifbaren Nitrile, die eine positive Benzoesäurespaltung ergeben hatten, wie besonders Benzonnitril nochmals einer Prüfung auf Reinheit zu unterziehen.

Das Benzonnitril, welches Benzoesäurespaltung bewirkt hatte, war aus diazotiertem Anilin mit Kaliumcyanid nach bekanntem Verfahren hergestellt worden und zeigte den richtigen Sdp. von  $186^{\circ}$ . Es wurde nun noch 3-mal rektifiziert und dann wieder mit Benzil in Reaktion gebracht. Diesmal wurde nur Benzilsäure erhalten!

Damit ist nun der Beweis geführt, daß die Benzaldehyd-Benzoesäure-Spaltung durch das Vorhandensein äußerst geringer Mengen Cyanionen herbeigeführt wird. Aliphatische Nitrile spalten beim Kochen mit Alkalien diese Spuren Blausäure ab und geben daher mit Benzil Benzoesäure und Benzaldehyd. Aromatisch gebundene Nitrile geben, wenn ganz rein, die Reaktion nicht, spalten somit auch nicht Spuren von Cyanionen ab!

Es ist auffällig wie ausschließlich die Reaktion verläuft. Bei Gegenwart von Cyanionen bildet sich nur Benzoesäure; Benzilsäure tritt auch nicht in Spuren auf. Hierfür ist das gänzliche Ausbleiben der Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure, die geringe Spuren Benzilsäure erkennen läßt, beweisend. Einen solch scharfen Nachweis für geringe Mengen Benzoesäure neben Benzilsäure haben wir nicht, aber bei der Benzilsäureverseifung des Benzils ist die Ausbeute an Benzilsäure und ihre Reinheit, z. B. der Schmelzpunkt, so, daß keine wesentlichen Mengen Benzoesäure nebenher entstanden sein können<sup>1)</sup>.

Wenn trotzdem einige von Cyanionen freie aliphatische Nitrile bei der beschriebenen Behandlungsweise beide Säuren nebeneinander gaben, dürfte dies seinen Grund darin haben, daß bei Beginn der Umsetzung die Benzilsäureverseifung eintritt, die durch das bei weiterem Kochen sich abspaltende Cyanion in die Benzoesäureverseifung umgesteuert wird.

Nachdem erkannt worden war, daß nur ganz geringe Mengen an Cyanionen die Verseifung des Benzils entscheidend beeinflussen, lag es nahe, die Empfindlichkeitsgrenze dieser Reaktion zu ermitteln. Es ergab sich, daß bei einer Cyanionen-Konzentration von 1 : 800000 die Spaltung zu Benzaldehyd und Benzoesäure noch quantitativ erfolgte! Die Wirksamkeitsgrenze des Cyanions wurde praktisch nicht festgestellt. Bei einer Konzentration von 1 : 3200000 trat noch hauptsächlich Benzoesäure auf, die dann aber nicht mehr ganz frei von Benzilsäure war, wie eine Blaßrosafärbung mit Schwefelsäure zeigte. Allerdings liegt diese Empfindlichkeit nicht über derjenigen so scharfer Farbreaktionen, wie sie als Tüpfelreaktionen bekannt sind (Feigl). Aber sie liegt doch innerhalb dieser Größenordnung und ist jedenfalls als ganz unerwartet groß zu bezeichnen. Die Reaktion ist so spezifisch für Cyanionen, daß sie direkt als Nachweis für diese gelten kann.

Bereits Jourdan hat vermerkt, daß die Wirksamkeit des Cyanions in so geringer Konzentration noch vorhanden sei, daß die Reaktion an katalytische, enzymatische Prozesse erinnere. Er konnte nämlich zeigen, daß 20 g Benzil noch mit

---

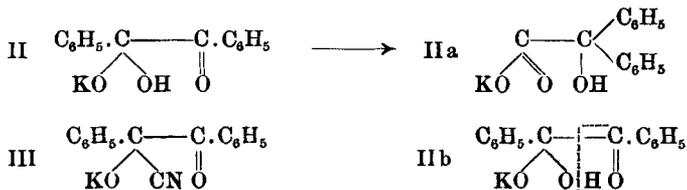
<sup>1)</sup> Vor der Prüfung auf Reinheit wurden die Rohsäuren oder ihr Gemisch einmal aus Wasser umkrystallisiert.

$\frac{1}{50}$  ihrer Gewichtsmenge an Cyankalium quantitativ in Benzaldehyd und Benzoesäure gespalten werden, sofern man dafür sorgt, daß die Reaktionsmischung alkalisch bleibt; freie Blausäure habe diesen Einfluß nicht, sondern wirke erst, wenn sie Ammoniak abspalte. [Die Versuche von A. Michael<sup>1)</sup> sind mit so großen Mengen Cyankaliums oder unter solchen Versuchsbedingungen (konzentrierte, wasserfreie Blausäure im Rohr bei 200°) vorgenommen worden, daß sie weder einen Anhaltspunkt für die katalytische Wirkung geben, noch auch den sicheren Schluß zulassen, daß nicht Cyanion das wirksame Agens ist.]

Die Cyan-Ion-Konzentration in der Reaktionslösung beträgt bei Jourdan schätzungsweise 1:250, ein Verhältnis, das auf den 12000. Teil verringert werden konnte (1:320000). Dadurch wird die rein katalytische Wirkung unterstrichen und sichergestellt.

Was den Reaktionsmechanismus der Umsteuerung durch Cyankalium angeht, so kann aus den vorliegenden Versuchen der Schluß gezogen werden, daß die Geschwindigkeit der Reaktion von Cyanionen mit Benzil soviel größer ist als die von KOH bzw. HOH, daß letztere die Stelle am Benzil, an der sie zur Benzilsäureumlagerung angreifen müßten, blockiert finden.

Nun hat G. Scheuing<sup>2)</sup> zeigen können, daß Benzil befähigt ist, eine Molekel KOH zu addieren und daß dieses Additionsprodukt die Benzilsäureumlagerung erleidet. Gibt man diesem Addukt nach Scheuing die Formel II und nimmt mit ihm an, daß die Stabilisierung zur Benzilsäure IIa durch Wanderung von H und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> an die Carbonylgruppe erfolgt, so wird plausibel, weshalb das angenommene Addukt mit Kaliumcyanid III diese Umlagerung nicht erleidet.



<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 7, 190 (1886); 42, 787 (1920).

<sup>2)</sup> G. Scheuing, Ber. 56, 252 (1923); 57, 1963 (1924).





säure einwandfrei erhalten, während die entsprechenden Nitrile nicht isoliert wurden.

Die Hoffnung, nach dieser Methode ganz allgemein 1,2-Diketone spalten zu können bestätigte sich nicht, denn Diacetyl ergab ein ganz undurchsichtiges Resultat, Phenanthrenchinon tritt zwar mit Benzylcyanid leicht in Reaktion, jedoch konnte das komplizierte Reaktionsprodukt noch nicht aufgeklärt werden, und Campherchinon ergab das bereits beschriebene normale Kondensationsprodukt 1:1 an einer CO-Gruppe (die zweite ist nicht in Reaktion zu bringen). Auch Acenaphthenchinon reagierte ebenfalls leicht im Verhältnis 1:1 ohne jede Aufspaltung, es entstanden zwei stereoisomere Nitrile, die später näher beschrieben werden sollen.