

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Institut der Deutschen
Technischen Hochschule in Brünn

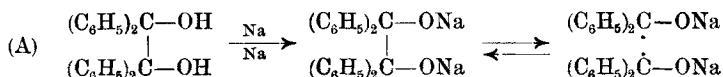
Über die Einwirkung von Kalium auf Benzpinakol, gelöst in siedendem Äther unter Stickstoff

Von Ludwig Anschütz und Annemarie Ungar¹⁾

(Eingegangen am 21. Mai 1940)

I. Allgemeiner Teil

Wie W. Schlenk und T. Weickel²⁾ festgestellt haben, ist Natrium „ohne sichtliche Einwirkung“ auf eine ätherische Lösung von Benzpinakol. Es kommt also nicht zur Bildung von Metallketyl, wie dies bei normaler Reaktionsweise des Glykols zu erwarten wäre:



Anlässlich bereits veröffentlichter³⁾ Versuche zur Ermittlung des Assoziationsgrades der Diaryl-metallketylen bot sich die Gelegenheit, zu prüfen, wie sich Kalium gegenüber Benzpinakol verhält. Gearbeitet wurde hierbei in einem Beckmannschen Apparat, in dem unter Stickstoff Äther siedete, dem zuerst Benzpinakol und hierauf Kalium zugesetzt wurde. Die ebullioskopische Überwachung dieses Versuches ergab, daß sich die durch das Benzpinakol bewirkte Siedepunkterhöhung des Äthers nach dem Zusatz von Kalium im Laufe von 1 bis 2 Minuten etwa verdoppelte. Weitere Anzeichen einer Ein-

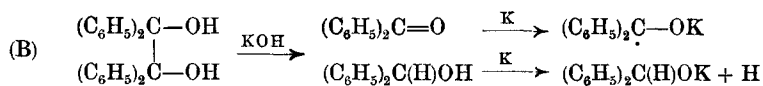
¹⁾ Die vorliegende Arbeit war bereits Ende 1937 abgeschlossen, ihre Veröffentlichung hat sich jedoch aus äußeren Gründen verzögert.

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1184—1185 (1911).

³⁾ Liebigs Ann. Chem. **536**, 291, 296 (1938).

wirkung waren zunächst nicht festzustellen, abgesehen von einer allmählich auftretenden schwachen (gelblichen oder rötlichen) Färbung. Nach längerer Zeit (mindestens 10 Minuten) nahm jedoch der Ansatz die tiefblaue Farbe des Benzophenonkaliums an¹⁾.

Es lag nahe, diese Beobachtungen so zu erklären, daß nicht auszuschließende Spuren von Kaliumhydroxyd zunächst eine Disproportionierung des Benzpinakols zu Benzophenon und Benzhydrol bewirken²⁾ und daß dann die beiden Spaltstücke mit Kalium reagieren:



Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurde das Reaktionsprodukt analytisch untersucht, wozu erst ein geeignetes Verfahren ausgearbeitet werden mußte, über das weiter unten (II.) berichtet wird. Hierbei ergab sich, daß bei der Einwirkung von Kalium auf Benzpinakol in siedender ätherischer Lösung in der Tat Benzophenonkalium und Kaliumbenzhydrolat entstehen. Die beiden Umwandlungsprodukte bilden sich jedoch nicht in äquimolekularen Mengen, wie nach obigem Schema (B) anzunehmen wäre; vielmehr wurde das Benzpinakol zu etwa 80% in Kaliumbenzhydrolat übergeführt. Dieser zunächst etwas überraschende Befund läßt sich zwanglos durch die Annahme erklären, daß ein Teil des durch Disproportionierung entstandenen Benzophenons durch den Wasserstoff reduziert wird, der bei der Bildung des Kaliumbenzhydrolates auftritt. Diese Deutung des Reaktionsverlaufs hat sich dadurch sichern lassen, daß ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Benzophenon und Benzhydrol, in siedender ätherischer Lösung mit Kalium zusammengebracht, sowohl Benzophenonkalium wie auch Kaliumbenzhydrolat und zwar letzteres in überwiegender Menge lieferte.

¹⁾ Die gleichen Umwandlungen vollziehen sich auch bei 20°, jedoch langsamer. Hierbei ist die Entwicklung von Wasserstoff zu beobachten.

²⁾ Diese Umwandlung des Benzpinakols durch alkalische Agenzien haben zuerst W. Thörner u. Th. Zincke, Ber. dtsh. chem. Ges. 10, 1474 (1877), beobachtet.

Alle diese Beobachtungen machen es sehr wahrscheinlich, daß auch in anderen Fällen die Umwandlung von Benzpinakol in Diphenylketyl durch alkalische Agenzien nicht direkt, sondern unter Zwischenbildung von Benzophenon vor sich geht¹⁾.

II. Spezieller Teil

Maßanalytische Untersuchung der Einwirkung von Kalium auf Benzpinakol

Bei der analytischen Untersuchung des aus Benzpinakol entstehenden Gemisches von Benzophenon-kalium und Kaliumbenzhydrolat hat man zunächst zu berücksichtigen, daß es bei der Zugabe des Metalls in Form von Schnitzeln ausgeschlossen ist, dieses bei verschiedenen Ansätzen mit der gleichen reaktionsfähigen Oberfläche zur Wirkung zu bringen. Auch hat man keineswegs die Gewähr, daß die bei der Disproportionierung des Benzpinakols entstehenden Spaltstücke quantitativ mit Kalium reagieren.

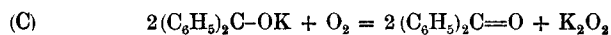
Des weiteren bleibt zu beachten, daß die große Empfindlichkeit des Metallketyls wie auch die Schwierigkeit einer exakten Probeentnahme aus dem Beckmann-Apparat und teils auch die Grenzen der angewandten analytischen Methoden keine genauen Ergebnisse erwarten lassen. Die erhaltenen Analysenwerte weisen denn auch in der Tat beträchtliche Schwankungen auf; immerhin sind sie vollkommen ausreichend, um aus ihnen ein klares Bild der untersuchten Vorgänge zu gewinnen.

Die analytische Untersuchung der Ansätze gestaltete sich folgendermaßen: Nach Eintritt der tiefblauen Ketylfarbe und Abschluß der ebullioskopischen Beobachtungen wurden den

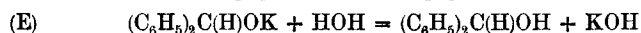
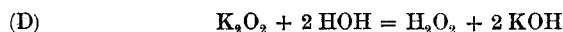
¹⁾ Dies gilt z. B. für die Entstehung von Ketyl aus Benzpinakol beim Behandeln mit Natriumamalgam nach W. Schlenk u. T. Weickel, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1185 (1911), sowie auch bei der Einwirkung von Natrium in flüssigem Ammoniak nach C. B. Wooster und D. S. Latham, J. Amer. chem. Soc. 58, 76 (1936); C. 1936, I, 3325. Auch bei der von W. Schlenk u. A. Thal, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2841 (1913), beschriebenen Umsetzung von Benzpinakol mit Alkoholat spielt vielleicht eine Disproportionierung in das Reaktionsbild hinein und mag die bei einer Wiederholung dieses Versuchs beobachtete Unbeständigkeit der Ketylfärbung verursachen.

Ansätzen je zwei aliquote Anteile entnommen. An diesen wurden folgende analytischen Bestimmungen durchgeführt:

a) Bestimmung des Kaliums bzw. der Gesamtmenge an Kaliumverbindungen (Benzophenon-kalium + Kalium-benzhydrolat). Die erste dem Ansatz entnommene Probe setzt man zunächst der Einwirkung der Luft aus, bis die Farbe des Metallketyls verschwunden ist:



Hierauf gibt man Wasser hinzu und titriert mit n/10-Salzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indicator das aus Metallketyl und Benzhydrolat stammende Kaliumhydroxyd:



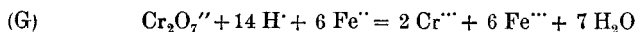
b) Ungefähre Bestimmung des Ketyls. Die zweite dem Ansatz entnommene Probe versetzt man nach Entfärbung an der Luft mit Wasser, fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu und titriert das entstandene Hydroperoxyd mit n/10-Kaliumpermanganatlösung. Genaue Ergebnisse kann diese Bestimmung wegen der Zersetzlichkeit des Hydroperoxyds natürlich nicht liefern; doch sind die Werte als Anhalt zur Berechnung der ursprünglich vorhandenen Menge an Ketyl brauchbar (Gleichung C). Außerdem muß das entstandene Hydroperoxyd beseitigt werden, das sonst den weiteren Gang der Analyse stören würde.

c) Quantitative Bestimmung des Benzhydrols. Nach Ausführung der Titration mit Permanganat (nach b) wird die nun peroxydfreie Analysenprobe mit überschüssiger 0,2% iger Kaliumbichromatlösung sowie einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und am Rückflußkühler 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Das Benzhydrol ist dann vollkommen zu Benzophenon oxydiert¹⁾. Der nun noch vorhandene Überschuß an Bichromat wird durch Titration mit n/10-Ferrosulfatlösung unter Zusatz von Phosphorschwefelsäure und Diphenylamin als Indicator²⁾

¹⁾ Die Arbeitsbedingungen, die zu diesem Ergebnis führen und dennoch das Benzophenon unangegriffen lassen, wurden durch besondere Versuche mit reinem Benzhydrol ermittelt. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß die angewandte Methode zur Bestimmung des Benzhydrols Werte liefert, die höchstens 7% von den theoretischen abweichen.

²⁾ Verfahren von J. Knop, J. Amer. chem. Soc. 46, 263 (1924); C. 1924, I, 2188.

bestimmt. Aus dem Verbrauch an Ferrosulfatlösung läßt sich die Menge des ursprünglich vorhandenen Benzhydrols berechnen:



III. Versuchsteil

1. Bestimmung von Benzhydrol (Vorversuche)

Das unter IIc beschriebene Verfahren zur Bestimmung von Benzhydrol ergab sich nach mancherlei unbefriedigend verlaufenen Tastversuchen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Schließlich erwies es sich als zweckmäßig, auf 0,1 g Benzhydrol 100 ccm 0,2%-ige Kaliumbichromatlösung zu verwenden und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure 2 Stunden unter Rückfluß zu kochen. Daß hierbei brauchbare Werte erhalten werden, zeigen die folgenden 5 Analysen, deren letzte in Gegenwart von 0,1 g Benzophenon ausgeführt wurde, um sicherzustellen, daß die Methode auch für die geplante Untersuchung (III, 2) geeignet war, bei der sich in den Ansätzen durch Disproportionierung von Benzpinakol von vornherein Benzhydrol und Benzophenon nebeneinander bilden.

5 Ansätze zu je 0,1000 g Benzhydrol + je 100,00 ccm 0,2%-ige $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung (entspr. 40,80 ccm n/10- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) + H_2SO_4 verbrauchten nach 2-stündigem Sieden: 29,65, 30,40, 29,15, 29,35, 29,95 ccm n/10- FeSO_4 .
Gef. Benzhydrol: 103, 96, 107, 105, 100%.

2. Untersuchung der Reaktionsprodukte aus Kalium und Benzpinakol

Die Untersuchung führte man in 3 Ansätzen folgendermaßen durch: In einen Beckmannschen Siedepunktapparat wurde zunächst mit Hilfe einer 25 ccm-Pipette Äther eingebracht. Der hierbei eintretende Verdunstungsverlust wurde an einem Modellversuch durch Wägung bestimmt. Hiernach betrug das Gewicht des eingebrachten Äthers 17,25 g (bei 20° = 24,18 ccm). Sodann gab man zuerst eine abgewogene Menge Benzpinakol und später Kalium in Form von Schnitzeln hinzu. Im Lauf der Untersuchung wurde der Gang der Siedetemperatur des Äthers vor und nach Zugabe des Benzpinakols und schließlich nach Zugabe des Kaliums beobachtet. Anschließend entnahm man den Ansätzen mit einer Pipette je 2 Proben zu 10 ccm, deren eine zur Feststellung des Kaliumgehaltes diente, während in der anderen zunächst der Ketylgehalt und im Anschluß hieran die Menge des entstandenen Benzhydrols bestimmt wurde. Die bei den 3 Ansätzen gemachten ebullio-

skopischen Beobachtungen sind bereits andernorts¹⁾ veröffentlicht worden. Die anschließend vorgenommenen Analysen lieferten folgende Ergebnisse:

0,3807, 0,2608, 0,3449 g Benzpinakol in je 24,18 ccm Äther gelöst. Hiervon 6 Proben von je 10,00 ccm (enthaltend $2 \times 0,1575$, $2 \times 0,1079$, $2 \times 0,1426$ g Benzpinakol) verbrauchten: 7,30, 5,60, 6,65 ccm n/10-HCl und 1,55, 0,55, 1,20 ccm n/10-KMnO₄ sowie (nach 2-stündigem Kochen mit je 100,00 ccm 0,2% iger K₂Cr₂O₇-Lösung, entspr. 40,80 ccm n/10-K₂Cr₂O₇, +H₂SO₄) 27,80, 30,95, 27,55 ccm n/10-FeSO₄.

	I	II	III
Gef. Kaliumverb. ²⁾ :	85	95	85 %
Gef. Kaliumketyl:	18	9	15 %
Gef. Benzhydrol:	76	84	85 % ³⁾

3. Untersuchung der Einwirkung von Kalium auf ein äquimol. Gemisch von Benzophenon und Benzhydrol

Es wurden 2 Ansätze eines äquimolekularen Gemisches von Benzophenon und Benzhydrol in völlig gleicher Weise behandelt, wie dies zuvor (III, 2) für die Benzpinakolansätze beschrieben wurde. Dabei ergaben sich folgende Analysenwerte:

0,4254, 0,3867 g des äquimolekularen Gemisches in je 24,18 ccm Äther gelöst. Hiervon 4 Proben von je 10,00 ccm (enthaltend $2 \times 0,1759$, $2 \times 0,1599$ g des äquimolekularen Gemisches) verbrauchten: 7,90, 6,30 ccm n/10-HCl und 2,15, 1,00 ccm n/10 - KMnO₄ sowie (nach 2 - stündigem Kochen mit je 100,00 ccm 0,2% iger K₂Cr₂O₇-Lösung, entspr. 40,80 ccm n/10-K₂Cr₂O₇, +H₂SO₄) 28,20, 24,35 ccm n/10-FeSO₄.

	I	II
Gef. Kaliumverb.:	82	72 %
Gef. Kaliumketyl:	22	11 %
Gef. Benzhydrol:	66	94 % ³⁾

Im Lauf der soeben geschilderten Versuche wurde ebenfalls der Gang des Beckmann-Thermometers verfolgt, um festzustellen, ob Benzophenon und Benzhydrol in ätherischer Lösung nebeneinander einen ungestörten osmotischen Effekt zeigen, wie dies bei den oben (III, 2) erwähnten bereits veröffentlichten ebullioskopischen Versuchen stillschweigend an-

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 536, 297 (1938).

²⁾ Benzophenon-kalium und Kalium-benzhydrolat. Berechnung unter Anwendung des Mittelwertes der dicht beieinanderliegenden Molekulargewichte.

³⁾ Bei diesem Ansatz hat sich offenbar das Benzhydrol nicht quantitativ mit Kalium umgesetzt.

genommen worden war. Dies trifft in der Tat zu; auch auf Zusatz von Kalium tritt zunächst keine wesentliche Änderung ein, später geht jedoch die Siedetemperatur des Äthers zurück, was auf die Abscheidung von Kalium-benzhydrolat zurückgeführt wird.

0,4254, 0,3867 g des äquimolekularen Gemisches in je 17,25 g Äther ($K_s = 2160$): $\Delta t = 0,260, 0,280^\circ$; Δt (nach Zugabe von Kalium) = 0,262, 0,250 $^\circ$.

M in $\%$ ¹⁾ I. 112 $\%$, nach Zusatz von K: 110 $\%$
 II. 94 $\%$, „ „ „ K: 106 $\%$

¹⁾ Berechnet auf den Mittelwert der Molekulargewichte von Benzophenon und Benzhydrol (183,2), der = 100 gesetzt ist.