Untersuchungen über Ketone der aromatischen Reihe ;

von *Wilhelm Stadel*.

(Eingelaufen den 24. September 1878.)

(Aus dem neuen chemischen Laboratorium in Tübingen.)

Erste Abhandlung.

Benzophenon.

Erster Theil : *Reduction des Benzophenons* *).

Während Natriumamalgam aus Benzophenon das schön krystallisirende *Benzhydrol*, Zink und Säure das *Benzpinakon* [Linnemann **], neben wenig *Diphenylmethan* [Thörner und Zincke ***] erzeugen, wird Benzophenon durch Erhitzen mit Zinkstaub seines Sauerstoffs vollständig beraubt und zum größten Theil in Diphenylmethan verwandelt, ebenso verhält es sich beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor [Gräbe †]).

Eine mit diesen Angaben nicht übereinstimmende Beobachtung will Ph. Barbier ††) gemacht haben. Derselbe beschreibt neben anderen zum Theil höchst merkwürdigen Reactionen auch die Einwirkung des Zinkstaubs auf Benzophenon in der Hitze. Dabei soll kein Diphenylmethan entstehen, sondern statt dessen ein flüssiger, selbst in einer Kälte-

*) Siehe die vorläufigen Mittheilungen in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 189, 1401 ; **8**, 1480.

) Diese Annalen **133, 1.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1473.

†) Dasselbst **8**, 1624.

††) Compt. rend. **79**, 810.

mischung nicht erstarrender, nach mehrmaliger Rectification über Natrium bei 269 bis 270° (corrigirt) siedender Kohlenwasserstoff, welcher beim Erhitzen auf 500° kein Anthracen liefert, wie nach Ph. Barbier das Diphenylmethan es thun soll, sondern nur etwas Toluol und eine zähe Flüssigkeit. Welche Substanzen Ph. Barbier unter Händen gehabt hat, ist schwer zu sagen; dafs seine Angaben jedoch falsch sind, ist durch meine Beobachtungen, sowie durch die Erfahrungen, welche Gräbe gemacht hat, sicher constatirt. Erstens bildet sich beim Erhitzen von Benzophenon mit überschüssigem Zinkstaub reichlich Diphenylmethan und läfst sich dieser Körper leicht in völlig reinem Zustande erhalten, zweitens liefert Diphenylmethan, wie Gräbe *) fand, beim Durchleiten durch eine glühende Röhre kein Anthracen, statt dessen aber *Diphenylenmethan*.

Das Erhitzen des Benzophenons mit Zinkstaub geschah in einer am einen Ende zugeschmolzenen Verbrennungsröhre. Die Mischung von 1 Th. Benzophenon mit circa 10 Th. Zinkstaub wurde zuerst eingefüllt, dann schichtete ich noch eine noch etwa dreimal so lange Schicht Zinkstaub darauf und nachdem ein enger Kanal in der Röhre hergestellt und an das etwas umgebogene offene Ende der Röhre eine abgekühlte Vorlage befestigt war, begann ich das Erhitzen, welches vom offenen Ende beginnend mit allmähig steigender Intensität bis gegen das geschlossene Ende der Röhre fortgesetzt wurde. Zuweilen setzten sich im kalten umgebogenen Theil der Röhre oder in der Vorlage einige kleine nadelförmige Kryställchen an, meist aber destillirte nur ein gelbes Oel, welches beim Abkühlen vollkommen erstarrte. Auf Zusatz von wenig Alkohol zu dem Oele schieden sich sofort kleine Kryställchen aus, deren Menge sich nach einigem Stehen etwas vermehrt hatte.

---

*) a. a. O.

Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt und als ein Gemenge von *Tetraphenyläthylen* und *Tetraphenyläthan* erkannt. Die alkoholische Flüssigkeit wurde zunächst auf dem Wasserbade eingedampft und dann destillirt. Sie ging zum größten Theil zwischen 255 und 265° über, während in dem Destillationsgefäße ein Rückstand blieb, aus dem sich durch Krystallisation aus Alkohol noch kleine Mengen von *Tetraphenyläthylen* gewinnen ließen. Benzophenon konnte in den Destillaten nicht entdeckt werden. Dasselbe war demnach vollkommen reducirt. Der zwischen 255 und 265° siedende Körper erstarrte in einer Kältemischung.

Einmal abgeprefst destillirte er nun genau bei 263°, erstarrte leicht in der Vorlage und schmolz bei 26°. Der angenehme Geruch nach Orangen, der dem Diphenylmethan eigen ist und welchen der so gewonnene Körper besaß, der Siedepunkt und Schmelzpunkt meines Körpers ließen keinen Zweifel darüber, daß derselbe Diphenylmethan sei. Alle Eigenschaften stimmten genau überein mit denjenigen, welche Th. Zincke *) von diesem Kohlenwasserstoff angiebt. Eine Analyse schien überflüssig; ich hätte jedoch trotzdem eine solche ausgeführt, wenn mir nicht unter der Zeit gelungen wäre, die Identität meines Körpers mit Diphenylmethan viel sicherer nachzuweisen, als dies durch eine Elementaranalyse geschehen kann.

Zunächst gelang es mir, meine Verbindung nach der Vorschrift, welche Zincke für die Oxydation des Diphenylmethans giebt, in Benzophenon zu verwandeln und konnte ich dabei alle die besonderen Erscheinungen beobachten, welche Zincke so eingehend beschreibt. Sodann habe ich sowohl aus dem nach Zincke's Methode dargestellten Diphenylmethan, als auch aus dem durch Reduction des Benzo-

---

*) Diese Annalen **159**, 367.

phenons erhaltenen Körper ein Dioxydiphenylmethan dargestellt, welches sich nach beiden Methoden erhalten durch Eigenschaften und Analyse als absolut das gleiche erwies. In Gemeinschaft mit C. Beck habe ich diesen Körper eingehender untersucht.

Was die oben erwähnten, neben Diphenylmethan erhaltenen Krystalle anlangt, so ist zunächst zu bemerken, daß deren Menge äußerst gering war. Einmal aus Alkohol krystallisirt, in welchem sie schwer löslich waren, schmolzen sie bei 199 bis 200°. Häufiges Umkrystallisiren lieferte aber schließlichsch fine Nadelchen, welche sich zuerst ausschieden und bei 207° schmolzen und kleine, wohl ausgebildete Täfelchen, die beim längeren Stehen aus der Mutterlauge der Nadeln sich abschieden und constant bei 221° schmolzen. Die Analyse der Nadeln führte zur Formel $C_{26}H_{24}$, die der Tafeln zu $C_{26}H_{20}$. Beide Verbindungen wurden bei der Oxydation nur langsam angegriffen und lieferten beide das gleiche Product, nämlich *Benzophenon*. Ich nehme trotz der geringen Zusammensetzungsdifferenz, trotz des gleichen Verhaltens bei der Oxydation doch keinen Anstand, die erstere Verbindung für *Tetraphenyläthan*, die letztere für *Tetraphenyläthylen* zu erklären, zumal Tetraphenyläthan von Gräbe *), der es aus Benzpinakon und Jodwasserstoff, von Zagoumeny **), welcher es bei Einwirkung von Zink und Salzsäure auf in Eisessig gelöstes Benzhydrol, von Thörner und Zincke ***), die es aus Benzpinakolin mit Phosphor und Jodwasserstoff erhielten, schließlichsch von Engler †), der es sowohl aus dem pinakonartigen Sulfid des Benzophenons, als auch aus

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 9, 1055.

**) Daselbst 9, 277; diese Annalen 184, 174.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 11, 67.

†) Daselbst 11, 926.

dem Chlorid des Benzhydrols dargestellt hat, ganz übereinstimmend mit meinen Beobachtungen beschrieben wird. Andererseits zeigt sich kein Unterschied zwischen meinem bei 221° schmelzenden Körper, den ich *Tetraphenyläthyl*en nenne und dem von Arno Behr *) aus Benzophenonchlorid und molecularem Silber dargestellten und genau untersuchten *Tetraphenyläthyl*en.

Durch diese meine Untersuchungen ist den älteren Beobachtungen Linnemann's über die Reduction des Benzophenons der fehlende Abschlufs gegeben und sind nunmehr alle einfacheren, theoretisch möglichen Reductionsproducte dieses aromatischen Ketons, bei deren Bildung die Benzolreste unangegriffen bleiben, direct aus Benzophenon gebildet worden.

Bei Einwirkung von Zink und Säure nimmt 1 Mol. Benzophenon 1 At. Wasserstoff auf, resp. 2 Mol. $C_{13}H_{10}O$ nehmen 1 Mol. Wasserstoff auf und geben *Benzpinakon* nach der Gleichung :

Natriumamalgam führt an 1 Mol. Benzophenon 1 Mol. Wasserstoff direct an und bildet *Benzhydrol* nach der Gleichung :

Zinkstaub läßt auf 1 Mol. $C_{13}H_{10}O$ entweder 2 At. Wasserstoff in Wirkung treten und entzieht den Sauerstoff *Tetraphenyläthyl*en bildend nach der Gleichung :

oder es treten auf 2 Mol. $C_{13}H_{10}O$ 3 Mol. Wasserstoff in Wirkung, es bildet sich *Tetraphenyläthan* nach der Gleichung :

schliesslich wird das Benzophenon vollständig reducirt und

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 751; 5, 277.

es reagiren auf 1 Mol. $C_{13}H_{10}O$ 2 Mol. Wasserstoff unter Bildung von *Diphenylmethan* nach der Gleichung :

Schon vor längerer Zeit hatte Linnemann *) durch Erhitzen von *Bernsteinsäurebenzhydroläther* einen Kohlenwasserstoff erhalten, dessen Analyse auf die Formel $C_{13}H_{10}$ oder $C_{26}H_{20}$ stimmt und der bei 209° schmilzt. Zagoumenny **) erklärt ihn für identisch mit Tetraphenyläthan, da er durch genaue Vergleichung des Linnemann'schen Kohlenwasserstoffs mit seinem aus Benzhydrol dargestellten Tetraphenyläthan keine Verschiedenheit zu entdecken vermochte. Abgesehen davon, daß Linnemann's Analysen des Kohlenwasserstoffs besser auf $C_{26}H_{20}$ als $C_{26}H_{22}$ passen, ist die Bildung von Tetraphenyläthan aus Bernsteinsäurebenzhydroläther schwerer verständlich als die von Tetraphenyläthylen; sodann gelingt es leicht, durch Erhitzen von Benzhydrol mit PCl_5 unter starker Salzsäureentwicklung und nachdem alle Phosphorverbindungen abdestillirt sind, Tetraphenyläthylen, Schmelzpunkt 221° , zu erhalten. Trotzdem wird man der bestimmten Behauptung Zagoumenny's gegenüber, daß der aus Benzhydrol durch Erhitzen mit Bernsteinsäure entstehende Kohlenwasserstoff keine Verschiedenheit von Tetraphenyläthan aufweist, diesen Körper wohl für ein Aethanderivat erklären müssen.

Interessanter ist ohne Zweifel die Beobachtung von Thörner und Zincke ***), daß Tetraphenyläthan aus dem β -Benzpinakolin entsteht, für welches diese Chemiker die Formel :

*) Diese Annalen **133**, 24.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3, 277; diese Annalen **104**, 178.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 67.

festgestellt haben. Das β -Benzpinakolin wird durch Erhitzen mit Phosphor und Jodwasserstoff in Tetraphenyläthan übergeführt und diesem Kohlenwasserstoff geben Thörner und Zincke die Formel :

Da derselbe identisch ist mit dem von Gräbe aus Benzpinakon und Jodwasserstoff, von Zagoumeny aus Benzhydrol bei Reduction mit Zink und Salzsäure, von Engler aus dem Chlorid des Benzhydrols, sowie aus dem pinakonartigen Sulfid des Benzophenons und von mir aus Benzophenon und Zinkstaub erhaltenen Kohlenwasserstoff, so müssen die Bildungen dieses Körpers nach den genannten Methoden von molecularen Umlagerungen begleitet gewesen sein. Bei der Bildung aus Benzpinakon nach Gräbe und dem pinakonartigen Sulfid des Benzophenons nach Engler hat dieß nichts Auffallendes, dagegen wäre die Umwandlung von Benzophenon beim Erhitzen mit Zinkstaub, von Benzhydrol durch Reduction mit Zink und Säure und des Chlorids des Benzhydrols bei Einwirkung von Natrium in ein unsymmetrisches Tetraphenyläthan von großem Interesse.

Zweiter Theil : *Dioxybenzophenon.*

Durch die klassischen Untersuchungen A. Baeyer's über Synthesen durch Wasserentziehung ist eine Fülle neuer und interessanter Verbindungen in die Wissenschaft eingeführt worden, unter denen den ersten Rang unstreitig die zum Theil sehr complicirt zusammengesetzten *Oxyketone* einnehmen. Wenn es auch aus mancherlei Rücksicht lohnender und interessanter erscheint, diese synthetischen Versuche zur Herstellung complicirterer Verbindungen zu verwerthen, so darf doch nicht geläugnet werden, daß so lange eine Lücke in dem ganzen Systeme besteht, als nicht der einfachste Körper

dieser Art dargestellt und untersucht ist. Theils diese Rücksicht, theils und überwiegend andere theoretische Erwägungen ließen es mir wünschenswerth erscheinen, das einfachste Oxyketon der aromatischen Reihe, das Dioxybenzophenon, zu untersuchen. Die Darstellung konnte nach Analogieen nach mehreren Methoden versucht werden. Der nächstliegende Gedanke war der, das Benzophenon in eine Disulfosäure zu verwandeln und diese zu zersetzen, sodann mußte sich aus dem Dinitrobenzophenon nach bekannten Reactionen ein Dioxybenzophenon erhalten lassen. Ein ähnlicher Körper war aus dem Diphenylmethan zu erwarten, indem man dieses in ein Dioxydiphenylmethan verwandelte und dieses letztere oxydirte. Alle drei Methoden wurden versucht. Die beiden letzteren führten zu dem gewünschten Resultate.

1) Benzophenondisulfosäure *).

Meines Wissens liegt über das Verhalten des Benzophenons zu Schwefelsäure nur eine ältere Notiz vor, nämlich die des Entdeckers des Benzophenons, Eugen Peligot, welche besagt, daß Benzophenon selbst in der Kälte beim Zusammenbringen mit Schwefelsäure braun gefärbt und zersetzt werde. In verschiedenen Lehrbüchern ist angegeben, daß Benzophenon in der Kälte in Schwefelsäure löslich sei, aus dieser Lösung aber durch Wasser unverändert gefällt werde. Ich kann diese letztere Angabe bestätigen. Erwärmt man dagegen Benzophenon mit concentrirter Schwefelsäure einige Zeit nur ganz gelinde, so wird aus der entstandenen Lösung durch Wasser nur wenig oder gar kein Benzophenon gefällt. Rascher findet diese Veränderung bei Anwendung rauchender Schwefelsäure statt **).

---

*) Siehe die vorläufige Mittheilung : Zeitschrift für Chemie 1871, 553.

**) Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzophenon hat