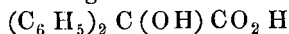


334. R. Symons und Th. Zincke: Ueber Diphenylessigsäure und Benzilsäure.

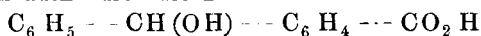
(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 12. October.)

Vor einiger Zeit hat Jena ¹⁾ eine Reihe von Versuchen über Benzilsäure veröffentlicht, aus denen er den Schluss zieht, dass letztere Säure die von Städeler aufgestellte Structurformel:



besitzen müsse; Jena stützte sich hierbei hauptsächlich auf das Verhalten der Benzilsäure, bei der Oxydation mit Chromsäure Benzophenon, beim Erhitzen mit Natronkalk Benzhydrol zu geben. Etwas später machte dann der Eine von uns ²⁾ darauf aufmerksam, dass obiges Verhalten sich auch durch die Formel:



erklären lasse und dass demgemäss die Benzilsäure möglicherweise eine Benzhydrylbenzoesäure sein könne. Ganz neuerdings endlich hat Städeler ³⁾ thatsächlich der Benzilsäure letztere Formel zugesprochen und mit derselben die Bildung der Säure zu erklären versucht, wobei er allerdings ausser Augen lässt, dass dem Benzil nicht wohl die Formel: $C_6 H_5 - - CO - - C_6 H_4 - - COH$ zukommen kann ⁴⁾.

Augenblicklich liegt die Sache also derart, dass die bekannten Thatsachen nicht genügen, um endgültig eine Constitutionsformel für die Benzilsäure aufzustellen; erst weitere Versuche, vor Allem die Synthese der Benzilsäure oder der Diphenylglycolsäure resp. Diphenylessigsäure werden diesen Zweck erfüllen und als genügende Beweise angesehen werden können.

Uns ist es jetzt nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen, diese Beweise herbeizuschaffen und dadurch die mehrfach und lebhaft discutirte Frage nach der Constitution der Benzilsäure definitiv zu entscheiden. Wir haben durch directe Synthese Diphenylessigsäure dargestellt, welche in allen ihren Eigenschaften mit der nach Jena's Methode aus Benzilsäure bereiteten Säure übereinstimmte; wir haben weiter die synthetische Säure in eine Oxysäure verwandelt und letztere völlig identisch mit der Benzilsäure gefunden.

Die Synthese der Diphenylessigsäure gelang nur auf einem Wege, nämlich durch Erhitzen von Phenylbromessigsäure $C_6 H_5 CHBrCO_2 H$ mit Benzol und Zink, alle übrigen theoretisch angedeuteten Methoden -- Einwirkung von Natrium oder Natriumamalgam auf Brombenzol und Phenylbromessigsäureäther, Erhitzen von Dichloressigsäureäther

¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 155, 77.

²⁾ ibid. 161, 110.

³⁾ Diese Berichte 1873, S. 181.

⁴⁾ Vergl. Zincke, diese Berichte 1871, S. 836.

mit Quecksilberdiphenyl, von Phenylbromessigsäureäther mit demselben Körper — gaben negative oder unbefriedigende Resultate.

Die zum Ziele führende Reaction ist ziemlich heftig, und aus dem Produkt derselben, einem zähen farblosen Syrup, der wahrscheinlich geschmolzenes diphenylessigsäures Zink darstellt, lässt sich nur schwierig die Säure in reinem Zustande erhalten. Die Reinigung gelingt durch häufiges Umkrystallisiren des trocknen Barytsalzes aus Alkohol, wobei ein schön krystallisirendes, Krystallalkohol enthaltendes Barytsalz gewonnen wird, besser noch durch Darstellung und Umkrystallisiren des Aethyläthers. Beim Umkrystallisiren des aus der rohen Säure dargestellten Barytsalzes aus Wasser und auch aus Alkohol erhielten wir stets grosse Mengen einer syrupförmigen Mutterlauge, welche zu einer glasigen amorphen Masse eintrocknete und auf Zusatz von Salzsäure die darin enthaltene Säure in zähen harzigen Massen abschied. Trotzdem bestand die glasige Masse der Hauptsache nach aus reinem diphenylessigsäurem Baryt; denn als sie in Alkohol gelöst und Salzsäuregas eingeleitet worden war, schied Wasser den Aethyläther als nahezu farbloses, rasch erstarrendes Oel ab, welches nach dem Umkrystallisiren und Verseifen direct reine Diphenylessigsäure in entsprechender Menge gab. Dieser Versuch ist insofern nicht ohne Interesse, als häufig bei Untersuchungen harzige Barytsalze erhalten werden, welche aller Umkrystallisirungsversuche spotten und deshalb oft nicht weiter beachtet werden.

Die auf angegebene Weise erhaltene reine Diphenylessigsäure $(C_6 H_5)_2 CH . CO_2 H$ ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich und krystallisirt daraus in feinen, glänzenden Nadeln; Alkohol, Aether und Chloroform lösen sie sehr leicht. Der Schmelzpunkt liegt bei $145-146^{\circ}$. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt, geht sie in Benzophenon über.

Das Baryumsalz $(C_{14} H_{11} O_2)_2 Ba + 2H_2 O$ krystallisirt beim Verdampfen der wässrigen Lösung in glänzenden büschelig gruppirten Nadeln. In Alkohol ist es leicht löslich und krystallisirt daraus in grossen glänzenden monoklinen Krystallen, welche 2 Mol. Alkohol enthalten, aber ausserordentlich leicht verwittern.

Das Calciumsalz $(C_{14} H_{11} O_2)_2 Ca + 2H_2 O$ ist dem Baryumsalz ähnlich, aber in Wasser schwerer löslich.

Das Zinksalz $(C_{14} H_{11} O_2)_2 Zn$ krystallisirt aus Wasser in derben, glänzenden Nadeln, welche beim Erhitzen unter Wasser schmelzen. Beim Umkrystallisiren aus Wasser entstehen leicht basische Salze.

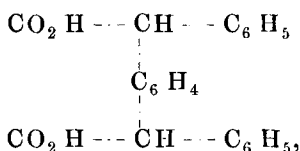
Das Silbersalz $C_{14} H_{11} O_2 Ag$ bildet einen weissen käsigen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen ein krystallinisches Aussehen annimmt.

Der Aethyläther $C_{14} H_{11} O_2 C_2 H_5$ krystallisirt aus Alkohol

in farblosen, durchsichtigen, rechteckigen Säulen mit graden Endflächen. Er ist in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

Unsere Beobachtungen stimmen also mit denen Jena's (Jena hat nur das Silbersalz und das Barytsalz dargestellt) in Betreff der freien Säure und des Barytsalzes völlig überein; sie weichen dagegen, was das Silbersalz anbelangt, in dem Jena 2 Mol. Wasser fand, ab. Dieses musste uns natürlich veranlassen, die Jena'sche Säure aus der Benzilsäure darzustellen und ihre verschiedenen Derivate mit den obigen genau zu vergleichen. Das Resultat dieser Vergleichung ergab völlige Identität beider Säuren; auch beim Silbersalz konnten wir keine Verschiedenheit beobachten, wir erhielten es ohne Krystallwasser, und die Angabe von Jena muss auf einem Irrthum beruhen, oder das Silbersalz tritt nur unter gewissen Bedingungen mit Krystallwasser auf.

Neben der Diphenyllessigsäure bildet sich bei der besprochenen Reaction eine kleine Menge einer zweiten Säure, welche sich indessen nur sehr schwer in reinem Zustande darstellen liess. Wir halten diese Säure für eine zweibasische, entsprechend der Formel:



womit eine Analyse des Silbersalzes leidlich stimmt. Ihre Bildung ist leicht erklärlich; während bei der Diphenyllessigsäure einmal die Gruppe

$\text{CO}_2 \text{H} \text{ --- } \text{CH} \text{ --- } \text{C}_6 \text{H}_5$ in das Benzol tritt, geschieht dies bei der zweiten Säure zweimal. Eine Trennung beider Säuren erreicht man durch die Barytsalze: nur der diphenyllessigsäure Baryt ist in Alkohol löslich, das Barytsalz der zweiten Säure bleibt als weisses Pulver zurück und wird durch Lösen in Wasser, Kochen mit Thierkohle u. s. w. gereinigt. Aus dem Barytsalz schied sich die Säure auf Zusatz von Salzsäure in harzigen, gelben Tropfen ab, welche allmählig erstarrten und dann bei etwa 110⁰ schmolzen, aber nicht die Eigenschaften einer ganz reinen Substanz zeigten und auch durch kein Mittel in eine krystallisirte Form zu bringen waren.

Die oben beschriebene Bildung der Diphenyllessigsäure zeigt auf das entschiedenste, dass der Benzilsäure die Städeler'sche Formel zukommt, da die innigen Beziehungen zwischen beiden Säuren wohl kaum einem Zweifel unterworfen sein können. Um jedoch ganz

sicher zu gehen, haben wir versucht, die Benzilsäure selbst aus der synthetischen Diphenylelessigsäure herzustellen und zwar mit günstigem Erfolg. Die Darstellung gelingt ziemlich leicht durch Behandeln der auf 140—150° erhitzten Säure mit dampfförmigem Brom und nachheriges Kochen des harzigen Produktes mit Wasser oder Barythydrat; einige Schwierigkeit bietet nur die Trennung der entstandenen Diphenylglycolsäure von unzersetzter Diphenylelessigsäure; lange fortgesetztes Umkrystallisieren der freien Säure und des Barytsalzes führen aber auch hier zum Ziel. Die auf die angegebene Weise erhaltene Diphenylglycolsäure zeigte sich in allen Eigenschaften und in ihrem Verhalten zu Reagentien vollkommen übereinstimmend mit der aus Benzil dargestellten Säure, und damit ist der letzte Beweis für die Constitution jener Säure geliefert.

Von grossem Interesse würde es jetzt sein, die Bildung der Benzilsäure aus dem Benzil, in welchem die Kohlenstoffgruppierung: $C_6 \text{---} C \text{---} C \text{---} C_6$ angenommen werden muss, aufzuklären; so lange jedoch Zweifel über die Stellung der Sauerstoffatome im Benzil und über die Constitution der bei jener Reaction entstehenden Nebenprodukte herrschen, dürften derartige Versuche wenig Aussicht auf Erfolg bieten. Möglicherweise ist die kürzlich von Radziszewski¹⁾ beobachtete Bildungsweise des Desoxybenzoin's geeignet, neues Licht auf die interessanten Körper der Benzoinreihe zu werfen, vorausgesetzt, dass der von Radziszewski erhaltene Körper wirklich Desoxybenzoin ist. Nach den vorliegenden Angaben stimmen nämlich Desoxybenzoin und Tolyphenylketon, welches sehr wohl bei jener Darstellungsweise gebildet werden kann, im Schmelzpunkt und in der Krystallform so überein, dass leicht eine Verwechslung beider möglich ist und selbst der Gedanke an Identität nicht ohne Weiteres von der Hand gewiesen darf. Wir sind augenblicklich beschäftigt, beide Körper zu vergleichen und werden darüber in nächster Zeit berichten.

335. E. Salkowski: Synthese der Taurocarbaminsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ich habe vor einiger Zeit der Gesellschaft Mittheilung gemacht über die Veränderungen, welche das Taurin erfährt, wenn man es dem thierischen Organismus in grösserer Menge zuführt²⁾. Ich habe dabei namentlich betont, dass sich beim Menschen nach dem Einnehmen von Taurin im Harn eine Säure findet, die nach der

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 489.

²⁾ Diese Berichte VI, S. 744.