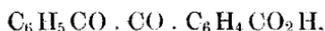


### 385. C. Graebe und P. Juillard: Ueber Benzilorthocarbonsäure.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Im Anschluss an unsere Arbeit über Diphtalylsäure haben wir es unternommen, die Benzilorthocarbonsäure darzustellen und vor Allem ihr Verhalten gegen Alkalien zu untersuchen.

Um diese bisher unbekannte Monocarbonsäure des Benzils zu erhalten, haben wir die von Gabriel aufgefundene Desoxybenzoïnorthocarbonsäure,  $C_6H_5CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5CO_2H$ , als Ausgangsmaterial gewählt. Durch Oxydation mittelst der berechneten Menge Kaliumpermanganat geht sie, in verdünntem kohlen-saurem Natron oder Kali gelöst, leicht und ohne dass äusseres Erwärmen nöthig ist, in Benzilorthocarbonsäure,



über. Die gelbe alkalische Lösung mit einer Säure gefällt, liefert die Benzilcarbonsäure zuerst theils gummiartig theils krystallisirt. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol erhält man zwei deutlich verschiedene Krystallisationen, die häufig gleichzeitig auftreten. Es bilden sich entweder blendend weisse oder schwefelgelbe Krystalle. Nach unseren bisherigen Versuchen rührt die gelbe Farbe nicht von einer Beimengung her, sondern hängt von den Krystallisationsbedingungen ab.

Erwärmt man die weissen Krystalle auf  $115 - 125^\circ$ , so nehmen sie die gelbe Farbe an und schmelzen dann wie die gelben Krystalle bei  $141.5^\circ$ . Es lässt sich diese Umwandlung besonders gut beobachten, wenn man die in einer Röhre befindliche Substanz in auf  $125^\circ$  erhitzte Schwefelsäure taucht. Die weissen Krystalle enthalten kein Krystallwasser, und tritt bei dem Uebergang derselben in die gelben kein Gewichtsverlust ein. Weisse und gelbe Krystalle gaben dieselben Zahlen bei der Analyse.

	Ber. für $C_{15}H_{10}O_4$	Gefunden	
C	70.86	71.04	70.79 pCt.
H	3.93	3.93	3.95 »

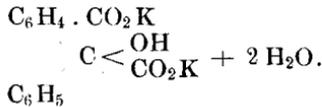
Aus den gelben Krystallen konnte durch Auflösen in kohlen-sauren Alkalien und durch Ausfällen wieder farblose Säure erhalten werden. Doch können wir bisher nicht mit aller Sicherheit behaupten, ob die gelben Krystalle nicht weisse eingeschlossen enthielten. Wir werden die Beziehungen dieser beiden Modificationen genauer verfolgen. Es wird sich dann vielleicht entscheiden lassen, ob hier zwei Formen vorliegen, welche den beiden Dioximen des Benzils entsprechen

und es soll dann genauer besprochen werden, ob die interessanten theoretischen Entwicklungen V. Meyer's über die Dioxime des Benzils auch auf die beiden Formen der Benzilcarbonsäure Anwendung finden.

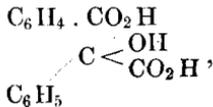
Da die Diphtalylsäure farblos ist, ihre aus den Silbersalzen erhaltenen Aether aber gelb sind, so liegen vielleicht in den Aethern Derivate der bisher nicht in freiem Zustand bekannten gelben Diphtalylsäure vor. Es würde dies auch die bisher unerklärte Thatsache verständlich machen, dass wir früher aus Diphtalylsäure mit Methylalkohol und Salzsäure<sup>1)</sup> einen farblosen neutralen Methyläther erhielten, der dieselbe Zusammensetzung wie der gelbe hat, aber einen ganz andern Schmelzpunkt zeigt. Beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 200° geht der farblose Aether theilweise in den gelben über.

#### Verhalten der Benzilmonocarbonsäure gegen Alkalien.

Die Benzilmonocarbonsäure wird durch Alkalien mit der grössten Leichtigkeit wie das Benzil und die Diphtalylsäure verwandelt. Es genügt mit einer etwa 25 procentigen Natron- oder Kalilauge zu erwärmen. Es zeigt sich vorübergehend Rothfärbung und dann scheidet sich das Natrium- oder Kaliumsalz der gebildeten Benzhydroldicarbonsäure sofort in krystallinischem Zustand aus. Auch in der Kälte erfolgt aber langsam obige Umwandlung. Es bilden sich allmählich die in überschüssigem Alkali schwer löslichen Salze. Das durch Auswaschen mit Alkohol vom anhängenden Kali befreite Kaliumsalz ist folgender Formel entsprechend zusammengesetzt:



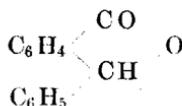
In der Kälte fällt Salzsäure aus der wässrigen Lösung dieses Salzes eine anfangs gummiartige Säure, welche in verdünntem Alkohol in der Kälte gelöst durch Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur schön krystallisirt erhalten wird. Sie entspricht dann der Formel:



	Gefunden	Berechnet
C	66.14	66.50 pCt.
H	4.41	4.44 »

Sie ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, wenig in Wasser löslich.

Beim Erwärmen verliert die Benzhydroldicarbonssäure ein Molekül Wasser und ein Molekül Kohlensäure und geht in das von Rotering zuerst erhaltene bei 115° schmelzende Phenylphtalid:



über.

Die Benzhydroldicarbonssäure besitzt daher keinen bestimmten Schmelzpunkt. Wirft man sie in einer Capillarröhre in ein auf 80° bis 90° erwärmtes Bad, so schmilzt sie, doch tritt sofort Zersetzung ein. Erwärmt man sie sehr allmählich, so ist, ehe das Schmelzen eintritt, schon ein Theil verwandelt und der Schmelzpunkt steigt. Hat man längere Zeit auf 100° erhitzt, so schmilzt das Product bei 115° und ist die Umwandlung in Phenylphtalid alsdann vollständig eingetreten. Für dieses wurden bei der Analyse folgende Zahlen erhalten.

Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C     80.06	80.25 pCt.
H     4.76	4.82   »

Durch Oxydation wurde es in die Orthobenzoylbenzoësäure verwandelt.

### 366. T. Carnelley und J. Dunn: Ueber die Einwirkung von erhitztem Kupfer auf ein Gemisch der Dämpfe von Phenol und Schwefelkohlenstoff.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Es ist allgemein bekannt, dass sich Methan bildet, wenn man ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff über erhitztes Kupfer leitet. Es erschien möglich, dass Diphenylmethan in ähnlicher Weise entstehen könnte beim Leiten von Phenol und Schwefelkohlenstoff über erhitztes Kupfer, und zwar nach folgender Gleichung:



Der Versuch zeigte jedoch, dass die Hauptmenge des Phenols unverändert überging, und dass die Zersetzung, welche stattfand, nicht zur Bildung von Diphenylmethan, sondern zu einer neuen Substanz führte, welche mit dem schon bekannten Diphenylenketon isomer ist. Bei unseren Versuchen wurden die durch die obige Gleichung geforderten Mengen von Phenol und Schwefelkohlenstoff in einander ge-