

suchen leicht unter Kohlensäureabspaltung in Acetopropylalkohol über. Ferner verläuft dann die Einwirkung von Aethylenbromür auf Natriumacetessigester unter Perkin's Bedingungen, wie im voraus zu erwarten, ganz ähnlich, wie jene von Trimethylenbromür<sup>1)</sup> und nicht verschieden wie Freer und Perkin annehmen. In beiden Fällen entsteht dabei keine ringförmige Verkettung der Kohlenstoffatome, sondern es tritt ein Sauerstoffatom dazwischen.

Noch möchte ich hervorheben, dass sowohl das Dihydromethylfurfuran, als auch das Trihydromethylenfurfuran sich lebhaft mit Phenylhydrazin verbinden, wobei dasselbe Product entsteht, wie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetopropylalkohol. Vergleichen wir die empirische Formel dieser Phenylhydrazinverbindung mit der von den beiden Anhydriden des erwähnten Alkohols, so hat es den Anschein, als wäre das Sauerstoffatom durch die Gruppe = N—NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ersetzt worden, gerade wie es bei Ketonen und Aldehyden der Fall ist, obwohl diese Anhydride keines von beiden sind. Wie zu diesen wird sich das Phenylhydrazin auch zu andern Sauerstoffverbindungen verhalten, in welchen das Sauerstoffatom in ähnlicher Weise gebunden ist, und man kann daher die Bildung solcher entsprechender Verbindungen mit Phenylhydrazin nicht mehr als entscheidenden Beweis für die Keton- oder Aldehydnatur eines Sauerstoffatoms ansehen.

Ganz ähnlich wird es sich mit dem Hydroxylamin verhalten.

München, den 24. April 1889.

#### 245. H. Klinger und O. Standke: Zur Kenntniss der Benzilsäure und ihrer Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber Derivate der Benzilsäure ist bis jetzt fast nichts bekannt gewesen. Zwar sind ausser einigen benzilsauren Salzen auch der Aethyläther, das Chlorid und ein Anhydrid, die sogenannte Dibenzilsäure beschrieben worden, jedoch erwiesen sich uns die Angaben über diese drei Verbindungen als vollkommen unrichtig, so dass thatsächlich von der interessanten Säure ausser vier Salzen auch nicht ein einziger Abkömmling dargestellt war.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2557.

Seit einiger Zeit sind wir mit der näheren Untersuchung der Benzilsäure beschäftigt; in dieser vorläufigen Mittheilung möchten wir die bis jetzt erhaltenen Resultate wenigstens in ihren Hauptzügen skizziren.

Wir haben die Benzilsäure nach dem früher von Klinger beschriebenen Verfahren dargestellt, welches zur Bereitung grösserer Mengen bequemer zu sein scheint, wie das Verschmelzen von Benzil mit Kalihydrat. Die von uns benutzte Säure war stets aus dem krystallisirten, in Kalilauge schwer löslichem Kalisalze  $(C_6H_5)_2C(OH)CO_2K$  erhalten worden und schmolz bei  $149-150^{\circ}$ .

Acetylbenzilsäure,  $(C_6H_5)_2C(O C_2H_3O)CO_2H$ , durch Erhitzen von Benzilsäure mit Essigsäureanhydrid dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in feinen weissen oder compacten durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt  $98^{\circ}$ . Durch Erhitzen auf  $100-110^{\circ}$  oder durch Erwärmen mit wässerigen Alkalien geht sie sehr leicht in Benzilsäure über.

Ester der Benzilsäure. Von ihnen ist vermeintlich der Aethyl-ester bekannt, welchen Jena durch Einleiten von Chlorwasserstoff in alkoholische Benzilsäure erhalten zu haben glaubt und als nicht destillirbares, nach Pfefferminze riechendes Oel beschreibt. Auf diese Weise lassen sich jedoch Ester der Diphenylglycolsäure nicht erhalten; dazu ist es nöthig, die Salze mit Halogenalkyl zu behandeln.

Benzilsäuremethylester,  $C_{12}H_{10}C(OH)CO_2CH_3$ , aus dem Kaliumsalze und Jodmethyl dargestellt, zeichnet sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus. Nach Messungen, die unter Leitung des Hrn. Prof. C. Hintze durch Hrn. E. Jenssen ausgeführt worden sind, krystallisirt er monosymmetrisch ( $a : b : c = 1.89478 : 1 : 1.4174$ ;  $\beta = 76^{\circ} 25'$ ). Er schmilzt bei  $74-75^{\circ}$ .

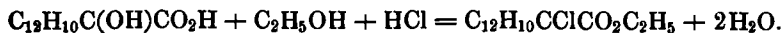
Benzilsäureäthylester,  $C_{12}H_{10}(OH)CO_2C_2H_5$ , aus dem Kaliumsalze und Jodäthyl erhalten, krystallisirt in spröden, gestreiften Prismen und Nadeln und schmilzt bei  $34^{\circ}$ .

Benzilsäurebenzylester,  $C_{12}H_{10}(OH)CO_2C_7H_7$ , aus dem Kaliumsalze und Benzylchlorid, krystallisirt monosymmetrisch ( $a : b : c = 0.58494 : 1 : 0.43101$ ;  $\beta = 58^{\circ} 8'$ ). Schmelzp.  $75-76^{\circ}$ .

Selbst gegen siedendes Anilin erwiesen sich die Ester als äusserst beständig. Der auf solche Weise behandelte Methylester war nach Zusammensetzung, Schmelzpunkt und Art des Krystallisirens scheinbar ganz unverändert geblieben; krystallographische Messungen jedoch ergaben, dass er jetzt asymmetrisch krystallisirte ( $a : b : c = 0.51312 : 1 : 0.76642$ ;  $\alpha = 75^{\circ} 7' 30''$ ;  $\beta = 96^{\circ} 41' 40''$ ;  $\gamma = 79^{\circ} 54' 40''$ ;  $A = 73^{\circ} 32'$ ;  $B = 99^{\circ} 36' 40''$ ). Mit Untersuchung dieser Verhältnisse sind wir noch beschäftigt.

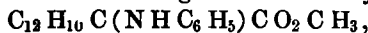
Diphenylanilidoessigsäure,  $(C_6H_5)_2C(NH C_6H_5)CO_2H$ . Wenn man versucht, die Benzilsäureester wie Jena darzustellen, so

erhält man statt ihrer im Wesentlichen Ester der Diphenylchlor-essigsäure:



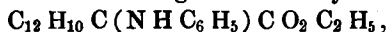
Wir haben dieselben nicht krystallisirt und in Folge dessen nicht völlig rein erhalten; doch gelang es leicht, aus ihnen durch Anilin Diphenylanilidoessigester zu gewinnen. Die entsprechende Säure wird aus ihren Salzen in weissen, mikroskopischen Nadeln abgeschieden. In Wasser löst sie sich nur sehr wenig; beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol erleidet sie leicht Zersetzung. Sie schmilzt unter Bräunung bei  $168^\circ$ , nachdem sie vorher stark zusammengesintert ist. Ihr Silbersalz ist sehr unbeständig. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelblicher Farbe; beim Erwärmen färbt sich die Lösung plötzlich carminroth.

Diphenylanilidoessigsäuremethylester,



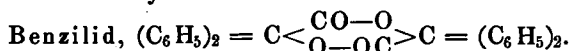
krystallisirt monosymmetrisch ( $a : b : c = 2.21390 : 1 : 1.74648$ ;  $\beta = 72^\circ 22'$ ) und schmilzt bei  $106 - 107^\circ$ .

Diphenylanilidoessigsäureäthylester,

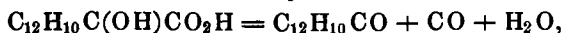


schmilzt bei  $114 - 115^\circ$ ; die Krystalle waren wegen brüchiger und gerundeter Flächen nicht messbar. — Auch diese Ester liessen sich durch siedendes Anilin nicht in Anilide verwandeln.

Verhalten der Benzilsäure beim Erhitzen und gegen Phosphorsäureanhydrid.



Nach Jena soll sich bei längerem Erhitzen von Benzilsäure auf  $180^\circ$  Dibenzilsäure,  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_5 = 2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H} - \text{H}_2\text{O}$ , neben Aethyldibenzoïn, Benzophenon und anderen Producten bilden. Bei wiederholten Versuchen ist es uns niemals gelungen, die sogenannte Dibenzilsäure auf diese Weise darzustellen; vielmehr zerfiel unter den angegebenen Bedingungen die Benzilsäure der Hauptmenge nach stets in Wasser, Kohlenoxyd und Benzophenon:



während ein kleiner Theil in eine schwarzothe, harzige Substanz verwandelt wurde, aus der sich krystallisirte Producte nicht isoliren liessen.

Beim Behandeln von Benzilsäure mit Phosphorsäureanhydrid entsteht nach Jena gleichfalls Dibenzilsäure, und zwar sehr wahrscheinlich neben Benzil. Nach unseren Versuchen entwickelt sich auch hierbei Kohlenoxyd und bildet sich ein rothbrauner harziger Körper, welcher jedenfalls nicht aus Benzil besteht. Durch ihn wird das Krystallisiren und Reinigen der Dibenzilsäure sehr erschwert. Da diese Verbindung

die Eigenschaften einer Säure nicht besitzt, und ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach vollkommen dem Glycolid und Lactid entspricht, schlagen wir für sie den Namen Benzilid vor. Das Benzilid besitzt die Formel  $C_{28}H_{20}O_4$ ; es schmilzt bei  $196^\circ$ ; aus Alkohol krystallisirt es in langen, weissen Nadeln, aus Benzol in prachtvollen, nach Jenssen quadratischen Prismen ( $a:c = 1:0.99281$ ) von der Zusammensetzung  $C_{28}H_{20}O_4$ ,  $C_6H_6$ , welche sehr schnell verwittern, dabei aber ihre Form bewahren. Durch Acetylchlorid wird Benzilid nicht angegriffen, durch alkoholisches Kali sehr leicht in Benzilsäure zurückverwandelt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv carminrother Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Benzilsäure. Nach Cahours erhält man hierbei Benzilsäurechlorid,  $(C_6H_5)_2C(OH)COCl$  als eine bei  $270^\circ$  siedende Flüssigkeit. Dass ein derart constituirtes Chlorid sich unzersetzt destilliren lasse, ist wenig wahrscheinlich; nach unseren Versuchen hat denn auch die von Cahours untersuchte Flüssigkeit aus einem Gemenge von Benzophenon und Benzophenonchlorid bestanden. Bei der in Rede stehenden Reaction bildet sich neben dem Chlorid der Benzilsäure auch das der Diphenylchloressigsäure; bei der Destillation zersetzen sie sich in angedeuteter Weise. Aus letzteren haben wir, neben einem noch nicht näher untersuchten Anilid die oben beschriebene Diphenylanilidoessigsäure dargestellt. Durch Verreiben der Chloride mit kohlensaurem Ammoniak erhielten wir

Benzilsäureamid,  $(C_6H_5)_2C(OH)CONH_2$ , welches aus ammoniakhaltigem Wasser in schillernden Blättchen, aus Chloroform in schönen klaren Tafeln und Prismen krystallisirt. Es schmilzt bei  $154-155^\circ$ ; längere Zeit mit Kalilauge erwärmt, zerfällt es in Ammoniak und Benzilsäure.

Verhalten der Benzilsäure gegen concentrirte Schwefelsäure. Von concentrirter Schwefelsäure wird Benzilsäure bekanntlich zu einer tief carminrothen Flüssigkeit aufgelöst. Mehrere Versuche zeigten, dass sich bei dieser charakteristischen und sehr scharfen Reaction auf 2 Moleküle Benzilsäure 1 Molekül Kohlenoxyd entwickelt. Die mit concentrirter Schwefelsäure sehr stark verdünnte Lösung zeigt zwei Absorptionsstreifen, von denen der stärkere zwischen D und E, nach E hin liegt, der andere in der Nähe von b, auf der Seite von F. Je nach der Temperatur, bei welcher das Lösen vor sich geht, entstehen verschiedene Producte. Bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich, der Hauptmenge nach, Substanzen, welche in Wasser unlöslich sind; unter diesen wiederum herrscht eine chloralid-artig constituirte, Benzil-

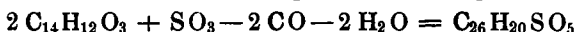
säure-Benzhydroläther,  $(C_6H_5)_2 = C \begin{array}{l} \diagup O \diagdown \\ \diagdown CO_2 \diagup \end{array} C = (C_6H_5)_2$ , vor.

Sie besteht aus einem weissen, amorphen, ungemein elektrischen Pulver, schmilzt gegen  $100^{\circ}$  und giebt mit concentrirter Schwefelsäure noch die Benzilsäurereaction. Gegen Alkalien, Oxydationsmittel und fünffach Chlorphosphor ist sie äusserst beständig. Mit Kupferoxyd erhitzt, liefert sie Benzophenon, mit Natronkalk, Tetraphenyläthan.

Neben diesem Benzilsäure-Benzhydrolyäther bildet sich, allerdings in nur sehr geringer Menge, eine schön krystallisirende Substanz, deren Zusammensetzung am besten durch die Formel  $C_{21}H_{13}O_2$  ausgedrückt wird. Sie schmilzt bei  $256-257^{\circ}$  und wird durch alkoholisches Kali in eine bei  $232^{\circ}$  schmelzende Säure verwandelt.

Bei  $100^{\circ}$  bilden sich aus Benzilsäure und Schwefelsäure Sulfosäuren, deren farblose, wässrige Lösungen beim Eintrocknen in der Wärme einen carminrothen Rückstand hinterlassen, der beim Anhauchen verschwindet, bei gelindem Erwärmen wieder zum Vorschein kommt. Diese Sulfosäuren sind es, welche der Auflösung von Benzilsäure in concentrirter Schwefelsäure die charakteristische rothe Farbe ertheilen. Besonders die Natriumsalze einiger dieser Säuren krystallisiren gut.

Nach zahlreichen von uns ausgeführten Analysen verläuft die Reaction im Wesentlichen nach folgenden Gleichungen:



Die Abspaltung von Kohlenoxyd durch concentrirte Schwefelsäure haben wir auch bei Mandelsäure und Diphenylglycolsäure beobachtet; sie scheint, worauf schon v. Pechmann hingewiesen hat, bei allen  $\alpha$ -Oxysäuren stattzufinden.

#### 246. Oscar Jacobsen: Pentamethylbenzoësäure und Durol-carbonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]  
(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die auffallenden Umsetzungen, welche ich bei der Einwirkung kalter, concentrirter Schwefelsäure auf Pentamethylbenzol und Durol beobachtet hatte<sup>1)</sup>, fanden ihre Analogieen in den später untersuchten Veränderungen, die das Monobromdurol<sup>2)</sup> und das Pentaäthylbenzol<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1209; XX, 896.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2837.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 2814.