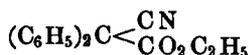


300. H. Bickel: Ueber Derivate der Diphenylessigsäure und der Benzilsäure.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Auf Veranlassung von Hrn. Professor Gräbe habe ich eine Arbeit begonnen, um von der Diphenylessigsäure oder der Benzilsäure ausgehend die bisher unbekannte Diphenylmalonsäure darzustellen. Zu diesem Zwecke habe ich versucht, die Diphenylchloroessigsäure in Diphenylcyanessigsäure zu verwandeln. Hierbei bin ich bis zur Darstellung des Aethers der letztern Säure



gelangt, jedoch ist es mir bisher nicht geglückt, aus diesem die Diphenylmalonsäure zu gewinnen.

Im Laufe dieser Untersuchung habe ich eine Reihe neuer Verbindungen erhalten, von denen einige kürzlich von Klinger und Standke¹⁾ beschrieben wurden. Ich theile die von mir erhaltenen Resultate in soweit mit, als sie Neues enthalten oder die Angaben der genannten Chemiker ergänzen.

Ester der Diphenylchloroessigsäure.

Den Aethyläther dieser Säure habe ich nach 2 Methoden dargestellt. Erstens aus dem Diphenylchloroessigsäurechlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CClCOCl}$, durch Behandeln mit Alkohol in der Kälte und zweitens durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Aethyläther der Benzilsäure.

Nach beiden Methoden habe ich ihn vollkommen rein erhalten, und entsprechen die bei der Analyse gefundenen Zahlen folgender Formel: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Er ist in Alkohol, Aether und Chloroform löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in tafelförmigen Krystallen, welche bei $43 - 44^\circ \text{C}$. schmelzen.

Ester der Diphenylcyanessigsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{C} \end{array} \text{O}_2 \text{C}_2\text{H}_5$.

Man gewinnt diesen Aether aus dem Diphenylchloroessigsäure-äthylester beim Erhitzen auf $120 - 130^\circ \text{C}$. mit Cyanquecksilber während 24 Stunden. Man zieht den Körper mit Chloroform aus und erhält ihn nach dem Abdestilliren des letzteren und Umkrystallisiren

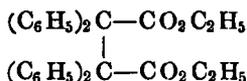
¹⁾ Diese Berichte XXII, 1211.

aus Alkohol in Form von gelblich gefärbten Tafeln, welche bei 59° schmelzen.

Ich habe eine grosse Anzahl Versuche angestellt, um diesen Aether in Diphenylmalonsäure zu verwandeln. Hierbei trat aber immer Kohlensäureabspaltung ein und es wurde entweder Diphenylessigsäure oder Diphenylessigsäureamid erhalten. Das Auftreten letzterer Verbindung beweist, dass die Cyangruppe verwandelt wird, dass aber die Diphenylmalonsäure oder deren Aminsäure wenig beständig sind.

Umwandlung der Diphenylchloressigsäure in Tetraphenylbernsteinsäure.

Ich habe den Aether der Diphenylchloressigsäure benutzt, um zu der Tetraphenylbernsteinsäure zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde der erstere mit molecularem Silber auf $120-130^{\circ}$ während 12 Stunden erhitzt und darauf mit Chloroform ausgezogen. Es wurde so ein Aether erhalten, der nach dem Reinigen bei $88-89^{\circ}$ schmolz und dessen Analyse der Formel:



entsprach. Durch Verseifen mit Kali hat sich daraus eine Säure gebildet, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist und bei $260-262^{\circ}$ unter Zersetzung schmilzt. Wie aus der Analyse hervorgeht, ist dieses die bisher unbekannte Tetraphenylbernsteinsäure, deren Nitril kürzlich von Auwers und V. Meyer¹⁾ erhalten wurde.

Diphenylchloressigsäurechlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl} \cdot \text{COCl}$.

Da ich in vollkommener Uebereinstimmung mit Klinger und Standke gefunden habe, dass die Angabe von Cahours über Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzilsäure unrichtig ist, habe ich meine Aufmerksamkeit auf die Darstellung des Dichlorides gerichtet. Dasselbe wurde leicht durch Vermischen von Benzilsäure mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid und Erhitzen des Gemisches im Oelbade auf $120-130^{\circ}$ erhalten. Nachdem sich das Phosphoroxychlorid verflüchtigt hatte, wurde die Masse in kaltes Wasser gegossen, worin sie bald fest wird. Aus Ligroïn krystallisirt das Dichlorid in Form grosser farbloser Krystalle, welche bei 50° schmelzen. Gegen kaltes Wasser ist es recht beständig und löst sich nur nach und nach in

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1227.

demselben beim Kochen unter Bildung von Benzilsäure auf. Wie schon oben angegeben, wird es von Alkohol in der Kälte in Diphenylchloroessigäther verwandelt. Beim Erhitzen bildet sich dagegen Benzilsäureäther. Selbst mit Natriumalkoholat ist es mir nicht gelungen, den Benzilsäurediäthyläther zu gewinnen. In ätherischer Lösung mit gasförmigem Ammoniak behandelt, entstand das Amid der Diphenylchloroessigsäure, welches bei 115° schmilzt und sich beim Kochen mit Wasser in Benzilsäureamid verwandelt. Wie Klinger und Standke fand ich den Schmelzpunkt des letzteren bei 154° .

Ester der Benzilsäure.

In Uebereinstimmung mit Jena und abweichend von den Angaben von Klinger und Standke habe ich den Methyl- und Aethyläther durch Auflösen der Benzilsäure in dem betreffenden Alkohol und Einleiten von Salzsäuregas in der Kälte dargestellt. Nach dem Abdstilliren des Alkohols und Behandeln mit kohlen-saurem Natron wurden die Aether vollkommen chlorfrei erhalten und gaben bei der Analyse Zahlen, die den berechneten vollkommen entsprechen, obwohl die so dargestellten Verbindungen sich als schwierig zu krystallisirende Oele abscheiden. Sie lassen sich dagegen mit Hülfe einer geringen Menge aus dem Silbersalz dargestellten festen Aethers gleichfalls in den krystallisirten Zustand überführen. Aus diesen Aethern, in dem nicht krystallisirten Zustande, der den Analysen nach nur durch sehr geringe Verunreinigungen bedingt sein kann, habe ich sowohl durch Fünffachchlorphosphor die Aether der Diphenylchloroessigsäure, sowie durch Acetylchlorid diejenigen der Acetylbenzilsäure erhalten.

Der Aethyläther, $(C_6H_5)_2C \begin{matrix} \text{OCOCH}_3 \\ \text{CO}_2C_2H_5 \end{matrix}$, schmilzt bei 65° , der entsprechende Methyläther bei 122° .

Beide Aether lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit orange-gelber Färbung, welche beim gelinden Erwärmen in die rothe der Benzilsäure umschlägt.

Genf. Universitätslaboratorium.