

Hydrierende Cyclisierung von Azidoverbindungen

2. Mitteilung

Von

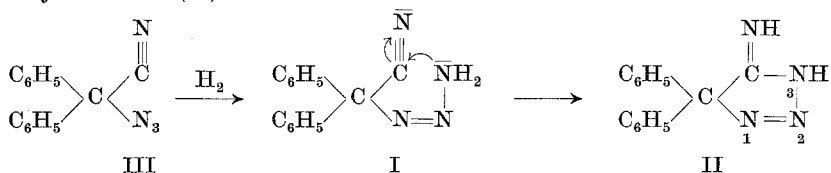
K. Hohenlohe-Oehringen

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität
Innsbruck

(Eingegangen am 21. Juli 1958)

Die aus dem Azidodiphenylacetonitril¹ (III) leicht erhaltliche α -Azidodiphenyllessigsäure (V) wurde in verschiedene Derivate übergeführt und deren Verhalten bei der katalyt. Reduktion untersucht. Während die Azidosäure selbst nahezu quantitativ die entsprechende Aminosäure gab, konnte bei Reduktion der Ester, wenn diese in alkohol. Lösung durchgeführt wurde, in Ausbeuten bis zu 70% eine Verbindung $C_{14}H_{11}N_3O$ (XVII) erhalten werden, welche als 5,5-Diphenyl-4-hydroxy-1,2,3-triazol identifiziert wurde. Bei der — der Aminotriazolbildung aus Azidodiphenylacetonitril¹ entsprechenden — Reaktion werden um so höhere Ausbeuten erzielt, je positiver das Carboxyl-C-atom durch Veresterung mit geeigneten Alkoholen gemacht werden kann.

An anderer Stelle¹ wurde über die katalyt. Reduktion des Azidodiphenylacetonitrils berichtet. Die Reaktion führte nicht in bekannter Weise zum Amin, sondern das intermediär gebildete, bisher an anderen Substraten nur theoretisch postulierte² Triazen (I) stabilisiert sich durch Cycloisomerisierung zu einem Aminotriazol (II). Die Cycloisomerisierung des hypothetisch postulierten Triazens (I) zum Aminotriazol bzw. Imino-dihydrotriazol (II)



¹ K. Hohenlohe-Oehringen, Mh. Chem. **89**, 557 (1958).

² A. Bertho und J. Maier, Ann. Chem. **498**, 50 (1932).

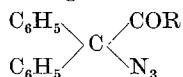
kann als kryptoionische Reaktion aufgefaßt werden, indem das freie Elektronenpaar des Amidstickstoffes die Oktettlücke der aktivierten Nitrilgruppe schließt. Ladungsausgleich erfolgt durch Prototropie.

Prinzipiell könnten also auch andere Carbonsäurederivate einer ähnlichen Reaktion fähig sein. Es wurde deshalb zunächst an verschiedenen Derivaten der Azidodiphenylelessigsäure (V) die katalyt. Reduktion der Azidogruppe untersucht, um die Konstitutionsabhängigkeit der Cycloisomerisierungsreaktion hinsichtlich der Art der am Ringschluß beteiligten, zur N_3 -Gruppe α -ständigen Substituenten kennenzulernen.

Das Azidodiphenylacetonitril¹ (III) läßt sich in guter Ausbeute mit alkohol. Lauge (20°) in Azidodiphenylelessigsäureamid (IV, Vers. 1) und dieses weiter (100°) zu Azidodiphenylelessigsäure (V, Vers. 2) verseifen. Mit Thionylchlorid ist das Azidosäurechlorid (VI, Vers. 3) erhältlich, welches in das Anilid (VII, Vers. 4), den Äthylester (VIII, Vers. 5) und den Phenylester (IX, Vers. 6) übergeführt wurde. Die Azidodiphenylelessigsäure gibt mit Diazomethan quantitativ den Methylester (X, Vers. 7). Weiters wurden aus der Säure mit Chloracetonitril (in Gegenwart von Tributylamin) der Cyanmethylester (XI, Vers. 8) und mit Bromessigester der Carbäthoxymethylester (XII, Vers. 9) dargestellt. Bei sämtlichen Reaktionen konnten gute Ausbeuten erzielt werden.

Bei Reduktion der Verbindungen IV und V sowie VIII bis XII in alkohol. Lösung (Vers. 11) wurde in aus untenstehender Tabelle ersichtlicher Reihenfolge eine steigende Wasserstoffaufnahme abgelesen. Im gleichen Sinne nahm die Ausbeute an einer aus allen Versuchen

Tab. 1. Reduktionsprodukte von Azidodiphenylelessigsäurederivaten der allgemeinen Formel:



Azidodiphenylelessigsäurederivat		Normales Reduktionsprodukt α -Aminodiphenylelessigsäurederivate		Abgelesene H_2 -Aufnahme	Produkt der hydrierenden Cycloacylierung $C_{14}H_{11}N_3O$ (XVII)	
R	Formel	Schmp.	Ausb. %	Formel	in Mol	Ausb. %
—OH	V	246° Zers.	95	XIII	0,0	0
—NH ₂	IV	144°	50	XIV	0,35	12*
—OPh	IX	nicht untersucht			0,45	31*
—OC ₂ H ₅	VIII	nicht untersucht			0,43	39*
—OCH ₃	X	41°	33	XV	0,63	40*
—OCH ₂ CN	XI	246° Zers.	35	XIII	1,50	42*
—OCH ₂ COOC ₂ H ₅	XII	57°	25	XVI	0,90	71

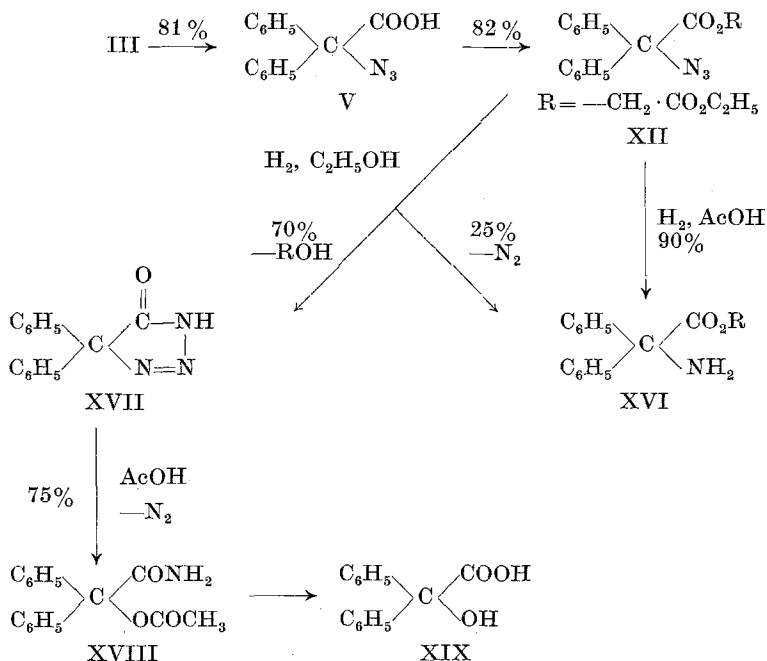
* Mittelwert aus zwei Versuchen.

isolierten nichtbasischen Verbindung $C_{14}H_{11}N_3O$ (XVII) zu, während im umgekehrten Verhältnis die Ausbeuten an normalem basischem Reaktionsprodukt (α -Aminodiphenylelessigsäurederivat) absanken.

Das Diphenyl-4-hydroxy-triazol

Die Verbindung $C_{14}H_{11}N_3O$ (XVII) besitzt schwach sauren Charakter und löst sich schon in Sodalösung. Die Verbindung ist thermisch äußerst instabil. Beim Erhitzen der trockenen Substanz auf $60-80^\circ$ erfolgt explosionsartige Zersetzung.

Die Verbindung $C_{14}H_{11}N_3O$ (XVII) entwickelt in Eisessiglösung schon bei Zimmertemp. Stickstoff und geht in O-Acetylbenzilsäureamid (XVIII, Vers. 13) über, welches letzteres durch Verseifung zu Benzilsäure (XIX, Vers. 14) identifiziert wurde. Aus diesen, dem Abbau des Iminodihydrotriazols (II) zum Benzilsäureamidin¹ analogen Reaktionen ergibt sich die Struktur der Verbindung (XVII) als 5,5-Diphenyl-4-hydroxy-1,2,3-triazol.

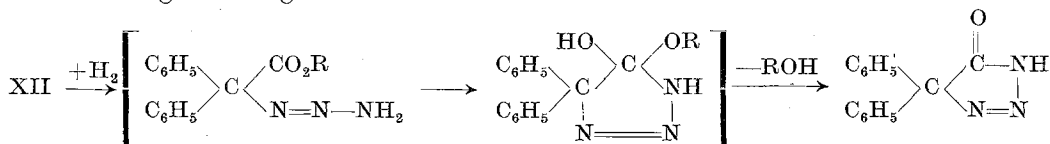


Wie schon in der vorangegangenen Mitteilung, sei erneut auf die Analogie der sauren Hydrolyse des 4-Hydroxy-1,2,3-triazols zu N_2 , NH_3 und Glycolsäure aufmerksam gemacht.

Ein Versuch, den Carbäthoxymethylester XII in Eisessig zu reduzieren (Vers. 12), führte nicht zur Verbindung XVIII, sondern gab ohne

ablesbare Wasserstoffaufnahme als einzige Verbindung in guter Ausbeute das normale Reduktionsprodukt XVI. Es kann angenommen werden, daß das intermediäre Diazoamid durch das saure Medium vor der Cyclisierung zerstört wird.

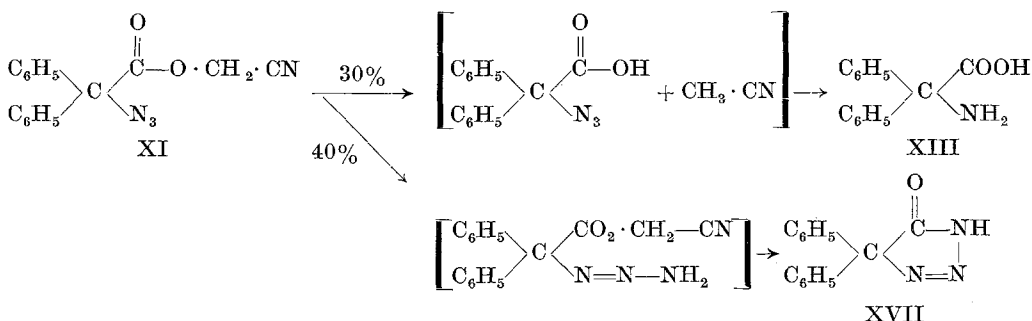
Die Reduktion in alkohol. Lösung nimmt im Prinzip einen ähnlichen Verlauf wie jene des Azidodiphenylacetonitrils. Eine mögliche Formulierung wäre folgende:



Die Ausbeuten an Triazol steigen in erwarteter Weise mit zunehmender Positivierung des C-Atoms der Carboxylgruppe.

Die Reduktion des Esters XI mit dem erwartungsgemäß (vgl. *Schwyzzer*³) am stärksten die Estercarbonylgruppe aktivierenden Cyanmethylrest stellt eine Ausnahme dar. Der Reduktionsverlauf wird hier durch Nebenreaktionen kompliziert.

So tritt teilweise vor der Reduktion der Azidogruppe vermutlich Esterhydrogenolyse des Cyanmethylesters ein, wie aus der Erfassung von freier Aminodiphenyllessigsäure XIII geschlossen werden kann.



Herrn Prof. Dr. *H. Bretschneider* danke ich für die Überlassung des Arbeitsgebietes und für wertvolle Diskussionen bei der Ausführung dieser Arbeit.

Der Firma Hoffmann-La Roche A. G., Wien und Basel, sei auch an dieser Stelle für die gewährte Unterstützung herzlichst gedankt.

Experimenteller Teil

Vers. 1: *Azidodiphenylacetamid (IV)*: 4 g Azidodiphenylacetonitril¹ (III) wurden in methanol. Kalilauge (10 ml 2 n Kalilauge und 40 ml Methanol) gelöst und 2 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen. Der im Vak. herge-

³ *R. Schwyzzer, B. Iselin und M. Feurer, Helv. Chim. Acta* **38**, 69 (1955).

stellte und mit 50 ml Wasser versetzte Eindampfrückstand wurde mit Äther extrahiert. Der Rückstand des getrockneten Ätherextraktes wurde aus Äther-Petroläther kristallisiert. 3,2 g (75% d. Th.) farbloser Nadeln vom Schmp. 118° wurden isoliert. Zur Analyse wurde aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Die Verbindung ist in Alkohol leicht löslich, in Mineralsäuren und Alkalilauge unlöslich.

$C_{14}H_{12}N_4O$ (252,27). Ber. N 22,21. Gef. N 22,21.

Vers. 2: *Azidodiphenylelessigsäure (V)*: 32 g Azidodiphenylacetonitril wurden durch Erwärmen in Äthanol. Kalilauge (40 g Kalilauge, 50 ml Wasser und 180 ml Äthanol) gelöst und 6 Stdn. am Wasserbad rückflußerhitzt. Aus der dunkel gefärbten Reaktionsmischung wurde der Alkohol abgedampft, der wäßrige, stark alkalische Rückstand wurde nach Zugabe von 500 ml Wasser mit Salzsäure unter Rühren gerade neutralisiert. Daraufhin wurde, ohne das Rühren zu unterbrechen, mit gesättigter Sodalösung alkalisiert, etwa 10 g Kohle zugesetzt und heftig durchgerührt. Die filtrierte, nun farblose sodaalkalische Lösung der Azidodiphenylelessigsäure wurde dann mit Salzsäure angesäuert, wobei die Säure zuerst ölig ausfällt, jedoch durch kurzes Anreiben mit dem Glasstab zur Kristallisation gebracht werden kann. Ausb. 28 g (d. s. 81% d. Th.) farblose Nadeln.

Die Säure zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; ab 110° beginnt, unter Gasentwicklung, langsame Zersetzung, welche bei 147—150° schnell und stürmisch verläuft. Das Zersetzungsprodukt ist ein farbloses Öl. Die Azidosäure ist in Wasser wenig, in Alkohol und Äther sehr leicht löslich.

Vers. 3: *Rohes Azidodiphenylelessigsäurechlorid (VI)*: 5 g der Azidodiphenylelessigsäure wurden mit 20 ml Thionylchlorid übergossen; die Reaktionsmischung wurde 2 Stdn. bei Zimmertemp. sich selbst überlassen und anschließend 6 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Der im Vak. hergestellte Eindampfrest wurde zur Trennung von harzigen Nebenprodukten in Petroläther gelöst und filtriert. Der Eindampfrest der Petrolätherlösung wurde für weitere Umsätze verwendet.

Vers. 4: *Azidodiphenylelessigsäureanilid (VII)*: 1 g des rohen Säurechlorides aus Vers. 3 wurde in 2 ml Pyridin gelöst. Zur Reaktionsmischung wurden 0,5 g Anilin gegeben, wobei sich der Kolbeninhalt ziemlich stark erwärmte. Nach dem Abkühlen schied sich das Anilid (0,8 g) (66% d. Th.) in langen Nadeln aus, welche mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wurden. Schmp. 162°. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkristallisiert.

$C_{20}H_{16}N_4O$ (328,36). Ber. N 17,06. Gef. N 16,98.

Vers. 5: *Azidodiphenylelessigsäureäthylester (VIII)*: Zu 2,5 g des rohen Azidodiphenylelessigsäurechlorides in 20 ml Benzol wurden unter Rühren 5 ml absol. Äthanol zugetropft und über Nacht belassen. Die in üblicher Weise isolierten Neutralteile der Reaktion wurden in Alkohol aufgenommen, mit Kohle filtriert und nach Zusatz von etwas Wasser bei —20° der Kristallisation überlassen.

Der Äthylester (2 g, 78% d. Th.) kristallisiert in farblosen Prismen vom Schmp. 46° und ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Zur Analyse wurde aus Äther-Petroläther umkristallisiert.

$C_{16}H_{15}N_3O_2$. (281,30). Ber. N 14,94. Gef. N 15,09.

Vers. 6: *Azidodiphenylelessigsäurephenylester (IX)*: Zu 1 g des rohen Azidodiphenylelessigsäurechlorides in 5 ml Benzol wurden 0,5 g Phenol gegeben.

Die Reaktionsmischung wurde nach 2stdg. Stehen bei Zimmertemp. 1 Stde. unter Feuchtigkeitsausschluß am Rückflußkühler erhitzt. Die Ätherlösung des Eindampfrückstandes wurde mit $n/10$ NaOH gewaschen und der nach Trocknen und Abdampfen des Äthers gewonnene Rückstand aus wenig Methanol bei -20° zur Kristallisation gebracht. 0,9 g (75% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 47° wurden erhalten.

Vers. 7: *Azidodiphenylessigsäuremethylester (X)*: 3 g Azidodiphenylessigsäure wurden in 50 ml Äther gelöst und unter Rühren bei 0° eine verd. äther. Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung zugetropft. Die Reaktion der Azidosäure mit Diazomethan erfolgt äußerst heftig. Der ätherfreie Rückstand des Ansatzes wurde aus Methanol kristallisiert; 2,8 g (93% d. Th.) farblose Prismen vom Schmp. 77° wurden isoliert. Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert.

$C_{15}H_{13}N_3O_2$ (267,28). Ber. N 15,72. Gef. N 15,71.

Aus einem Parallelversuch wurde eine bei 62° schmelzende instabile Modifikation erhalten, welche dieselben Analysenwerte lieferte (N gef. 15,86) und nach 4wöchigem Stehen ebenfalls einen Schmp. von 77° zeigte. Der Versuch konnte nicht reproduziert werden. Die Verbindung ist in Äther leicht, in Alkohol mäßig löslich.

Vers. 8: *Azidodiphenylessigsäurecyanmethylester (XI)*: 5 g Azidodiphenylessigsäure wurden in 50 ml Essigester gelöst, 1,6 g Chloracetonitril und 3,8 g Tri-*n*-butylamin zugefügt und die Reaktionsmischung 4 Stdn. am Wasserbad rückflußerhitzt. Nach Zugabe von Äther wurde nacheinander mit verd. HCl, Wasser und Sodalösung durchgeschüttelt. Der Rückstand der getrockneten Ätherlösung wurde aus Äthanol umkristallisiert. 5,2 g (90% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 80° wurden erhalten. Zur Analyse wurde aus Äthanol umkristallisiert.

$C_{16}H_{12}N_4O_2$ (292,29). Ber. N 19,17. Gef. N 19,24.

Vers. 9: *Azidodiphenylessigsäure-carbäthoxymethylester (XII)*: 15 g Azidodiphenylessigsäure, 10 g Bromessigsäureäthylester und 11 g Tributylamin wurden in 200 ml Essigester durch 3 Stdn. am Wasserbad gekocht. Nach Aufarbeitung analog Vers. 8 wurden durch Kristallisation aus Äthanol 16,5 g (82% d. Th.) des in farblosen Prismen vom Schmp. 74° kristallisierten Carbäthoxymethylesters erhalten. Zur Analyse wurde aus Äthanol umkristallisiert.

$C_{18}H_{17}N_3O_4$ (339,34). Ber. N 12,38. Gef. N 12,34.

Vers. 10: *Aminodiphenylessigsäure (XIII)*: 2 g Azidodiphenylessigsäure wurden in 30 ml Alkohol gelöst und mit Pd/C als Katalysator bei Normalbedingungen hydriert. Die frei werdende Hydrierwärme erwärmt die Reaktionsmischung auf $30-35^{\circ}$. Die Hydrierung ist bereits nach 1 Stde. beendet. Eine Abnahme des Gasvolumens in der geschlossenen Apparatur konnte nicht festgestellt werden. Das in Alkohol äußerst schwer lösliche Reaktionsprodukt wurde mitsamt dem Katalysator abfiltriert und durch Behandlung des Katalysators mit $n/2$ HCl herausgelöst. Die filtrierte Lösung der Aminosäure wurde mit Sodalösung-Eisessig auf pH 6 eingestellt, worauf die Aminodiphenylessigsäure nahezu quantitativ auskristallisierte. Schmp. der Verbindung $244-246^{\circ}$. In der Literatur⁴ angegebener Schmp. $245-246^{\circ}$.

⁴ H. Biltz und K. Seydel, Ann. Chem. **391**, 226 (1912).

Vers. 11: *5,5-Diphenyl-4-hydroxy-1,2,3-triazol (XVII) durch Reduktion der Azidodiphenyllessigsäurederivate IV, VIII, IX, X, XI, XII*: Allgemeine Versuchsanordnung der katalyt. Hydrierung: 0,01 Mol des betreffenden Azidodiphenyllessigsäurederivates wurde in 50 ml Alkohol gelöst (die Verbindungen X, XI, XII wurden wegen ihrer relativen Schwerlöslichkeit in Alkohol als feingemahlene Suspension eingesetzt), zur aushydrirten Pd/C Suspension (0,4 g Pd/C in 20 ml Alkohol) gegeben und der Ansatz unter Normaldruck bei Zimmertemp. bis zum Ende der H₂-Aufnahme geschüttelt. Die Aufnahme des Wasserstoffes erfolgte recht schnell. Bereits nach 1 Stde. war die Hydrierung praktisch beendet. Es wurde insgesamt 3 Stdn. geschüttelt. Die abgelesene Wasserstoffaufnahme wurde jeweils auf Normalbedingungen reduziert. Das Katalysatorfiltrat wurde im Vak. am mäßig erwärmten Wasserbade (30 bis höchstens 40°) bis auf etwa 5 ml eingedampft. Der Eindampfrestand wurde bei ca. 12° mit 20 ml 0,5 n HCl und 20 ml Wasser versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Das zu Beginn ölig ausfallende Triazol kristallisiert nach einigen Min. in Form farbloser Nadeln durch. Nach 10 Min. Stehen bei 0° wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator gewogen.

Das Triazol (XVII) ist eine farblose, äußerst thermolabile Verbindung und ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich. Die Verbindung zeigt keinen Schmp. Ab 60° erfolgt allmählich eine im Mikroskop kaum sichtbare Zersetzung unter Stickstoffentwicklung und Umbildung der Kristalle. Die neue, ebenfalls farblose und ungewein schwerlösliche Verbindung unbekannter Konstitution schmilzt bei 300° unt. Zers. Die bei 60° eintretende Zersetzung von XVII erfolgt unter starker Wärmeabgabe, so daß sie bei Substanzmengen von 20 mg aufwärts explosionsartig verläuft.

Das Triazol ist in Säuren unlöslich, löst sich dagegen allmählich schon in Sodalösung, schnell in Ätzalkalien. Die wäßrig-alkalische Lösung des Triazols läßt sich ohne Zersetzung der Verbindung längere Zeit rückflußerhitzen. Zur Analyse wurde aus 25%igem Alkohol umkristallisiert.

C₁₄H₁₁N₃O (237,25). Ber. N 17,71. Gef. N 17,06.

Das salzsaure wäßrige Filtrat der Triazol-fällung, welches die in bekannter Reaktion entstandenen Basen teilweise nur als Nebenprodukte der Hydrierung enthält, wurde mit Sodalösung alkalisiert. Die ölig ausgefallenen Basen wurden mit Äther extrahiert und der Ätherrückstand aus Petroläther oder mäßig verd. Alkohol kristallisiert.

Bezüglich der Ergebnisse der einzelnen katalyt. Hydrierungen sei auf die Tabelle I verwiesen. Eine gesonderte Beschreibung erfordern die folgenden Hydrierungen.

Der Reduktionsverlauf bei der Hydrierung des Cyanmethylesters war wesentlich komplizierter. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte äußerst schnell. Nach ½ Stde. wurde bereits eine Aufnahme von 360 ml, d. s. über 1½ Mol abgelesen. Daraufhin wurde die Hydrierung abgebrochen. Die Hydrierlösung zeigte starken Amingeruch. Die Katalysatorsuspension war durch ein ausgefallenes Reduktionsprodukt milchigweiß gefärbt. Aus dem Eindampfrückstand des alkohol. Filtrates wurde 1 g Triazol (d. s. 42% d. Th.) gewonnen. Aus der mit HCl extrahierten Katalysatorsuspension wurden durch Fällung mit Sodalösung/Eisessig 0,8 g Aminodiphenyllessigsäure (XIII) (35% d. Th.) Schmp. 244—246° u. Zers. isoliert.

Die Reduktion des Carbäthoxymethylesters verlief unter einer Wasserstoffaufnahme von 200 ml (d. s. 90% d. Th.) und ergab eine Ausbeute von 1,7 g (d. s. 71% d. Th.) an Triazol (XVII).

Der in normaler Reaktion entstandene α -Amino-diphenylelessigsäure-carbäthoxymethylester (XVI) (0,8 g, d. s. 25% d. Th.) vom Schmp. 57° wurde zur Analyse aus Äther-Petroläther umkristallisiert.

$C_{18}H_{19}NO_4$ (313,34). Ber. N 4,47. Gef. N 4,61.

Das mit Benzoylchlorid in Pyridin hergestellte Benzoat von XVI kristallisierte in Nadeln vom Schmp. 135° und wurde zur Analyse aus Alkohol umkristallisiert.

$C_{25}H_{23}NO_5$ (417,44). Ber. N 3,36. Gef. N 3,37.

Der α -Aminodiphenylelessigsäure-carbäthoxymethylester (XVI; Sdp._{0,5}: 130°) konnte trotz Anwendung hoher Temp. nicht zur intramolekularen Lactambildung gezwungen werden und ist unzersetzt destillierbar.

Vers. 12: *Reduktion des Azidodiphenylelessigsäure-carbäthoxymethylesters (XII) in Eisessig*: 0,01 Mol des Azidoesters (3,4 g) wurde in 50 ml Eisessig mit Pd/C als Katalysator bei Atmosphärendruck hydriert. Die Hydrierung verläuft ohne Volumsänderung der Wasserstoffatmosphäre. Nach 3stdg. Schütteln, während welcher Zeit der gebildete Stickstoff durch Evakuieren der Apparatur öfters entfernt wurde, wurde abgebrochen, die Hydriersuspension filtriert und der Rückstand des Eisessigfiltrates in üblicher Weise auf Basen aufgearbeitet. Nach Kristallisation aus verd. Alkohol wurden 2,9 g (d. s. 91% d. Th.) der eben beschriebenen Base (XVI) vom Schmp. 57° isoliert.

Vers. 13: *O-Acetylbenzilsäureamid (XVIII)*: 1 g Triazol (XVII) wurde in 10 ml Eisessig gelöst und die Reaktionsmischung 1 Stde. bei Zimmertemp. stehengelassen. Schon beim Auflösen ist mäßig starke N_2 -Entwicklung zu bemerken, welche nach $\frac{1}{4}$ Stde. allmählich nachläßt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. am Wasserbad erhitzt. Der im Vak. hergestellte Eindampfdruckstand der Eisessiglösung wurde aus 20 ml Alkohol zur Kristallisation gebracht. Schmp. der in Nadeln kristallisierten Verbindung 168°. Ausbeute 0,80 g (70% d. Th.). Zur Analyse wurde aus Alkohol umkristallisiert.

$C_{16}H_{15}NO_3$ (269,29). Ber. N 5,20. Gef. N 5,21.

Vers. 14: *Benzilsäure (XIX) aus Verbindung (XVIII)*: 0,3 g (XVIII) wurde in 2 n wäßriger äthanol. Kalilauge 5 Stdn. am Wasserbad gekocht; das nach dem Abkühlen auskristallisierte Kaliumsalz wurde mittels einer Glasfritte abfiltriert, in Wasser gelöst und durch Zugabe von Salzsäure die Benzilsäure gefällt, welche einmal aus Wasser umkristallisiert wurde. 0,21 g farblose Nadeln vom Schmp. 147°. Eine Mischprobe mit der gleich hoch schmelzenden Benzilsäure zeigte keine Depression.