Über Benzilsäure;

von *J. Herzig* und *Marianne Schleiffer*.

[Mitteilung aus dem I. chem. Laboratorium der Universität Wien.]

(Eingelaufen 6. Oktober 1920.)

Im Anschluß an die diesbezüglichen Versuche bei den Isogalloflavinderivaten, dem 5,6-Dimethoxy- und dem 3,4,5-Trimethoxyphthalid¹⁾, haben wir — als weiteren ähnlichen Fall — auch die Benzilsäure in bezug auf das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat mit und ohne Zinkstaub untersucht.

Die Acetylbenzilsäure wurde von Klinger und Standke²⁾ durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid allein aus der Benzilsäure erhalten. Sie soll, nach ihren Angaben, bei 98° schmelzen und sich beim Erhitzen auf 100—110° unter Bildung von Benzilsäure zersetzen.

Die Darstellung betreffend können wir ihre Angaben bestätigen. Wir können noch hinzufügen, daß die Acetylbenzilsäure auch bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht. Allerdings ist die Anwesenheit des Acetats nicht besonders vorteilhaft, da sich die Lösung ziemlich stark verfärbt; unter Umständen so stark, daß die Bildung sekundärer Verbindungen die Krystallisationsfähigkeit der Acetylbenzilsäure sehr vermindert.

Bei Anwendung von Anhydrid allein erhält man die Acetylbenzilsäure am besten dann, wenn man nach dem Erkalten nur gerade so viel Wasser hinzufügt, daß sich eine klare Lösung in Essigsäure bildet und dann bis zum Eintreten einer ständigen Trübung mit Wasser verdünnt. Die Verbindung fällt ziemlich rein aus und besitzt fast immer schon in diesem Zustande den richtigen Schmelzpunkt (94—96°).

Dieser Schmelzpunkt blieb beim Umkrystallisieren

¹⁾ Diese Annalen **421**, 283 (1920).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1212 (1889).

aus Methylalkohol oder Benzol ziemlich konstant und die geschmolzene Masse war bis 140° vollkommen unverändert flüssig. Zur Erklärung der Beobachtung von Klinger und Standke kann man nur vermuten, daß eine feuchte Substanz zur Anwendung kam oder daß die Substanz sich schon früher durch Gebrauch feuchter Lösungsmittel zersetzt hatte. Auch wir haben beim Umkrystallisieren aus etwas feuchtem Benzol einen langsamen aber stetigen Übergang in Benzilsäure konstatieren können. In diesen Fällen war ein deutliches Schmelzen bei $90\text{--}100^{\circ}$ zu beobachten, aber die Schmelze blieb mehr oder weniger trüb und wurde erst beim Schmelzpunkt der Benzilsäure selbst ($148\text{--}150^{\circ}$) vollkommen klar.

Behandelt man die Benzilsäure mit Anhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub, dann scheidet sich nach dem Eintragen in Wasser ein Produkt aus, welches langsam erstarrt, aber nach einiger Zeit vollkommen krystallinisch wird, so daß es abgesaugt und gewaschen werden kann. Beim Umkrystallisieren der trockenen Masse aus Benzol schied sich als erste Fraktion eine Verbindung aus, welche den konstanten Schmelzpunkt bei $144\text{--}146^{\circ}$ zeigte. Der Mischschmelzpunkt mit Benzilsäure (Schmelzp. 148 bis 150°) zeigte eine starke Depression ($120\text{--}125^{\circ}$).

Die Ausbente an dieser Substanz war gering, weil die benzolische Lauge nicht ganz krystallisieren wollte. Hingegen ließ sich aus dieser Lauge durch Verseifung einwandfrei Benzilsäure gewinnen. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes stellt also wahrscheinlich Acetylbenzilsäure dar.

Die oben beschriebene, bei $144\text{--}146^{\circ}$ schmelzende Substanz enthält, weil nicht verseifbar, keine Acetylgruppe. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung lieferte folgende Daten:

4,314 mg gaben 12,55 CO_2 und 2,27 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$	Gef.
C	79,64	79,34
H	6,19	5,89

Die Zusammensetzung stimmt also auf die Formel einer Diphenylpropionsäure. Der Körper besitzt tatsächlich stark saure Eigenschaften, verdrängt Kohlensäure aus Carbonaten und läßt sich mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure oder mit Diazomethan esterifizieren. Der Methylester wurde aus Petroläther umkrystallisiert, zeigte den konstanten Schmelzpunkt bei $56-59^{\circ}$ und lieferte, im Vakuum getrocknet, bei der Analyse folgende Werte.

4,478 mg gaben 13,075 CO_2 und 2,51 H_2O .

2,788 mg „ 8,09 CO_2 „ 1,58 H_2O .

3,330 mg „ nach Zeisel 3,09 AgJ.

0,236 g „ nach Zeisel 0,2252 AgJ.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$	Gef.	
C	80,00	79,63	79,71
H	6,67	6,27	6,39
OCH_3	12,91	12,26	12,59

Dieser Ester ist mit Alkali verseifbar und liefert glatt und quantitativ die Säure zurück.

Der Schmelzpunkt der β,β -Diphenylpropionsäure, welche für uns einzig und allein in Betracht kommt, ist in der Literatur zwischen 147 und $155^{01)}$ angegeben. Es war leider nicht möglich, uns die Verbindung zum Vergleich zu verschaffen, doch ist trotzdem die Identität unserer Säure mit der β,β -Diphenylpropionsäure ziemlich wahrscheinlich.

Von der β,β -Diphenylpropionsäure ist bis jetzt nur der Äthylester dargestellt worden. Der Schmelzpunkt desselben (63°) liegt ganz in der Nähe des von uns beobachteten Schmelzpunktes des Methylesters ($56-59^{\circ}$). Die Darstellung des ersteren zwecks Nachweises der Identität wurde aus Mangel an Material unterlassen, zu-

¹⁾ Liebermann u. Hartmann, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2124 (1892), Schmelzp. 149° ; Henderson, Journ. chem. soc. 59, 734, Schmelzp. 151° ; Kohler, Zentrbl. 1904, II, 446, Schmelzpunkt 147° ; Bacon, Zentrbl. 1905, I, 610, Schmelzp. 155° ; Eykman, Zentrbl. 1908, II, 1100, Schmelzp. $154-155^{\circ}$.

mal auch hier beim Fehlen des Objektes ein direkter Vergleich ausgeschlossen war.

Das Entstehen der Diphenylpropionsäure aus Benzilsäure ist sehr einfach nach Gleichung I zu erklären. Der Vorgang ist dem allgemeinen Verhalten der α -Keton-säuren (Gleichung II) ziemlich analog.

Der Nachweis der bei der Reaktion abgespaltenen Kohlensäure gelang sehr leicht; aber es war außerdem in der verwendeten Apparatur ein deutlicher Geruch nach Aldehyd zu bemerken. Subjektiv glaubten wir eher Acet- als Formaldehyd annehmen zu dürfen. Dementsprechend kämen für den feineren Mechanismus der Reaktion zunächst zwei Möglichkeiten in Betracht. Bildung von Acetaldehyd durch Reduktion der Essigsäure, Abspaltung von Kohlensäure und Entstehen von Benzhydrol als Zwischenprodukt. Andererseits könnte die primäre Abspaltung von Ameisensäure sekundär Formaldehyd und Kohlensäure und als Zwischenprodukt Benzophenon ergeben. Die Entscheidung zwischen beiden Anschauungen durch die Charakterisierung des gebildeten Aldehyds erwies sich als unnötig, weil weder Benzophenon noch Benzhydrol bei der reduzierenden Acetylierung in der erwarteten Art reagieren. Die Kondensation der Benzilsäure mit dem Essigsäurerest scheint danach der Abspaltung von Kohlensäure voranzugehen.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf *Benzophenon* bleibt dieses vollkommen unverändert.

¹⁾ Homolka, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 987 (1885); 19, 1089 (1886).

Bei derselben Einwirkung entstand, wenn Zinkstaub zugegen war, neben geringen Mengen eines Öls, welches nicht untersucht wurde, eine krystallinische Verbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den konstanten Schmelzpunkt von 169—172° besaß und deren Analyse (bei 100° getr.) folgende Werte lieferte.

0,1983 g gaben 0,6191 CO₂ und 0,1111 H₂O.

0,2000 g „ 0,6218 CO₂ „ 0,1099 H₂O.

	Ber. für C ₂₆ H ₃₂ O ₂	Gef.	
C	85,24	85,15	84,79
H	6,01	6,26	6,15

Es liegt also die Zusammensetzung des Benzpinakons (C₆H₅)₂.C(OH).C(OH).(C₆H₅)₂ vor. Von diesem sind in der Literatur verschiedene Schmelzpunkte angegeben (Linnemann¹⁾ 170—180°, Zincke und Thörner²⁾ 185—186°, Zagumeny³⁾ 168°). Zur größeren Sicherheit ist das Benzpinakon nach den Angaben von Zagumeny dargestellt und der Schmelzpunkt bei 168 bis 170° gefunden worden. Der Mischschmelzpunkt mit dem früher erwähnten Präparat ergab keine Depression, so daß über die Identität kein Zweifel obwalten kann. Bemerkenswert ist dabei die scheinbar schwierige Acetylierung der Hydroxylgruppen des Benzpinakons. Wir werden übrigens noch auf einen ähnlichen Fall bei der Benzilsäure selbst zu sprechen kommen.

Das *Benzhydrol* liefert mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zinkstaub ein und dasselbe Produkt, welches aus Petroläther sehr schön in meßbaren Krystallen zu erhalten ist, den Schmelzpunkt bei 39—41° besitzt und nicht schwer als das schon bekannte Acetylbenzhydrol charakterisiert werden konnte. Der Schmelzpunkt ist bisher mit 41,5° angegeben worden.

Die Verbindung ließ sich glatt mit alkoholischer Lauge unter Rückbildung von Benzhydrol verseifen.

¹⁾ Diese Annalen 133, 26 (1865).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 10, 1473 (1877).

³⁾ Beilstein, 3. Aufl. II, 1105.

Es ist also festzuhalten, daß die bei der oben beschriebenen Einwirkung aus der Benzilsäure zu erwartenden Zwischenprodukte (Benzophenon oder Benzhydrol) an sich in einem ganz anderen Sinne reagieren.

Diese überraschenden Resultate haben uns bewogen, nunmehr auch die Reaktion des Benzilsäureesters in Betracht zu ziehen.

Benzilsäuremethylester vom Schmelzpunkt $67-70^{\circ}$ wurde mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub eine Stunde gekocht. Beim Abfiltrieren und Eingießen in Wasser schied sich ein schön krystallisierter Körper aus, der, aus Methylalkohol umkrystallisiert, den konstanten Schmelzpunkt $122-125^{\circ}$ besaß. Die Menge war ziemlich gering. Die Verbindung, welche aus der Lauge gewonnen werden konnte, hatte einen viel tieferen Schmelzpunkt und ließ sich sehr leicht mittels Petroläther auf den konstanten Schmelzpunkt $68-70^{\circ}$ bringen. Sie erwies sich durch den Mischschmelzpunkt und durch die Verseifung als unveränderter Benzilsäureester.

Es liegt also hier der Fall einer schwierigen Acetylierung der Hydroxylgruppe der Benzilsäure vor und man wird an das oben betonte Verhalten des Benzpinakons erinnert. Mit Rücksicht hierauf ist die Einwirkung auf die Benzilsäure derart variiert worden, daß das Kochen 4 Stunden fortgesetzt wurde. Das Resultat bestand tatsächlich in einer starken Vermehrung des Reaktionsprodukts vom Schmelzpunkt $122-125^{\circ}$, während von dem unveränderten Methylester in den Laugen nahezu nichts gefunden werden konnte.

Nach alldem war es ziemlich klar, daß der Körper vom Schmelzp. $122-125^{\circ}$ als normaler Acetylbenzilsäuremethylester anzusehen ist. Auffallend und unerwartet war nur die durch die Acetylierung hervorgerufene Erhöhung des Schmelzpunktes.

Trotz dieser Anomalie erwies die Methoxylbestimmung die Richtigkeit dieser Annahme.

0,1477 g (bei 100° getr.) gaben nach Zeisel 0,1209 AgJ.

Ber. für $C_{17}H_{14}O_4$	Gef.
OCH_3 10,91	10,80

Der Acetylbenzilsäuremethylester $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} O.CO.CH_3 \\ COO.CH_3 \end{matrix}$

zeichnet sich durch besonders schöne Krystallisation aus. Diesen Umstand kann man benützen, um die, wie schon oben erwähnt, bisweilen schwierig rein zu erhaltende Acetylbenzilsäure durch Behandeln mit Diazomethan besser und leichter zu charakterisieren. Wir haben eine nicht ganz reine, schlecht krystallisierende Acetylbenzilsäure der Einwirkung von Diazomethan unterworfen und das Resultat war ein überraschend gutes, insofern als wir sehr leicht das bei 122—125° glatt schmelzende Methylacetylderivat in größerer Menge erhalten konnten.

(Geschlossen am 26. Januar 1921).