stallisiert es in schönen, schwach gelblich gefärbten Prismen unverändert wieder aus. Mit alkoholischem Silbernitrat entstehen daraus leicht die entsprechenden Alkyloxyverbindungen, worüber später berichtet werden soll.

Durch Anilin entsteht das bereits beschriebene *Diphenylenanilidoessigsäureanilid* vom Schmelzp. 199 bis 200° (s. S. 247).

Gegen kochende Natronlauge ist sowohl das Chlor- wie das Bromanilid leidlich beständig; setzt man, wenn auch nur wenig, Alkohol hinzu, so bildet sich nicht das Anilid der Diphenylenglykolsäure, sondern das *Diphenyl-äthoxylessigsäureanilid*.

V. Über Abkömmlinge der Benzilsäure und Diphenylchloroessigsäure;

von *H. Klinger*.

Auch die im folgenden mitgeteilten Versuche sind zum großen Teile vor langer Zeit angestellt und dann oft wiederholt worden. Ihre Veröffentlichung wurde immer hinausgeschoben, teils aus äußeren Gründen, teils weil sie zugleich mit der über Anhydridbildung bei Benzil- und Diphenylenglykolsäure und Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf diese Säuren erfolgen sollte.

Benzilsäure.

Lange Zeit hindurch haben wir Benzilsäure nach dem von mir angegebenen Verfahren, durch Kochen von Benzoin oder besser Benzil mit Kalilauge in einem kohlenstofffreien Luftstrom, dargestellt. (15 Tle. Benzoin oder Benzil, 25 Tle. Kalihydrat, 250 ccm Wasser.) Die Ausbeuten sind recht gut, z. B. erhielten wir aus 435 g Benzoin 308 g reine, bei 150° schmelzende Benzilsäure, aus 1750 g Benzoin 1310 g benzilsaures Kalium, doch

haben wir bald nach einem schnelleren Verfahren gesucht.

Ein solches besteht darin, Benzil in verdünnt methylalkoholischer Lösung mit Kalihydrat zu erhitzen. Einige im kleinen ausgeführte Versuche gaben Spiecker und mir ausgezeichnete Resultate. So erhielten wir aus 16 g Benzil, das in Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 8 g Kalihydrat in wenig Wasser 2 1/2 Stunden am Rückflußkühler gekocht wurde, 14 g Benzilsäure vom Schmelzp. 147°.

Bevor wir diese Versuche im großen wiederholten, hatte Hr. Dr. Klingemann gefunden, daß sich der Methylalkohol ohne Benachteiligung der Ausbeute durch Äthylalkohol ersetzen läßt — von dem wir störende Nebenwirkungen erwartet hatten.

Wir kochten eine Lösung von 1 Tl. Benzil und 1 Tl. Kalihydrat in 3 Tln. Wasser und 3 Tln. Alkohol eine halbe Stunde und verdünnten dann mit Wasser. Aus dem Filtrate gewannen wir aus 50 Tln. Benzil 42 Tle. Benzilsäure vom Schmelzp. 147°. ¹⁾ Diese Methode deckt sich im wesentlichen mit der, die später H. v. Liebig ganz unabhängig von uns angegeben hat. ²⁾ v. Liebig verwendet 1 Tl. Benzil, 1 Tl. Kalihydrat, 2 Tle. Wasser, 2 Tle. Alkohol und kocht nur 10—12 Minuten. v. Liebig arbeitet auf benzilsaures Kali, was wir ja früher gleichfalls getan haben.

Hier sei erwähnt, daß wir versucht haben, aus Benzil und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung *Methoxylbenzilsäure* zu gewinnen:

doch wurde der größte Teil des Benzils zu Benzaldehyd reduziert.

Die charakteristische Reaktion, die Benzilsäure mit konz. Schwefelsäure gibt, ist von Sulfosäuren veranlaßt,

¹⁾ Vgl. Spiecker, Über einige aus der Benzilsäure und Mandelsäure entstehende Verbindungen. Diss. Rostock 1894, S. 20.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1644 (1908).

die sich in Wasser ohne Farbe lösen; beim Eintrocknen in der Wärme bleibt ein purpurroter Rückstand, der beim Anhauchen verschwindet, beim Verdampfen wieder erscheint. Mit ihrer Untersuchung sind wir noch beschäftigt.

Die rote Lösung in Schwefelsäure gibt, hinreichend verdünnt, zwei Absorptionsstreifen; in einem Spektralapparat, der D bei 25, E bei 27,6, b bei 28,15, F bei 30 zeigte, lagen sie bei 26,2—26,8 (stark) und 28,4—28,5.

Benzilsäurechlorid, *Diphenylchloroessigsäurechlorid* läßt sich überdies unter vermindertem Druck destillieren; bei 206° Badtemperatur und 14 mm Druck geht es bei 180° als farbloses, bald erstarrendes Öl über. Es schmilzt bei 49—50°.

Benzilsäuremethylester,

Diese Verbindung besitzt ein ausgezeichnet großes Krystallisationsvermögen. Nach Messungen von Hrn. Professor Dr. Busz ist sie dimorph.

In den Krystallisationen aus Alkohol finden sich sowohl monosymmetrische wie asymmetrische Individuen, letztere in dem der Untersuchung unterworfenen Material in vorwiegender Anzahl. Die Krystalle des mit Anilin im geschlossenen Rohr vier Stunden auf 140—150° erhitzten Esters waren sämtlich asymmetrisch, ebenso die eines unter vermindertem Druck destillierten.

Monosymmetrische Krystalle ($a:b:c = 1,89478:1:1,4174$;
 $\beta = 76^\circ 25'$).

Asymmetrische Krystalle ($a:b:c = 0,49134:1:1,21710$;
 $\alpha = 74^\circ 41' 39''$, $\beta = 97^\circ 1' 55''$, $\gamma = 84^\circ 57' 44''$).

Der Ester siedet unter einem Drucke von 13 mm (14 mm) bei 187° (190°); Badtemperatur 206° (215°).

Diphenylchloroessigsäureanilid,

Aus den berechneten Mengen Diphenylchloroessigsäurechlorid und Anilin, beide in trockenem Ather gelöst,

ähnlich wie die entsprechende Diphenylenverbindung dargestellt (s. vorige Abhandlung). Aus der vom salzsaurer Anilin¹⁾ abfiltrierten Lösung krystallisieren, wenn sie hinreichend konzentriert ist, auf Zusatz von Petroläther wasserhelle Prismen des *Diphenylchloroessigsäureanilids*.

Es schmilzt bei 88°, ist löslich in Chloroform und Benzol.

0,2975 g lieferten 0,1285 AgCl.

0,2467 g „ 0,6742 CO₂ und 0,1170 H₂O.

0,2165 g „ 0,5939 CO₂ „ 0,1050 H₂O.

	Ber. für C ₃₀ H ₁₈ ONCl	Gef.
C	74,64	74,54 74,76
H	4,99	5,27 5,16
Cl	11,03	10,69

Das Diphenylchloroessigsäureanilid ist reaktionsfähig, indem das Chloratom sehr leicht durch andere Radikale ersetzbar ist. Kocht man es mit Methylalkohol bis zur Lösung, so krystallisiert beim Abkühlen nach einiger Zeit das *Methoxybenzilsäureanilid* (C₆H₅)₂C(OCH₃)CONH(C₆H₅) aus; durch kurzes Aufkochen mit Äthylalkohol erhält man das *Äthoxybenzilsäureanilid*. Ferner läßt sich durch Erhitzen des Chlorids mit wäßrigem kohlensaurem Kalium oder Silbernitrat das *Anilid der Benzilsäure* darstellen. Erhitzt man das Chlorid einige Zeit mit Anilin, so gelangt man zu dem später beschriebenen *Anilid der Diphenylanilidoessigsäure*, welches hinwiederum durch Verseifen mit Salzsäure das *Anilid der Benzilsäure* gibt.

Alle so erhaltenen Verbindungen zeichnen sich durch große Krystallisationsfähigkeit aus und können leicht rein dargestellt werden.

Beim Behandeln mit Schwefelsäure verhalten sich alle sehr ähnlich dem Diphenylchloroessigsäureanilid. Beim Zusatz von Säure färbt sich dieses zuerst dunkelbraun bis schwarz, löst sich jedoch allmählich auf und

¹⁾ Ihm ist Diphenylanilidoessigsäureanilid, z. T. auch Chloranilid beigemengt.

färbt die Lösung orange. Durch Wasser kann man aus dieser Lösung einen weißen, krystallinischen Körper abscheiden, der in Alkohol löslich ist und aus der alkoholischen Lösung in kleinen Nadeln auskrystallisiert. Er schmilzt bei 205—210° unter Zersetzung.

Diphenylanilidoessigsäureanilid,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CONH}(\text{C}_6\text{H}_5).$

Es wurde durch Erwärmen von Diphenylchloroessigsäurechlorid mit 4 Mol. Anilin auf dem Wasserbade dargestellt. Beim Ausziehen der rotbraunen Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure bleibt es zurück; durch öfteres Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man es in weißen Nadeln, die bei 181—182° schmelzen.

0,2300 g gaben 14 ccm Stickgas bei 5° und 767 mm Druck.
 0,3160 g „ 19,5 ccm „ „ 5° „ 768 mm „
 0,1660 g „ 0,5023 CO₂ und 0,1001 H₂O.

	Ber. für C ₂₆ H ₂₂ ON	Gef.
C	82,51	82,47
H	5,83	6,09
N	7,43	7,49 7,62

Das Anilid der Diphenylanilidoessigsäure, die von Klinger und Standke aus ihren Estern dargestellt wurde¹⁾, löst sich leicht in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und in Äther. Bei der Verseifung mit konz. Salzsäure liefert es nicht die Diphenylanilidoessigsäure, sondern, das bei 175° schmelzende Benzilsäureanilid (s. unten und vorstehende Abhandlung).

Diphenylmethoxylessigsäureanilid,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CO} \cdot \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5).$

Wie schon angedeutet, wird es dargestellt, indem man eine methylalkoholische Lösung von Diphenylchlor-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1212 (1889).

essigsäurechlorid kurze Zeit auf dem Wasserbad kocht und sie dann zur Krystallisation stehen läßt.

Die Methoxylverbindung scheidet sich dann in glänzenden farblosen Prismen ab, die bei 149—150° schmelzen. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhielten wir tafelförmige Krystalle. Nach Messungen von Hrn. Professor Dr. Busz sind sie rhombisch ($a:b:c = 0,64344:1:0,48788$).

0,2637 g gaben 0,7710 CO₂ und 0,1495 H₂O.

0,2100 g „ 0,6110 CO₂ „ 0,1200 H₂O.

0,1873 g „ 0,5460 CO₂ „ 0,1050 H₂O.

Ber. für C₂₁H₁₉O₂N

Gef.

C	79,74	79,73	79,35	79,44
H	6,01	6,30	6,33	6,23

Beim Erhitzen mit wäßriger Jodwasserstoffsäure auf 150—160° spaltet sich Jodmethyl ab, das sich durch Überführung in das leicht erkennbare Trimethylsulfjodid (CH₃)₃SJ bequem nachweisen läßt.

Erhitzt man die Methoxylverbindung mit konz. Salzsäure auf dem Drahtnetz am Rückflußkühler, so entweicht Chlormethyl und es bildet sich *Benzilsäureanilid*, (C₆H₅)₂C(OH)CONH(C₆H₅). Schmelzp. 175°.

Diphenyläthoxylessigsäureanilid,

Entsprechend wie die soeben beschriebene Verbindung dargestellt, krystallisiert es in seideglänzenden Nadeln, die bei 130—131° schmelzen. Derselbe Körper krystallisiert aus den Filtraten vom Chlorsilber, wenn Diphenylchlorlessigsäureanilid mit alkoholischem Silbernitrat zersetzt wird.

0,2045 g lieferten 0,5990 CO₂ und 0,1215 H₂O.

0,2075 g „ 0,6090 CO₂ „ 0,1235 H₂O.

Ber. für C₂₂H₂₁O₂N

Gef.

C	79,73	79,85	80,04
H	6,36	6,60	6,60

Im zugeschmolzenen Rohre mit rauchender Salzsäure erhitzt, spaltet das Äthoxylbenzilsäureanilid Chloräthyl ab.

1 g wurde mit 10 ccm rauchender Salzsäure auf 150—160° erhitzt. Nachdem das Rohr erkaltet war, wurde das Äthylchlorid beim Öffnen durch die grüne Flamme nachgewiesen. Der Geruch zeigte geringe Mengen von Carbylamin an. Neben wenig Anilin war ein stickstoffhaltiger Körper entstanden, der aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 221° krystallisierte.

Kocht man das Äthoxylbenzilsäureanilid mit konz. Salzsäure längere Zeit, so gelangt man wieder zu dem Anilid der Benzilsäure (Schmelzp. 175°).

Benzilsäureanilid,
(C₆H₅)₂:C(OH).CO.NH(C₆H₅).

Durch Verseifung des Anilids der Diphenylanilidoessigsäure mit konz. Salzsäure gelangt man, wie schon erwähnt, nicht zur Diphenylanilidoessigsäure, sondern der Hauptmenge nach zum Anilid der Benzilsäure.

5 g Diphenylanilidoessigsäureanilid (Schmelzp. 181 bis 182°) wurden mit 100 ccm konz. Salzsäure 10 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rückstand abfiltriert, mit Wasser sorgfältig gewaschen und getrocknet. Er wog 3,7 g. Die Theorie verlangt 4 g Benzilsäureanilid. Die gelb gefärbte Masse wurde in Alkohol gelöst, die Lösung durch Tierkohle entfärbt. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung setzten sich leistenförmige, mit Rissen durchzogene Krystalle ab.

Dasselbe Anilid entsteht, wenn Diphenylchloroessigsäureanilid mit Sodalösung gekocht wird. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gewinnt man klare, wasserhelle Krystalle, die nach Prof. Dr. Busz monosymmetrisch sind. (a:b:c = 0,97296:1:089641; β = 86° 16' 47''). Sie sind zum Teil Zwillinge nach dem Orthopinakoid.

Benzilsäureanilid schmilzt bei 175°.

I. Aus (C₆H₅)₂C(NHC₆H₅)CONHC₆H₅.

0,3468 g lieferten 14 ccm Stickgas bei 10° u. 742 mm Druck.

0,4015 g „ 17 ccm „ „ 17° „ 763 mm „

0,2217 g „ 0,6455 CO₂ und 0,1455 H₂O.

II. Aus $(C_6H_5)_2 \cdot CCl \cdot CO \cdot NHC_6H_5$.

0,3400 g lieferten 13,5 ccm Stickgas bei 17° u. 763 mm Druck.

0,2008 g „ 0,5846 CO_2 und 0,1030 H_2O .

	Ber. für $C_{20}H_{17}ON$	I	II
C	79,18	79,38	79,38
H	5,62	5,77	5,68
N	4,63	4,86	4,94

Folgende Zusammenstellung gibt die genetischen Beziehungen dieser Verbindungen wieder:

Im Anschluß an vorstehend beschriebene Versuche haben wir auch p-Toluidin und Monomethylanilin auf Diphenylchloroessigsäurechlorid einwirken lassen und dabei folgende Verbindungen erhalten.

Diphenyl-p-toluidoessigsäure-p-toluidid,

Beim Erhitzen von 10 g des Chlorids mit 17 g p-Toluidin anfangs auf dem Wasserbad, später auf 125 bis 130° spaltet sich — wie bei Darstellung des Anilids — Chlorwasserstoff ab. Das neue Toluiditoluidid krystallisiert aus mäßig verdünntem Alkohol in feinen weißen Nadeln, die zentrisch gruppiert sind. Sie schmelzen bei 168°.

0,2690 g lieferten 15,5 ccm Stickgas bei 9° u. 765 mm Druck.

0,4375 g „ 25 ccm „ „ 9° „ 762 mm „

0,3785 g „ 1,1500 CO_2 und 0,2560 H_2O .0,1795 g „ 0,5438 CO_2 „ 0,1072 H_2O .

	Ber. für $C_{28}H_{26}ON_2$	Gef.	
C	82,72	82,85	82,62
H	6,41	6,75	6,63
N	6,91	6,97	6,89

Benzilsäure-p-toluidid,

2 g der soeben beschriebenen Verbindung kochten wir — am Rückflußkühler — mit 100 ccm konz. Salzsäure. Der Rückstand wog, filtriert und getrocknet, 1,4 g (Theorie 1,56). Aus der salzsauren Lösung wurden 0,65 g Toluidin gewonnen (Theorie 0,53). Dabei entstanden geringe Mengen Carbylamin.

Aus wenig verdünntem Alkohol erhält man das Toluidid in Krystallen, die denen des Anilids ähnlich sind, entweder leistenförmig geordnet, oder größere, klare, farblose. Der Schmelzpunkt liegt bei 189—190°. In Benzol löst sich das Toluidid leicht.

0,2553 g lieferten 10 ccm Stickgas bei 14° und 744 mm Druck.
0,2033 g „ 0,5920 CO₂ und 0,1160 H₂O.

	Ber. für $C_{31}H_{26}O_2N$	Gef.
C	79,22	79,41
H	6,30	6,34
N	4,42	4,48

Diphenylmonomethylanilidoessigsäuremonomethylanilid,

Diphenylchloroessigsäurechlorid und Monomethylanilin (1 Mol.: 4 Mol.) wirken bei gelindem Anwärmen lebhaft aufeinander; die rotbraune Masse wurde schließlich noch mehrere Stunden gegen 150° erwärmt. Nachdem salzsaures Salz und freie Base entfernt sind, löst man in Benzol und versetzt die Lösung mit Alkohol; hierbei setzen sich grüngefärbte Krystalle ab, die durch mehrmaliges Lösen und Füllen mit Alkohol, schließlich durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol entfärbt werden;

die kleinen feinen Nadeln, die sich radial oder warzenförmig anordnen, schmelzen bei 212° und lösen sich schwer in Äther und Alkohol, leichter in Benzol und Chloroform.

0,2200 g lieferten 14 ccm Stickgas bei 23° und 755 mm Druck.

0,2335 g „ 0,7080 CO_2 und 0,1400 H_2O .

0,1790 g „ 0,5423 CO_2 „ 0,1052 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$	Gef.	
C	82,73	82,70	82,63
H	6,42	6,66	6,53
N	6,92	7,12	

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf alkoholische Lösungen von Benzilsäure.

Jena¹⁾ erhielt beim Einleiten von Salzsäuregas in alkoholische Lösungen von Benzilsäure den Äthylester der Benzilsäure als gelbliches Öl. Klinger und Standke²⁾ zeigten, daß hierbei — auch bei Verwendung von Methylalkohol — wesentlich Ester der Diphenylchloroessigsäure entstehen. Später behauptet Bickel²⁾ nach dieser Methode doch — allerdings mit Schwierigkeiten — die reinen Ester erhalten zu haben. Er sagt: aus diesem Äther, in dem nicht krystallisierten Zustande, der den Analysen nach nur durch sehr geringe Verunreinigungen bedingt sein könne, habe er mit fünffach Chlorphosphor die Ester der Diphenylchloroessigsäure erhalten. Das ist selbstverständlich, da diese Öle größtenteils aus Diphenylchloroessigestern bestehen. Bickel hat diese Öle mit Hilfe geringer Mengen fester Ester, die aus den Silber- salzen erhalten waren, in den krystallisierten Zustand übergeführt; uns ist dies nie gelungen.

1. Aus der äthylalkoholischen Lösung erhielten wir flüssige Ester, die 8—9 Proz. Chlor enthielten; als wir die mit Salzsäuregas gesättigte Lösung von 20 g Benzilsäure in 100 ccm absolutem Alkohol einige Tage in der

¹⁾ Diese Annalen 155, 88 (1870).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1212 u. 1539 (1889).

Kälte stehen ließen, fiel auf Zusatz von Eiswasser ein gelbliches Öl, das bald krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gewannen wir den von Bickel aus Diphenylchloroessigsäurechlorid und Äthylalkohol oder Benzilsäureäthylester und Phosphorpentachlorid dargestellten *Diphenylchloroessigsäureäthylester* vom Schmelzpunkt 43—44°.

0,3378 g lieferten 0,1760 AgCl.

0,2895 g „ 0,7460 CO₂ und 0,1500 H₂O.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₅ O ₂ Cl	Gef.
C	69,95	70,26
H	5,48	5,76
Cl	12,92	12,88

Nach Hrn. Prof. Dr. C. Busz krystallisiert er asymmetrisch ($a:b:c = 0,60157:1:0,50477$; $\alpha = 95^{\circ}6'41''$; $\beta = 105^{\circ}11'21''$; $\gamma = 132^{\circ}36'30''$).

Bei 185° und 14 mm Druck (Bad 205°) destilliert dieser Ester unzersetzt.

2. Aus methylalkoholischen Lösungen der Benzilsäure ergaben sich Ester, die 10—12 Proz. Chlor enthielten; dem reinen Diphenylchloroessigester entsprechen 13,6 Proz. Diese Öle haben wir auch durch Rektifikation im Vakuum nicht reinigen können.

Die derart erhaltenen unreinen Chlorester lieferten uns, im Anschluß an die Versuche von Klinger und Standke, indem wir sie mit p-Toluidin auf dem Wasserbade erhitzen, die im folgenden beschriebenen Verbindungen.

Diphenyl-p-toluidoessigsäuremethylester,
(C₆H₅)₂C(NH.C₇H₇)COOCH₃.

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert dieser Ester in büschelförmig geordneten, weißen, dünnen Prismen, die bei 134—135° schmelzen.

0,3585 g lieferten 14,5 cem Stickgas bei 19° u. 740 mm Druck.

0,2263 g „ 0,6627 CO₂ und 0,1340 H₂O.

	Ber. für C ₂₁ H ₂₁ NO ₂	Gef.
C	79,73	79,85
H	6,38	6,59
N	4,24	4,52

Diphenyl-p-toluidoesäureäthylester,

Die farblosen, tafelförmigen Krystalle lösen sich leicht in Alkohol und in Chloroform; sie schmelzen bei 137°. Nach Hrn. Prof. Dr. Busz sind sie monosymmetrisch ($a:b:c = 1,4383:1:0,9503$, $\beta = 48^\circ 25' 58''$).

0,1905 g lieferten 0,5575 CO_2 und 0,1200 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$	Gef.
C	80,00	79,81
H	6,68	6,98

Diphenyl-p-toluidoesäure,

Wir erhielten sie durch Verseifen der soeben beschriebenen Ester durch alkoholisches Kali. Krystallisiert haben wir sie nicht erhalten können, da sie sich sehr schnell zersetzt. Sie sintert gegen 142° zusammen und zersetzt sich bei 150°.

Zur Analyse benutzten wir den durch Salzsäure aus der verdünnten Lösung des Natron- oder Kalisalzes erhaltenen, weißen, flockigen Niederschlag; das Material der ersten Analyse stammt vom Methyl ester, das der zweiten vom Äthylester her.

0,1618 g lieferten 0,4718 CO_2 und 0,0930 H_2O .

0,1737 g „ 0,5038 CO_2 „ 0,0980 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_2$	Gef.
C	79,47	79,35 79,19
H	6,01	6,38 6,27

Königsberg i. Pr., März 1912.