

Zink ja im hohen Grade die Eigenschaft, condensirend zu wirken, zukommt. In der That fand Lachowicz \*) bei Anwendung von nascentem Wasserstoff, aus Eisen und Essigsäure entwickelt, auf 1 Theil des plansymmetrischen 5 Theile des axialsymmetrischen Chlorides.

Als ich den Versuch wiederholte, bekam ich zwar nicht dasselbe Resultat, doch immerhin für das plansymmetrische Chlorid niedrigere Zahlen als bei Anwendung von Zinkstaub.

Es wurden erhalten aus 20 g Tolantetrachlorid :

	I.	II.	
1. plansymmetrisches Chlorid	4,40	4,5	} bei 110°
2. axialsymmetrisches „	11,05	10,8	
	15,45	15,3,	

oder auf 1 Theil des ersteren 2,46 Theile des letzteren.

Sonach sind die für das plansymmetrische Tolandichlorid bei Verwendung von Zink zu hoch gefundenen Zahlen nur der Bildung eines in beschränkter Menge auftretenden Zwischenproductes zuzuschreiben, welches bei der weiteren Chlor-entziehung mehr plansymmetrisches Dichlorstilben geben muß als axialsymmetrisches.

Im Uebrigen aber ist die Zunahme der weniger begünstigten Configurationen des Tolantetrachlorides mit steigender Temperatur durch diese Versuche bewiesen.

## 102. Ueber einige Derivate des Diphenylacetaldehyds;

von *Wilhelm G. M. Weise.*

Bei der Untersuchung der sogenannten Toluylenalkohole oder Hydrobenzoïne beobachteten Limpricht und Schwannert\*\*), dafs diese Körper sich beim Kochen mit verdünnter

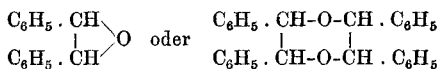
\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1165.

\*\*) Diese Annalen **160**, 186.

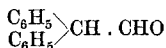
Schwefelsäure in eine harzige Masse verwandeln, aus der sich durch Umkrystallisiren aus Aetherweingeist oder durch Destillation mit Wasserdämpfen zwei isomere Körper von der Formel  $C_{14}H_{12}O$  isoliren lassen, ein fester krystallinischer und ein flüssiger.

Später schenkten Zincke und Breuer gelegentlich ihrer ausgedehnten Arbeiten über die Hydrobenzoïne\*) auch der obigen Reaction nähere Beachtung.

Sie wiesen dabei nach, daß der feste Körper durch bloße Anhydrisirung der Hydrobenzoïne entsteht, also die Constitution :



hat. Für die Entstehung des isomeren flüssigen Bestandtheils nahmen sie dagegen aufser der Wasserabspaltung eine analoge Umlagerung an, wie sie bei der Bildung der Pinakoline stattfindet. In der That war etwas Aehnliches bereits an einigen Glycolen der Fettreihe beobachtet worden. So geht z. B. Aethylenglycol  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln ( $\text{ZnCl}_2$ ) in Crotonaldehyd über, indem dabei offenbar zunächst Acetaldehyd gebildet wird, der sich dann erst zu Crotonaldehyd condensirt. Aus diesen Gründen vermutheten Zincke und Breuer, daß der flüssige Körper der Formel



entspreche, und in der That verbindet sich derselbe, wie alle Aldehyde, mit saurem schwefligsaurem Natrium. — Um die Richtigkeit ihrer Ansicht weiter zu beweisen, suchten die beiden Forscher den flüssigen Körper in Diphenylessigsäure  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$  überzuführen. Eigenthümlicher Weise

\*) Diese Annalen **198**, 115.

zeigte sich jedoch, dafs selbst bei Anwendung von ganz schwach wirkenden Oxydationsmitteln die Oxydation stets bis zur Bildung von Benzophenon fortschritt. Erst bei der Einwirkung von alkoholischem Kali bildete sich Diphenylelessigsäure, aber auch hierbei nur in geringen Mengen; als Hauptproduct entstand Benzhydrol neben Diphenylmethan und verschiedenen anderen Stoffen.

Ist nun auch nach den angeführten Thatsachen kaum daran zu zweifeln, dafs der flüssige, bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Hydrobenzoïn entstehende Körper wirklich Diphenylacetaldehyd sei, so erschien es doch zweckmäfsig, zur Bestätigung dieser Ansicht und zur weiteren Characterisirung des Diphenylacetaldehyds, einige Derivate desselben darzustellen und zu untersuchen.

Für die Darstellung des *Hydrobenzoïns* sind verschiedene Methoden angegeben worden, von denen die Zinin'sche, welche auf der Reduction von Benzaldehyd in alkoholischer Lösung durch Zink und alkoholische Salzsäure beruht\*), die beste Ausbeute versprach. Trotzdem jedoch genau nach Zinin's Vorschriften verfahren wurde, und trotzdem die Methode später in mannigfaltiger Weise modificirt wurde, war die Ausbeute immer nur eine geringe.

Bessere Resultate ergaben sich, als das Hydrobenzoïn nach den Angaben von Zincke und Breuer\*\*) durch Reduction des Benzoïns mittelst Natriumamalgam dargestellt wurde. Die Methode hat ausserdem den Vorzug vor der Zinin'schen, dafs sich hierbei das isomere Isohydrobenzoïn nur spurenweise bildet.

Die Reduction wurde in sechs Cylindern vorgenommen, die mit je 110 g Alkohol von 50 pC. beschickt und während

---

\*) Diese Annalen **123**, 125.

\*\*) Daselbst **198**, 150.

der Reduction in einem gemeinsamen Wasserbade auf einer Temperatur von 50° erhalten wurden. In diese Cylinder wurden je 10 g Benzoin und Natriumamalgam unter häufigem Umschütteln eingetragen. Da das Benzoin in dem Alkohol sich nur wenig löst, und da die ungelösten Theilchen, welche mit dem Natriumamalgam in directe Berührung kommen, leicht in eine harzige Masse übergehen, so durfte das Eintragen von neuer Substanz nur in kleinen Portionen und immer erst dann geschehen, wenn in der Flüssigkeit keine ungelösten Theilchen von Benzoin mehr vorhanden waren. Da ferner die aus dem Amalgam entstehende Natronlauge unter tiefer Braunfärbung der Flüssigkeit die Bildung anderer Stoffe, namentlich von Benzoësäure, begünstigt, andererseits aber auch die Gegenwart von freier Mineralsäure die Entstehung eines schwer löslichen Körpers veranlaßt und hierdurch schädlich wirkt, so wurde die Flüssigkeit möglichst neutral erhalten. Dies konnte ziemlich genau dadurch erreicht werden, daß dieselbe in kurzen Zwischenräumen gerade mit soviel einer Mischung aus gleichen Volumtheilen von concentrirter Salzsäure und Alkohol versetzt wurde, bis sie entfärbt war.

Nachdem alles Benzoin in Lösung gegangen, wurde das Reductionsproduct aus der alkoholischen Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser gefällt. Um aus der so erhaltenen Masse reines Hydrobenzoin zu gewinnen, wurde dieselbe zunächst mit Alkohol in der Kälte geschüttelt, wobei etwa entstandene schwer lösliche Producte zurückblieben. Darauf wurde aus dem Filtrat nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Alkohols die Masse wiederum mit Wasser gefällt und nun mit ganz verdünntem Alkohol in der Siedehitze behandelt. Dabei löste sich ein Theil des Hydrobenzoins, während die Hauptmenge desselben nebst den harzigen Producten zurückblieb. Aus dem Filtrat schied sich das Hydro-

benzoïn beim Erkalten in weissen Blättchen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt  $134^{\circ}$  zeigten.

Das in dem harzigen Rückstande enthaltene Hydrobenzoïn liefs sich nur schwer isoliren. Die Methode, welche zu seiner Abscheidung angewendet wurde, beruht darauf, dafs die harzige Masse sich in reinem Alkohol leichter, in ganz verdünntem Alkohol aber viel schwerer löst als Hydrobenzoïn. Der harzige Rückstand wurde demzufolge in siedendem Alkohol von 98 pC. aufgenommen. Beim Erkalten schied sich dann das Hydrobenzoïn mit wenig harzigen Producten aus, von denen es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol befreit werden konnte. — Die hierbei erhaltenen harzigen Rückstände wurden derselben Behandlung so oft unterworfen, bis sie sich aus reinem Alkohol in einer Form ausschieden, die keine krystallinische Structur mehr erkennen liefs.

Wenn es auch durch diese Operationen gelingt, die Hauptmenge des bei der Reduction entstandenen Hydrobenzoïns in reinem Zustande zu gewinnen, so sind dieselben doch sehr zeitraubend. Es war daher nicht möglich, das Hydrobenzoïn in gröfseren Mengen darzustellen, und infolge dessen konnten die folgenden Versuche nur in kleinem Mafsstabe ausgeführt werden, was die Untersuchung der einzelnen Körper sehr erschwerte.

Wie schon Zincke und Breuer beobachtet hatten, wandelt sich das Hydrobenzoïnanhydrid durch verdünnte Schwefelsäure bei  $200^{\circ}$  ebenfalls in den Aldehyd um. Es wurde deshalb zur Ueberführung des Hydrobenzoïns in Diphenylacetaldehyd ersteres sofort der Einwirkung der Säure bei höherer Temperatur und höherem Druck unterworfen. Je 5 g Hydrobenzoïn wurden mit 30 g Schwefelsäure von 20 pC. im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden hindurch auf einer Temperatur von 200 bis  $210^{\circ}$  erhalten. Unter

diesen Umständen entstand nur Diphenylacetaldehyd, der von geringen Mengen harziger Producte durch Destillation mit Wasserdämpfen getrennt werden konnte. Da indessen diese Reinigungsmethode ziemlich viel Zeit beansprucht, so wurde der Aldehyd ohne Weiteres für die folgenden Versuche verwendet, besonders als sich zeigte, dafs die daraus dargestellten Körper meistens leicht von allen Verunreinigungen befreit werden können.

*Einwirkung von Blausäure auf Diphenylacetaldehyd.*  
— Bekanntlich besitzen Ketone und Aldehyde die Eigenschaft, sich mit Cyanwasserstoff zu den Nitrilen von  $\alpha$ -Oxysäuren zu vereinigen. Um nun den Diphenylacetaldehyd auf sein Verhalten gegen Blausäure zu prüfen, wurden in die ätherische Lösung desselben die Dämpfe von wasserfreier Blausäure bis zur Sättigung eingeleitet. Als nach zweitägigem Stehen der Aether abdestillirt wurde, hinterblieb eine ölige Flüssigkeit, in welcher sich indessen kein Stickstoff nachweisen liefs, die vielmehr aus unverändertem Aldehyd bestand.

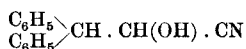
Nachdem sich so gezeigt hatte, dafs fertige Blausäure auf den Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht einwirkt, lag der Gedanke nahe, die Säure in statu nascendi zur Anwendung zu bringen, nach einer Methode, welche von Wislicenus aufgefunden und von seinem Schüler Urech zuerst benutzt wurde\*). Zu diesem Ende wurde in die Lösung des Aldehyds in wenig Aether etwas mehr als die berechnete Menge von möglichst fein gepulvertem, angefeuchtetem Cyankalium eingetragen. Dann wurde die zur vollständigen Zersetzung des Cyankaliums nöthige Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1,15 sehr langsam, unter fortwährendem Umschütteln und Abkühlen der Lösung zugetropft. Nach Beendigung der Reaction wurde der Aether abdestillirt, wobei im Rückstande

---

\*) Diese Annalen **164**, 258.

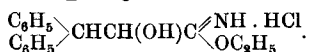
eine je nach dem Grade der Reinheit des angewendeten Aldehyds mehr oder weniger röthlich gefärbte Flüssigkeit hinterblieb. Befreit man dieselbe durch längeres Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure von den letzten Resten anhaftenden Aethers, so bildet sie ein dickes, wenig bewegliches, stickstoffhaltiges Oel, welches, auch wenn es aus ganz reinem Aldehyd gewonnen wurde, selbst nach längerem Stehen im Exsiccator nicht krystallisirt. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether löst es sich dagegen auf, hinterbleibt aber beim Verdunsten der Lösungsflüssigkeiten immer wieder in dem dickflüssigen Zustande.

Da somit keine Garantie für die vollkommene Reinheit der Substanz geboten war, mußte von einer Analyse abgesehen werden; indessen lassen die Bildungsweise und die Zusammensetzung einiger Derivate wohl kaum einen Zweifel darüber aufkommen, daß dem Körper die Constitution



zukommt.

*Salzsaurer  $\beta$ -Diphenylimidomilchsäureäthylester,*



Versucht man das Nitril durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in  $\beta$ -Diphenylmilchsäure  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH(OH)COOH}$  überzuführen, so gelingt dies nur sehr unvollkommen. Nach längerem Erwärmen geht ja allerdings ein Theil der Substanz in Lösung, die Hauptmenge bleibt jedoch als harzige Masse zurück. Außerdem erhält die aus der Lösung durch Ausschütteln mit Aether gewonnene Säure selbst durch mehrfaches Umkrystallisiren keinen constanten Schmelzpunkt.

Aus diesen Gründen erschien es zweckmäfsig, zur Gewinnung der freien  $\beta$ -Diphenylmilchsäure einen Umweg einzuschlagen, der bereits von Beyer zur Darstellung der

Mandelsäure und Nitromandelsäure mit Erfolg benutzt worden war \*) und auf der Bildung des salzsauren Salzes eines Imidesters der darzustellenden Säure beruht.

Zur Gewinnung des letzteren wurde das vermuthliche Nitril in wenig vollkommen getrocknetem Aether gelöst und mit ganz wasserfreiem Alkohol in dem Verhältnisse versetzt, dafs auf 1 Mol. des Nitrils 1 Mol. Alkohol kam. Darauf wurde in die Lösung trockenes Salzsäuregas unter Abkühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit färbte sich roth, blieb aber vollkommen klar, nur wenn nicht ganz wasserfreier Alkohol angewendet wurde, war eine Abscheidung von Chlorammonium zu bemerken. Da die Flüssigkeit infolge ihres Salzsäuregehaltes sehr energisch Wasser aus der Luft anzieht und dieses, wie spätere Versuche zeigten, den Imidoester zersetzt, so wurde das Gefäfs sofort nach Beendigung der Salzsäureeinleitung durch eine in den Hals eingesetzte Chlorcalciumröhre verschlossen. Nach mehreren Stunden schieden sich lange nadelförmige Krystalle aus, die zu rosettenförmigen Gebilden vereinigt waren. Mehrere solcher Rosetten bildeten auf dem Boden des Gefäßes eine feste Kruste. Diese Krystalle sind in Aether vollkommen unlöslich, sie können deshalb leicht rein erhalten werden; wenn man die rothe Mutterlauge abgiefst und den Rückstand so lange mit absolutem Aether schüttelt, bis er vollkommen farblos ist und frischer Aether beim Schütteln damit keine Gelbfärbung mehr annimmt. Aus den ätherischen Flüssigkeiten schied sich nach einiger Zeit meist noch eine geringe Quantität der Substanz aus.

Die ätherischen Filtrate hinterliefsen nach dem Eindampfen eine schmierige, braun gefärbte Masse, welche nicht krystallisirte; beim Kochen derselben mit Alkalien oder Säuren ging in die Flüssigkeit eine Säure über, die sich als  $\beta$ -Diphenylmilchsäure erwies.

---

\*) Journ. f. prakt. Chem. **31**, 382.

Obige Krystalle besitzen, so gereinigt, nach dem Trocknen ein eigenthümliches wolliges Aussehen, besonders wenn ihre Abscheidung aus der ätherischen Flüssigkeit schnell erfolgte und sich deshalb keine größeren Individuen bilden konnten. In Aether sind sie, wie erwähnt, vollkommen unlöslich, in Alkohol lösen sie sich dagegen auf, ebenso in Wasser, werden aber durch letzteres nach kurzer Zeit zersetzt. Der Körper schmilzt bei  $135^{\circ}$  und zerfällt nach völligem Schmelzen sofort unter lebhafter Gasentwicklung. Diese Zersetzung findet offenbar in analoger Weise statt, wie bei dem entsprechenden salzsauren Mandelsäureimidester, nämlich nach der Gleichung:

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \cdot \text{HCl} \\ \diagdown \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}.$$

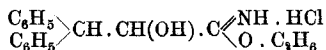
In der That brannte das entwickelte Gas mit der grün gesäumten Flamme des Aethylchlorids.

Die Analyse des Körpers ergab:

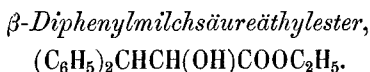
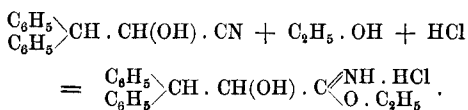
- I. 0,2250 g Substanz gaben 0,5480  $\text{CO}_2$  und 0,1370  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,2130 g " " 0,5215 " " 0,1250 "  
 III. 0,2525 g " " 10,4 chem Stickgas von  $14^{\circ}$  unter einem Druck von 764 mm.  
 IV. 0,4465 g Substanz gaben nach der Methode von Carius 0,2140  $\text{AgCl}$ .

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NCl}$		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
$\text{C}_{17}$	204	66,78	66,42	66,77	—	—
$\text{H}_{20}$	20	6,55	6,76	6,52	—	—
N	14	4,58	—	—	4,87	—
Cl	35,5	11,62	—	—	—	11,86
$\text{O}_2$	32	10,47	—	—	—	—
	305,5	100,00.				

Diese Zahlen stimmen also für die Formel des salzsauren  $\beta$ -Diphenylimidomilchsäureäthylesters:



und der Proceß seiner Bildung hat nach folgender Gleichung stattgefunden:



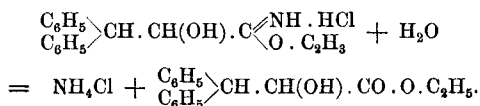
Wie bereits erwähnt, wird der salzsaure Imidoester durch Wasser zersetzt und zwar unter Abscheidung eines festen Körpers. Um letzteren zu gewinnen, wurde der fein gepulverte salzsaure Imidoester im Scheidetrichter mit Wasser heftig geschüttelt und die Flüssigkeit, nachdem alles in Lösung gegangen war, möglichst schnell durch ein Filter gesaugt. Dieselbe war zuerst vollkommen klar, trübte sich jedoch nach ganz kurzer Zeit und im Verlauf von einigen Stunden setzte sich ein feines voluminöses Pulver ab, das aus mikroskopisch kleinen Blättchen bestand. Nach dem Filtriren und Trocknen besaß es den constanten Schmelzpunkt 66°. — Est ist in Wasser fast vollkommen unlöslich, in Alkohol, Aether und Ligroin löst es sich dagegen leicht. Aus der letzten Flüssigkeit erhält man es beim Umkrystallisiren in flachen Nadeln, die zu warzenähnlichen Gruppen verbunden sind.

Für die Analyse wurde die Substanz nicht weiter umkrystallisirt, sondern so verwendet, wie sie sich aus der wässerigen Lösung des Imidesters ausgeschieden hatte. Nach dem Trocknen im Exsiccator gab sie folgende für die Formel des *β*-Diphenylmilchsäureäthylesters stimmende Zahlen :

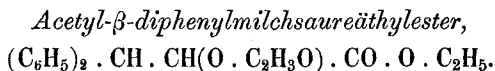
- I. 0,2080 g Substanz gaben 0,5730 CO<sub>2</sub> und 0,1245 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2255 g       "       "       0,6225       "       "       0,1370       "

	Berechnet für		Gefunden	
	<u>C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub></u>		I.	II.
C <sub>17</sub>	204	75,55	75,13	75,29
H <sub>15</sub>	18	6,67	6,65	6,75
O	48	17,78	—	—
	270	100,00.		

Da nun in der Mutterlange, aus der sich die Substanz ausgeschieden hatte, das Vorhandensein von Salmiak nachgewiesen werden konnte, so hat der Proceß bei der Zersetzung des salzsauren Imidesters durch Wasser in folgender Weise stattgefunden :

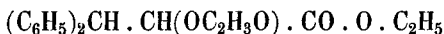


Der sich ausscheidende feste Körper ist mithin der *Aethyl-ester der  $\beta$ -Diphenylmilchsäure*, was später durch die Verseifung desselben bestätigt wurde.



Um das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in dem durch Zersetzung des salzsauren Imidesters erhaltenen Körper nachzuweisen, wurde versucht, in denselben eine Acetylgruppe einzuführen. Die Substanz wurde zu diesem Behufe in überschüssigem Acetylchlorid gelöst, wobei eine geringe Salzsäureentwicklung eintrat. Nachdem diese nachgelassen hatte, wurde der Ueberschuß des Acetylchlorids durch Destillation entfernt und der klebrige Rückstand durch Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk von den letzten anhaftenden Resten des Acetylchlorids befreit. Nach Verlauf von einigen Tagen begannen sich sternförmige Krystallbildungen zu zeigen, die beim Umrühren die ganze Masse in einen Krystallbrei verwandelten. Letzterer wurde von einem die Krystalle durchtränkenden zähen Oele durch Absaugen auf Thonplatten befreit und der pulverige Rückstand, der immer noch gelb gefärbt war und keinen constanten Schmelzpunkt besaß, zwischen mit Ligroin angefeuchteten Papierstücken so oft abgepreßt, bis er vollkommen farblos erschien. — Durch Lösen in Ligroin und langsames Verdunstenlassen der Flüssig-

keit erhält man den Körper in gut ausgebildeten, oft ziemlich grossen Prismen vom Schmelzpunkt 53°. Die Analysenresultate ergaben, dafs hier in der That der *Acetyl-β-diphenylmilchsäureester* von der Formel :



vorliegt.

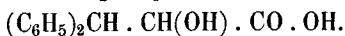
I. 0,1330 g Substanz gaben 0,3553 CO<sub>2</sub> und 0,0802 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1275 g       "       "       0,3403       "       "       0,0720       "

	Berechnet für		Gefunden	
	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$		I.	II.
C <sub>19</sub>	228	73,08	72,86	72,79
H <sub>20</sub>	20	6,41	6,70	6,38
O <sub>4</sub>	64	20,51	—	—
	312	100,00.		

Die Acetylverbindung löst sich leicht in Aether, etwas schwerer in Ligroin; in Wasser ist sie unlöslich, wird aber durch dasselbe zersetzt, wie die saure Reaction beweist, welche letzteres sehr bald annimmt. Auch in Alkohol löst sie sich leicht auf, wird aber beim Kochen damit gleichfalls zersetzt; wenn man daher bei der Darstellung der Acetylverbindung versucht, das überschüssige Acetylchlorid durch Destilliren mit absolutem Alkohol zu entfernen, so erhält man stets den ursprünglichen β-Diphenylmilchsäureester zurück.

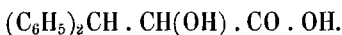
*β-Diphenylmilchsäure,*



Aus ihrem Ester wurde die freie β-Diphenylmilchsäure dadurch gewonnen, dafs die alkoholische Lösung desselben mit überschüssigem alkoholischen Kali so lange digerirt wurde, bis eine Probe der Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser nicht mehr getrübt wurde. Nach dem Neutralisiren wurde dann der Alkohol durch Abdampfen entfernt, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die entstandene organische Säure durch Zusatz von Salzsäure gefällt. Sie schied sich zum

größten Theile aus, der geringe, in der Flüssigkeit gelöst bleibende Theil wurde durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. — Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Säure in feinen Nadeln, welche bei  $159^0$  schmelzen, aber schon bei ungefähr  $150^0$  etwas zu erweichen beginnen. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, in kaltem Wasser nur sehr wenig, viel reichlicher dagegen in heissem, so dafs letzteres besonders zum Umkrystallisiren geeignet ist. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.

Die Analysenresultate stimmen für die Formel :



I. 0,2095 g Substanz gaben 0,5705  $CO_2$  und 0,1100  $H_2O$ .

II. 0,2055 g                      "                      "                      0,5595 "                      "                      0,1070 "

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$C_{15}$	180	74,38	74,27	74,25
$H_{14}$	14	5,79	5,83	5,79
$O_3$	48	19,83	—	—
	242	100,00.		

Von den Salzen der  $\beta$ -Diphenylmilchsäure wurden diejenigen der Alkalien durch Neutralisiren der Säure mit den Alkalicarbonaten dargestellt; sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol und hinterbleiben beim Verdunsten des Lösungsmittels als klebrige Massen, die erst nach sehr langem Stehen im Vacuum strahlig krystallinisch erstarren. — Auch die Salze der alkalischen Erden und des Magnesiums, welche in analoger Weise gewonnen wurden, sind in Wasser leicht löslich, ebenso in verdünntem Weingeist, unlöslich dagegen in reinem Alkohol. Es gelingt jedoch nicht, sie aus den concentrirten wässerigen Lösungen durch Weingeist krystallinisch zu fällen. — Die Salze der Schwermetalle sind in Wasser meist schwer löslich; sie fallen deshalb beim Versetzen der Lösung von  $\beta$ -diphenylmilchsaurem Natrium mit Schwermetalllösungen als Niederschläge heraus. Der Löslichkeitsunterschied in kaltem und

heißem Wasser ist aber nicht bedeutend genug, um die Salze durch Umkrystallisiren reinigen zu können. Von diesen Salzen ist das des Kupfers hellgrün, das Ferrisalz ist ein ganz unlöslicher gelber Niederschlag; das Zinksalz ist dadurch ausgezeichnet, daß es frisch dargestellt sich in viel Wasser löst; die Lösung trübt sich jedoch allmählich, schneller beim Erwärmen, unter Abscheidung eines Niederschlages, der nun von Wasser nicht mehr aufgenommen wird. Offenbar zer setzt sich das zuerst entstandene neutrale Salz in unlösliches basisches Salz.

Analysirt wurden das Silbersalz und das Bleisalz.

Das Silbersalz wurde durch Vermischen der Lösungen von  $\beta$ -diphenylmilchsaurem Natrium und salpetersaurem Silber als ein weißer Niederschlag erhalten, der sich nach dem Auswaschen und Trocknen am Licht etwas bräunte. Die bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz gab für die Formel  $C_6H_5)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot OAg$  stimmende Zahlen :

0,2305 g Substanz gaben 0,4340  $CO_2$ , 0,0820  $H_2O$  und 0,0720 Ag.

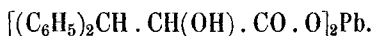
	Berechnet		Gefunden
$C_{15}$	180	51,58	51,35
$H_{13}$	13	3,72	3,95
Ag	108	30,95	31,23
$O_3$	48	13,75	—
	349	100,00.	

Das Bleisalz wurde aus dem Natronsalz durch Fällen mit essigsaurem Blei als ein weißer, sehr voluminöser Niederschlag erhalten, der beim Trocknen im Dampfbade stark zusammensintert und dann eine durchscheinende, glasähnliche Masse bildet.

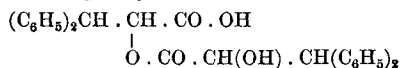
0,14335 g Substanz bei 120 bis 130° bis zu constantem Gewichte getrocknet gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,06223  $PbSO_4$ .

	Berechnet für $C_{30}H_{26}O_6Pb$	Gefunden
Pb	30,04	29,65.

Die Formel des Bleisalzes ist mithin :



*β-Diphenylmilchsäureanhydrid.*



Bekanntlich besitzen die  $\alpha$ -Oxysäuren die Eigenschaft, beim Erhitzen Wasser abzuspalten und zunächst in primäre Esteranhydride, weiterhin in Lactide überzugehen. Es war daher zu erwarten, daß bei der  $\beta$ -Diphenylmilchsäure etwas Aehnliches stattfinden werde. Da dieselbe bei ihrem Schmelzpunkte sich noch nicht zersetzte, so wurde sie im Oelbade einer Temperatur von  $170^\circ$  ausgesetzt; dabei entwickelten sich in der That Wasserdämpfe und es hinterblieb nach fünfständigem Erhitzen eine gelbliche Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer durchsichtigen spröden Masse erstarrte. — In Wasser löst sich dieselbe nicht, wohl aber in Alkohol und Aether; beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt sie als eine klebrige Masse, die die letzten Spuren der Lösungsflüssigkeit erst beim Erwärmen vollständig entläßt und dann wieder glasig erstarrt. In kochender Natronlauge löst sich die Substanz unter Rückbildung des Natronsalzes der  $\beta$ -Diphenylmilchsäure. Viel schwieriger erfolgt die analoge Zersetzung beim Kochen mit Wasser oder Alkohol.

Die Analysenresultate zeigten, daß sich bei der Anhydridbildung aus 2 Moleculen der Säure nur ein Molecul Wasser ausgeschieden, daß sich also das primäre Esteranhydrid gebildet hatte.

I. 0,2260 g Substanz gaben 0,6380  $CO_2$  und 0,1155  $H_2O$ .

II. 0,2355 „ „ „ 0,6695 „ „ 0,1200 „

	Berechnet		Gefunden	
$C_{30}$	360	77,25	76,99	77,53
$H_{26}$	26	5,58	5,68	5,67
$O_6$	80	17,17	—	—
	466	100,00.		

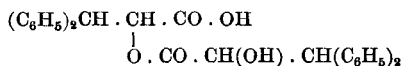
Um die Thatsache, daß die Substanz nicht das secundäre, sondern das primäre Esteranhydrid sei, weiter zu bestätigen, wurde noch der Gewichtsverlust ermittelt, den die Säure bei der Anhydrisirung erleidet :

1,218 g Substanz erfuhren bei 180° eine Gesamt-Gewichtsabnahme von 0,0405 g. Für  $2\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  berechnet müßte der Gewichtsverlust 0,045 g betragen.

Das Resultat der Bestimmung fiel nicht sehr genau aus, weil die Säure während des Erhitzens spurenweise in den Kolbenhals hinauf sublimirte und sich dadurch der Einwirkung der Hitze entzog.

Immerhin lassen die Zahlen erkennen, daß sich nicht das Lactid der  $\beta$ -Diphenylmilchsäure ( $2\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3 - 2\text{H}_2\text{O}$ ) gebildet habe, denn dann müßte der Gewichtsverlust 0,090 g betragen.

Die Constitution des Anhydrids ist demnach nach Analogie mit der entsprechenden Verbindung der Milchsäure die folgende :



#### *Einwirkung von Jodwasserstoff auf $\beta$ -Diphenylmilchsäure.*

Die Leichtigkeit, mit der im Allgemeinen die alkoholische Hydroxylgruppe in Oxyssäuren beim Behandeln dieser Säuren mit Jodwasserstoff durch Wasserstoff ersetzt wird, berechtigte zu der Erwartung, daß die  $\beta$ -Diphenylmilchsäure sich leicht in die noch nicht dargestellte  $\beta$ -Diphenylpropionsäure werde überführen lassen. Eigenthümlicher Weise erwies sich jedoch erstere Säure bei den Reductionsversuchen als sehr beständig. Durch Kochen mit amorphem Phosphor und Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,7 erlitt sie noch gar keine Veränderung, weshalb versucht wurde die Reduction bei höherer Temperatur zu bewirken. Zu diesem Zwecke wurden 1 g Säure mit 2 g rothem Phosphor und 10 g Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden auf 150° er-

hitzt. Der Röhreninhalt wurde dann mit Natriumcarbonat neutralisirt, nicht veränderter Phosphor durch Filtriren entfernt und die organische Säure nach dem Concentriren der Lösung durch Salzsäure ausgefällt. Die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Säure zeigte den Schmelzpunkt der  $\beta$ -Diphenylmilchsäure 159°. Nun war ja immerhin die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs die Schmelzpunkte der  $\beta$ -Diphenylpropionsäure und  $\beta$ -Diphenylmilchsäure zu nahe liegen, um die beiden Säuren durch Bestimmung ihrer Schmelzpunkte mittelst eines gewöhnlichen Thermometers von einander unterscheiden zu können; denn bekanntlich differiren die Schmelzpunkte der Diphenylelessigsäure und Diphenylglycolsäure auch nur um 4°. Es wurde deshalb die Säure noch einer Analyse unterworfen, aber auch diese ergab, dafs sie unveränderte  $\beta$ -Diphenylmilchsäure sei.

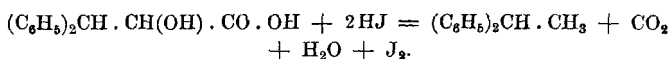
0,1150 g Substanz gaben 0,3130 CO<sub>2</sub> und 0,0610 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C	74,38	74,23
H	5,79	5,89.

Eigenthümlicher Weise wurde bei diesen Reductionsversuchen niemals die ganze Menge der angewendeten Säure zurückerhalten, sondern etwa nur die Hälfte; und trotzdem der Versuch unter möglichster Vermeidung jedes Verlustes wiederholt wurde, konnten keine anderen Resultate erzielt werden. Diese Erscheinung liefs sich nur dadurch erklären, dafs bei der Reduction eine mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz entstand, die dann beim Eindampfen des neutralisirten Reductionsproductes verloren ging. Es wurde daher die Reduction mit gröfseren Mengen Materials noch einmal vorgenommen und diesmal die Erhitzung 8 Stunden hindurch fortgesetzt, um womöglich die gesammte Menge der Säure in die mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz überzuführen. Nach dieser Zeit zeigte sich in den Röhren ein bedeutender

Druck. Der Phosphor war zum Theil verschwunden und auch von der Säure war nichts mehr zu bemerken; dafür hatte sich eine ölige Substanz gebildet. Da der Phosphor das Uebergehen dieser Substanz beim Destilliren mit Wasserdämpfen erschwert, so wurde der Röhreninhalt zunächst mit Aether extrahirt und der beim Verdunsten des letzteren erhaltene Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt. Die ölige Substanz ging dabei leicht über, während eine harzige Masse zurückblieb, aus welcher kein krystallinischer Körper mehr zu gewinnen war. Aus dem Destillat wurde die ölige Flüssigkeit durch Extrahiren mit Aether erhalten.

Das Aussehen, der Geruch u. s. w. dieses Oeles ließen vermuthen, daß es ein Kohlenwasserstoff sei. Das Entstehen eines solchen konnte dadurch erklärt werden, daß bei der Reduction neben der reducirenden Wirkung gleichzeitig eine Abspaltung von Kohlensäure unter Bildung von Diphenyläthan stattfand :



In der That brachten die in den Röhren enthaltenen Gase, als sie in Barytwasser geleitet wurden, einen deutlichen Niederschlag von Carbonat hervor, enthielten also Kohlensäure. Ferner stimmt das flüssige Reductionsproduct mit dem Diphenyläthan darin überein, daß es im reinen Zustande ein stark lichtbrechendes farbloses Oel ist, welches erst in einer Kältemischung erstarrt, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur wieder schmilzt und daß es bei 269 bis 272° ohne Zersetzung siedet (Siedepunkt des Diphenyläthans = 268 bis 271°). Auch die Analysen lassen nicht daran zweifeln, daß das Oel mit dem Diphenyläthan identisch sei. Nachdem die Substanz über Natrium so oft destillirt worden war, bis sie vollkommen farblos erschien, ergaben sich bei der Verbrennung folgende Resultate :

I.	0,1270 g	Substanz	gaben	0,4255	CO <sub>2</sub>	und	0,0883	H <sub>2</sub> O.
II.	0,1223 g	"	"	0,4100	"	"	0,0833	"
III.	0,1195 g	"	"	0,4013	"	"	0,0860	"
	Berechnet			Gefunden				
				I.	II.		III.	
C <sub>14</sub>	168	92,31		91,37	91,43		91,59	
H <sub>14</sub>	14	7,69		7,73	7,57		7,99	
	182	100,00.						

Unter gewissen Umständen hatte die ölige Substanz die Eigenschaft, nachdem sie bei niedriger Temperatur erstarrt war, bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr vollständig in den flüssigen Aggregatzustand überzugehen. Es hatte sich dann also offenbar neben dem Oel eine feste Verbindung gebildet. Wie die Versuche erwiesen, findet die Bildung dieses festen Körpers namentlich dann statt, wenn die Reduction bei höherer Temperatur vorgenommen wird. Bei 150° entsteht noch nichts davon, oder doch so wenig, dafs beim mäßigen Abkühlen des Oels eine kaum bemerkbare Trübung eintritt; nimmt man dagegen die Reduction bei 180° vor, so ist das Oel schon bei gewöhnlicher Temperatur durch den ausgeschiedenen festen Körper trübe und bei 200° wird das Reductionsproduct so reich an letzterem, dafs es beim Destilliren mit Wasserdämpfen oft schon im Kühler erstarrt. Stets aber ist mehr oder weniger von dem flüssigen Körper vorhanden.

Zur Trennung beider wurde das Gemenge, nachdem es wie gewöhnlich durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt worden war, durch Abkühlen in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht und die butterweiche Masse auf ebenfalls stark abgekühlte Thonplatten gestrichen. Nach einiger Zeit bildete die zurückbleibende Substanz eine ganz feste Masse, die nun auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr flüssig wurde. Zur weiteren Reinigung wurde dieselbe über Natrium so oft destillirt, bis sie ohne Schwärzung verdampfte, und dann aus

Ligroin umkrystallisirt. — Auf diese Weise erhält man den Körper in durchsichtigen flachen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 52 bis 53° liegt. Er ist löslich in Alkohol, Aether und Ligroin, unlöslich in Wasser und ohne Zersetzung verdampfbar. Der Siedepunkt konnte mit den geringen Mengen, welche erhalten wurden, nicht genau bestimmt werden; derselbe liegt aber sicher höher als derjenige des Diphenyläthans.

Bei der Analyse gab die Substanz nach einigem Stehen im Exsiccator ganz genau dieselben Resultate, wie das Diphenyläthan; sie ist also mit letzterem isomer.

I. 0,1212 g Substanz gaben 0,4065 CO<sub>2</sub> und 0,0850 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1058 g       "       "       0,3550   "       "       0,0760   "

	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	92,31	91,47	91,51
H	7,69	7,79	7,98.

Diese Analysenresultate, die physikalischen Eigenschaften der Substanz und theoretische Gründe machen es zur Gewissheit, daß der feste, bei der Reduction der  $\beta$ -Diphenylmilchsäure entstehende Körper Dibenzyl C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> sei. Dieses besitzt nämlich den Schmelzpunkt = 52°, den Siedepunkt = 284° und krystallisirt ebenfalls in prismatischer Form. Eine derartige Umlagerung, wie sie hier stattfinden muß, hat ja auch nichts Unwahrscheinliches, da Aehnliches bereits am Diphenylmonochloräthan (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH · CH<sub>2</sub>Cl beobachtet worden ist; dieses geht nämlich beim Kochen mit Kalilauge ganz normal in Diphenyläthylen (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> über, während beim Erhitzen des Diphenylmonochloräthans für sich, also bei höherer Temperatur, neben der Salzsäureabspaltung gleichzeitig eine Umlagerung zu Stilben C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CH=CH · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> stattfindet.

Der flüssige Bestandtheil des Reductionsproductes wurde durch Extrahiren der Thonplatten gewonnen und erwies sich als unverändertes Diphenyläthan.

Bei beiden Kohlenwasserstoffen fielen die Analysenresultate nicht ganz genau aus, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß die Substanzen noch kleine Mengen von Verunreinigungen enthielten, die wegen der geringen Quantitäten nicht vollkommen entfernt werden konnten. Nichtsdestoweniger liegen die Analysenresultate den theoretischen Zahlen so nahe, daß an der Identität der betreffenden Körper mit dem Diphenyläthan, respective Dibenzyl, nicht gezweifelt werden kann.

*Einwirkung von Schwefelsäure auf  $\beta$ -Diphenylmilchsäure.*

Eine für die  $\alpha$ -Oxysäuren charakteristische Reaction ist, wie bekannt, die, daß diese Säuren beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Ameisensäure und den Aldehyd resp. das Keton mit nächst niederem Kohlenstoffgehalt zerfallen. Bei dem Versuche, die  $\beta$ -Diphenylmilchsäure in analoger Weise in Ameisensäure und Diphenylacetaldehyd zu zerlegen, erwies sich diese Säure gegen Schwefelsäure von noch größerer Beständigkeit, als gegen die reducirende Wirkung der Jodwasserstoffsäure. Beim Erhitzen von Diphenylmilchsäure mit 25 procentiger Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr bis auf 180° konnte noch keine Veränderung beobachtet werden; auch beim Erhitzen mit 50 procentiger Schwefelsäure auf 150° blieb die Substanz fast vollkommen unverändert. Erst durch 6 stündige Einwirkung von 50 procentiger Schwefelsäure bei 180° wurde die  $\beta$ -Diphenylmilchsäure in eine harzige Masse verwandelt, während die Schwefelsäure Spuren von schwefliger Säure entwickelte. Aus der harzigen Masse gingen beim Destilliren mit Wasserdämpfen sehr geringe Mengen eines festen, neutralen, in Wasser unlöslichen Körpers über, welcher nach möglichster Reinigung einen Schmelzpunkt = 50 bis 55° besaß und über 300° unzersetzt siedete. Das Vorhandensein

von Diphenylacetaldehyd und Ameisensäure konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Die weitere Untersuchung des mit Wasserdämpfen flüchtigen festen Körpers mußte leider aufgegeben werden, da sich derselbe, wie bereits erwähnt, immer nur in sehr kleinen Mengen bildet, während der Haupttheil der angewendeten Säure verharzt, weshalb der noch vorhandene Vorrath an  $\beta$ -Diphenylmilchsäure nicht hinreichte, um genügend grofse Mengen dieses Körpers darzustellen.

---

Die obigen Untersuchungen bestätigen, wie ersichtlich, vollkommen die Ansicht von Zincke und Breuer, dafs der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Hydrobenzöin entstehende flüssige Körper die Constitution  $(C_6H_5)_2CH \cdot CHO$  habe. Er vereinigt sich nämlich, wie alle Aldehyde, mit Blausäure zu einem Nitril, welches bei der Einwirkung von Alkohol und Salzsäuregas in das salzsaure Salz eines Imidesters übergeht. Dieses Salz besitzt nun ganz ähnliche Eigenschaften, wie der entsprechende, aus dem Benzaldehyd gewonnene Körper; er zeigt ähnliche Krystallbildungen, ist in Aether unlöslich, zersetzt sich beim Schmelzen unter Gasentwicklung und wird durch Wasser zuerst gelöst, dann aber in Chlorammonium und den Ester einer Oxsäure verwandelt. — Das Vorhandensein einer alkoholischen Hydroxylgruppe in diesem Ester, also auch in der daraus durch Verseifen gewonnenen Säure, ergibt sich aus der Existenz einer Acetylverbindung des Esters. Diese Hydroxylgruppe muß sich ferner in  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl befinden, denn die freie Säure liefert beim Erhitzen unter Wasserabspaltung ein Esteranhydrid, eine Eigenschaft, welche mit Sicherheit bisher nur bei den  $\alpha$ -Oxsäuren beobachtet worden ist.

Bei der Reduction der Säure mit Jodwasserstoff entsteht Kohlensäure und Diphenyläthan  $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_3$ . Daraus folgt,

dafs die Säure und daher auch das flüssige Zersetzungsproduct des Hydrobenzoins die Gruppe  $(C_6H_5)_2CH \cdot C \equiv$  enthalten. Dafs bei höherer Temperatur Dibenzyl entsteht, ist kein Beweis dagegen, da ganz ähnliche Umlagerungen bereits bekannt sind.

Nach diesen Erörterungen kann das flüssige Zersetzungsproduct des Hydrobenzoins nur die Formel  $(C_6H_5)_2CH \cdot CHO$  haben.

---

### 103. Neue Synthesen von Dialkylphtaliden;

von *Richard Kothe*.

---

Nach den Beobachtungen von J. Wislicenus\*) entstehen durch Reduction des Phtalsäureanhydrides mit Zink und Eisessig neben Phtalid noch Diphtalyl, Hydrodiphtalyl und Hydrodiphtallactonsäure. Nur das erstere jedoch ist das Product directer Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Phtalsäureanhydrid, während das Diphtalyl seine Entstehung der Reaction zwischen dem Anhydrid und Zinkstaub verdankt. Durch freiwerdenden Wasserstoff wird es dann weiter in Hydrodiphtalyl und die Hydrodiphtallactonsäure verwandelt.

Bei einer Ausdehnung der Untersuchung hatte Herr Professor Wislicenus die Beobachtung gemacht, dafs Phtalsäureanhydrid bei der Behandlung mit Alkyljodüren und Zinkstaub in theilweise flüchtige Verbindungen übergeführt wird, welche wahrscheinlich aus Dialkylphtaliden bestehen. Das nähere Studium dieser Körper und der Bedingungen ihrer Bildung wurde mir übertragen.

1) *Einwirkung von Methyljodür und Zinkstaub auf Phtalsäureanhydrid : Dimethylphtalid.* — Je 100 g feinst

---

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2178.