

Ueber
Dibenzylessigsäure
und eine neue Synthese
der
Homotoluylsäure.

Inaugural-Dissertation
vorgelegt
der hohen philosophischen Facultät
der
UNIVERSITÄT ZÜRICH
von
Lydia Sesemann
aus
WIBORG, FINNLAND.

Zürich,
Druck von Zürcher und Furrer.
1874.

Ueber
Dibenzylelessigsäure

und eine neue Synthese

der

Homotoluylsäure.

Inaugural-Dissertation

vorgelegt

der hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

von

Lydia Sesemann

aus

WIBORG, FINNLAND.

Zürich,

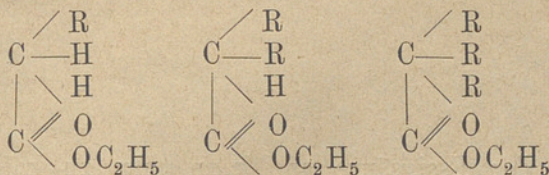
Druck von Zürcher und Furrer.

1874.

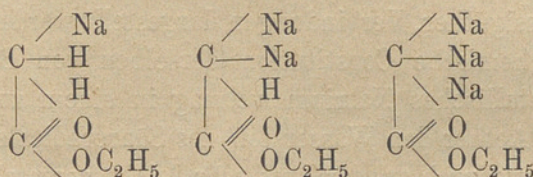
Von der Essigsäure aus kann man zu kohlenstoffreicheren Säuren übergehen, indem durch die aufeinanderfolgende Einwirkung von Natrium und den Halogenäthern der Alcoholradicale auf einen zusammengesetzten Aether, wie den Essigäther, Verbindungen dargestellt worden, welche für die chemische Constitution derselben von Bedeutung sind. Metallisches Natrium vermag in einem zusammengesetzten Aether den Wasserstoff des Säureradicals zu substituiren, wodurch an der Luft sehr leicht zersetzbare Producte entstehen, die ferner ihr Natrium gegen ein Alcoholradical vertauschen und synthetisch Aether neuer Säuren geben können. So erhält man durch Einwirkung der Halogenäther der Aethylreihe auf die Reactionsmaasse des Aethylacetats mit Natrium eine ganze Reihe von interessanten Körpern, von höheren Fettsäuren, welche namentlich Frankland und Duppa zum Gegenstande einer ausgedehnten Untersuchung gewählt haben. Nach Angabe der genannten Forscher ¹⁾ werden zunächst im Radical Methyl des Essigsäureäthers ein Atom Wasserstoff nach dem andern durch Natrium ersetzt. Behandelt man diese Verbindungen mit Methyl-, Aethyl- oder Amyljodür, so tritt das Natrium als Jodnatrium gegen das betreffende Alcoholradical aus.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 1865, CXXXV, 217; 1866, CXXXVIII, 204 und 328 u. 1868, CXLV, 78.

Es resultiren bei dieser Reaction neben anderen complicirteren Verbindungen, von denen weiter unten die Rede sein wird, Aether fetter Säuren von der allgemeinen Formel:



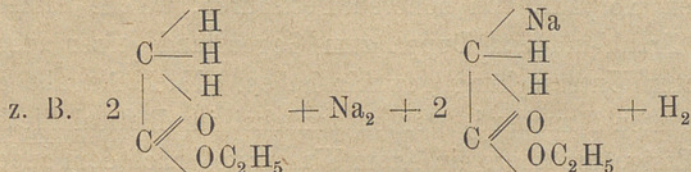
In welchen R irgend ein positives zusammengesetztes organisches Radical bezeichnet. Diese Körper sind aus den entsprechenden Natriumverbindungen



Natr.-Essigsäure- Aether. Dinatr.-Essigsäure- Aether. Trinatr.-Essigsäure- Aether.

erhalten worden.

Es findet also demnach durch die Substitution des Natriums im Essigsäureäther Wasserstoffentwicklung nach folgender Gleichung statt:



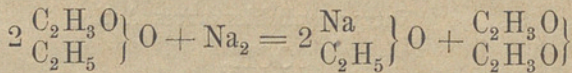
Mit diesen Versuchen von Frankland und Duppa stimmen die Resultate, welche Wanklyn ¹⁾ und vor ihm Löwig und Weidmann ²⁾ über diese Klasse Körper erhalten, nicht über-

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 1869 CXLIX, 43.

²⁾ Poggend. Annal. XLIX, 95.

ein. Wanklyn, der Natrium auf verschiedene zusammengesetzte Aether der fetten und aromatischen Reihe hat einwirken lassen, gibt an, dass bei sämmtlichen Versuchen weder freier Wasserstoff noch Alkohol sich unter den Producten der Einwirkung finden.

Nach den Angaben des Letzteren verlief also die Reaction der genannten Körper, im Widerspruch zu der oben angegebenen Gleichung, nach folgender Weise:

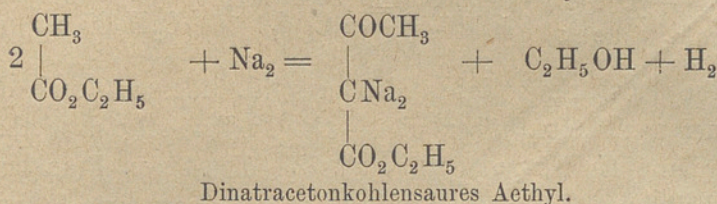
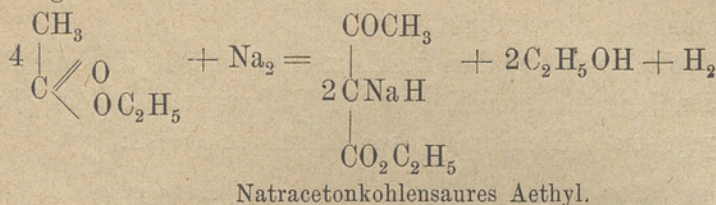


Die Unhaltbarkeit dieser Gleichung ist indessen durch die neueren Arbeiten über die Aether vollständig dargethan worden. Es ist namentlich das Verdienst von Frankland und Duppa eine neue Synthese von Aethern aus Aethylacetat durch ihre schönen und umfangreichen Arbeiten über die Natriumessigäther, festgestellt zu haben. Diese Arbeiten, welche für diese Richtung maassgebend sind, veranlassen mich näher darauf einzugehen.

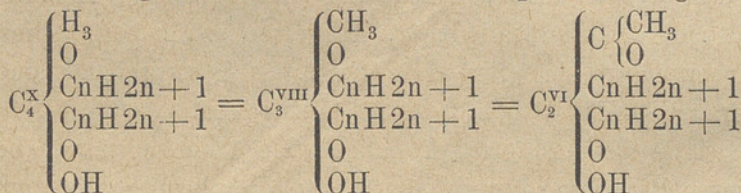
Die beiden Forscher haben, wie schon erwähnt, bei diesen Reactionen zwei Klassen von Körpern erhalten und zwar 1) solche Körper, welche sich von der Verdoppelung eines Molecüls des essigsauren Aethyls ableiten und 2) die vorhin angeführten Körper, welche in Folge der Substitution von einem oder mehr Atomen Wasserstoff in dem Methyl der Essigsäure entstanden sind. Ausserdem enthält jede Klasse zwei verschiedene Producte. Die Körper der ersten Klasse, welche aus Ketonen und Kohlensäure zusammengesetzt sind und durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung sehr leicht in ihre Bestandtheile zerfallen, werden daher als Carboketonsäureäther bezeichnet. Dieselben besitzen einen höheren Siedepunkt als die Körper der letz-

ten Klasse und können daher leicht von einander getrennt werden.

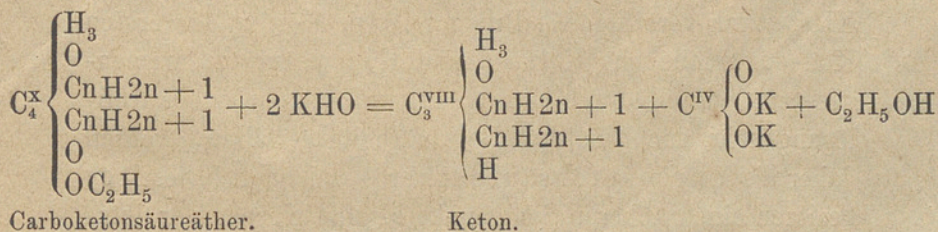
Die Bildung der Natracetonkohlenensäureäther lässt sich in folgender Weise auffassen:



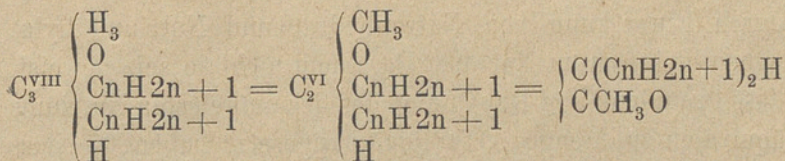
Die allgemeinen Formeln dieser Körper sind folgende:



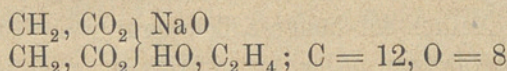
Die Zersetzung der Carboketonsäureäther durch kaustische Alkalien oder Barytwasser in ein Keton und das kohlen-saure Salz der angewandten Base lässt sich bei Anwendung der oben gegebenen allgemeinen Formel folgender Maassen ausdrücken:



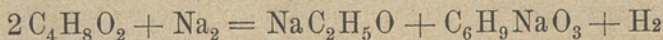
Die beiden Forscher zeigen an, dass diese von ihnen für die Ketone beigelegte Formel der gewöhnlichen für dieselben angenommene analog sei, indem sie auf den Radicaltypus zurückgeführt werden kann:



Geuther¹⁾, welcher ebenfalls Untersuchungen über die Natriumessigäther angestellt hat, stimmt insofern mit Frankland und Duppa überein, dass auch er das natracetonkohlen-saure Aethyl erhalten hat, welches er als Dimethylencarbon-äthylen-Aethernatron bezeichnet hat und ihm die Formel



beilegt. Durch Behandlung der Natriumverbindung mit Aethyljodür hat er das aethylacetonkohlen-saure Aethyl $C_8H_{14}O_3$, von ihm Dimethylencarbonäthylenäther oder äthyl-diacetsaures Aethyl benannt und durch Behandlung mit Methyljodür das methylacetonkohlen-saure Aethyl $C_7H_{12}O_3$, von ihm Dimethylencarbonmethyläther oder äthyl-diacetsaures Methyl benannt, erhalten. Geuthers Arbeiten bestätigen demnach nur zum Theil die Angaben von Frankland und Duppa, indem er behauptet, dass als einziges Product der Reaction das Natriumsalz des Acetonkohlen-säureäthers $C_6H_9NaO_3$ neben Natriumäthylat entstehe:



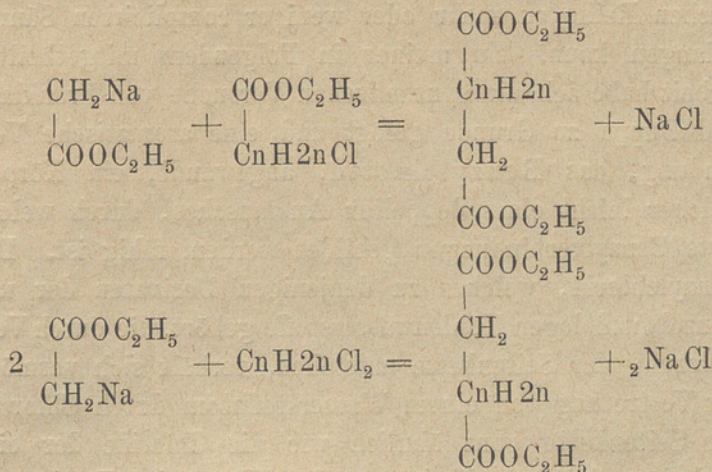
Da Geuther die anderen Producte, welche Frankland

¹⁾ Jahresber. f. Chemie 1863, 323 und 1865, 302.

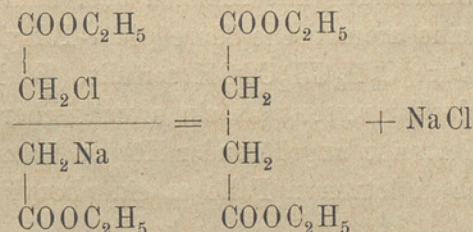
und Duppa bei der Reaction erhalten haben, nicht in Abrede stellt, so sieht er sich, von seiner Theorie ausgehend, veranlasst die Producte einzig und allein als vom Natriacetonekohlen säureäther derivirend zu betrachten und zwar durch Einwirkung von Natronhydrat und Natriumäthylat neben essigsaurem Natron. Dass dem nicht so sei, beweist, dass Frankland und Duppa eine der des aufgelösten Natriums äquivalenten Menge Aethyljodür zugesetzt haben, so dass nach Einwirkung der Alkyljodüre Natriumäthylat sich gar nicht mehr bilden konnte. Es muss wohl auch in Betracht genommen werden, dass Geuther die Einwirkung des Natriums auf Essigäther in etwas anderer Weise einleitete, indem er Natrium bei einer niederen Temperatur in stark überschüssigem Essigäther löste. Frankland und Duppa hingegen liessen den Aether bei höherer Temperatur auf stark überschüssigem Natrium in der Art einwirken, dass die in einem Kühlapparat verdichteten Dämpfe des im Oelbad auf 130° erhitzten Aethers stets wieder auf Natrium zurückflossen, bei welcher Einrichtung sie in Stand gesetzt wurden alle die complicirten Producte, die Geuther gänzlich entgangen waren, zu erhalten.

Die sämmtlichen Arbeiten von Frankland und Duppa beziehen sich nur auf einbasische Säuren, Wislicenus¹⁾ sprach die Möglichkeit aus, dass die Synthese der genannten Chemiker zur Gewinnung einbasischer organischer Säuren auch zur Erhaltung von zweibasischen anzuwenden sei mit dem Unterschiede, dass auf die Natriumderivate des Essigsäureäthers anstatt der Alkylhaloide die Aether der halogenirten einbasischen Säuren oder auch die Alkylendihaloide zur Einwirkung gebracht werden:

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 1869, CXLIX, 216.



Nöldecke ¹⁾ hat die Reaction der ersten Gleichung verwirklicht, indem er Aethylchloracetat mit Natriumessigäther erhitzt, wobei sich der Aethyläther der Bernsteinsäure bildet:

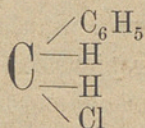


Aus dem Natracetonkohlenensäureäther hat er mit Aethylchloracetat die Acetylopropionsäure erhalten.

Die Synthese der Carboketonsäureäther und der fetten Säuren eröffnet somit einen Weg, auf welchem man in den homologen Reihen sowohl der einwerthigen und mehrwerthigen Alkoholradicale der Fettreihe als auch, wie es sich weiter unten zeigen wird, der Alkoholradicale der aroma-

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 1869, CXLIX, 224.

tischen Reihe zu mehr oder weniger complicirten Säuren gelangen kann. Zu meiner in Folgendem mitgetheilten Arbeit habe ich die synthetischen Versuche von Frankland und Duppa zu Grunde gelegt und eine aromatische Verbindung, das Benzylchlorid, angewandt, ein Körper, welcher leicht eines doppelten Austausches, durch welche stets Benzylverbindungen gebildet werden, fähig ist. Das Benzylchlorid, welches zu denjenigen Derivaten der mit Benzol homologen Kohlenwasserstoffe gehört, die durch Veränderung der Seitenkette entstehen, verhält sich vermöge der Vertretung von einem Wasserstoffatom durch Chlor in der Seitenkette ganz ähnlich wie die Chloride der einbasischen Alkoholradicale aus der Klasse der Fettkörper. Beim Zusammenbringen mit Cyankalium bildet sich das Benzylcyanid $C_6H_5CH_2CN$, welches analog dem Verhalten der Cyanide der einwerthigen Alkoholradicale der Fettkörper bei Behandlung mit Alkalien oder Säuren in Ammoniak und eine aromatische Säure die α -Toluylsäure oder Phenyllessigsäure $C_6H_5CH_2COOH$ zerfällt. Es kann daher das Benzylchlorid einerseits als ein aromatischer andererseits als ein der Fettreihe angehörender Körper betrachtet werden, in welchem letzteren Falle es ein phenylirtes Monochlormethan



bildet.

Die zu meinen Untersuchungen erforderliche Reactions-
masse von Natrium mit Aethylacetat bereitete ich genau
nach der Methode von Frankland und Duppa, welche Masse
ich darauf der Einwirkung von Benzylchlorid unterwarf, in

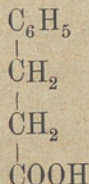
der Hoffnung in analoger Weise wie die genannten Chemiker, Producte mit einem aromatischen Radicale, dem Benzylradical, zu erhalten. Das Resultat fiel für die von Frankland und Duppa angegebenen Körper der zweiten Klasse, welche in Folge der Substitution von einem oder mehr Atomen Wasserstoff entstehen, günstig aus, während die erste Klasse von Körpern, die Acetonkohlen säureäther enthaltend, nicht unter den Reactionsproducten gefunden werden konnten.

Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Mononatriumessigäther war ein Körper nach Zusammensetzung der Homotoluylsäure die Monobenzyllessigsäure zu erhalten. Während die Dinatriumverbindung eine neue Säure die Dibenzyllessigsäure erwarten liess. Inwiefern sich diese Voraussetzung realisirte werden die folgenden Untersuchungen dieser Körper zeigen.

Eine andere Entstehungsweise der Homotoluylsäure ist die von Erlenmeyer ¹⁾ angegebene aus Zimmtsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam. Er nimmt in der Zimmt-

säure die Gruppierung $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ an, dem entsprechend gibt

er für die Homotoluylsäure die Formel



¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXVII, 327.

welche auch für die Bildungsweise der Monobenzylessigsäure spricht, indem sie als Essigsäure aufgefasst wird, worin ein Wasserstoffatom im Methyl durch das Radical Benzyl $C_6H_5CH_2$ vertreten ist. Erlenmeyer bezeichnet die oben genannte Säure auch als Phenylpropionsäure oder auch als Hydrozimmtsäure.

Schmitt¹⁾ hat gefunden, dass dampfförmiges Brom von der Zimmtsäure ohne Bildung von Bromwasserstoff absorbirt wird. Die bromhaltige Säure geht durch Einwirkung von Natriumamalgam leicht in Homotoluylsäure über, welche von ihm als Cumoylsäure bezeichnet wird.

Auch Glaser²⁾ hat die Homotoluylsäure, durch Behandeln von α Monobromzimmtsäure mit Natriumamalgam erhalten.

Darstellung der Reactionsmasse von Natrium und Essigsäureäther.

Das zu meiner Arbeit erforderliche Ausgangsmaterial, das ist, die Reactionsmasse von Natrium und Essigsäureäther, wurde, wie schon erwähnt, nach der Methode von Frankland und Duppa, welche einer ziemlich complicirten Zusammenstellung des dazu erforderlichen Apparates bedurfte, dargestellt. Zu diesem Ende wurde Essigsäureäther längere Zeit mit Chlorcalcium rectificirt und dann in einen Kolben gebracht, welcher mit einer tubulirten Vorlage, die Stücke geschnittenen Natriums enthielt, in Verbindung

¹⁾ Jahresber. 1863, 351.

²⁾ Jahresber. 1866, 369.

gesetzt wurde; der Hals dieser Vorlage mündete in einen Rückflusskühler. Vermöge dieser Einrichtung konnte der im Oelbad erhitzte Essigsäureäther, durch seine Verdichtung in der Vorlage, das Natrium immer wieder mit frischen Mengen befeuchten, wobei die sich bildende und in Lösung befindliche Natriumverbindung in den Kolben zurückfloss; diese Einrichtung gestattete die Einwirkung bis zur äussersten Grenze. Die Temperatur wurde allmählig bis auf 130° gebracht und die Operation so lange fortgesetzt bis kein Essigsäureäther mehr destillirte. Die im Kolben enthaltene dunkelgefärbte Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einer gelben dichten Masse, welche darauf der weiteren Einwirkung von Benzylchlorid unterworfen wurde.

Einwirkung von Benzylchlorid auf die Natrium- essigäther.

Die Reactionsmasse von Natrium und Essigsäureäther wurde am Rückflusskühler mit Benzylchlorid erhitzt und während mehrerer Stunden bei circa 200° im Oelbad erhalten. Das so erhaltene Product wurde nach dem Abkühlen mit einer beträchtlichen Menge Wasser versetzt, wobei sich ein rothbraunes Oel ausschied, welches von dem wässerigen Theile getrennt, mittelst Chlorcalcium getrocknet und dann der fractionirten Destillation, welche zwei, von einander wohl zu unterscheidende Producte lieferte, unterworfen wurde.

Bei den ersten Auffängen ging zunächst noch intactes Benzylchlorid über, von $200 - 300^{\circ}$ destillirte ein lichtgelbes bewegliches Liquidum, oberhalb 300° folgte ein

dunkelgefärbtes zähflüssiges Oel von angenehmem Geruch. Das hochsiedende Product bildete den bei weitem grössten Antheil.

Der Untersuchung unterworfen bilden die niedersiedenden Antheile ein Product, welches aus Mononatriumessigäther in Folge der Substitution von einem Atom Natrium durch das Radical Benzyl entstanden ist. Die hochsiedenden Antheile hingegen sind das Product, hervorgegangen aus Dinatriumessigäther in Folge der Substitution von zwei Atomen Natrium durch Benzyl.

I.

Untersuchung der niedersiedenden Fraction.

Monobenzylelessigsäure.

Dieses vom mittleren Destillate erhaltene Product wurde durch wiederholtes Fractioniren auf den Siedepunkt von 245—250° gebracht. Der betreffende Aether ist eine helle fruchtähnlich riechende Flüssigkeit, welche mit alkoholischer Kalilösung behandelt, eine aus der wässerigen Lösung der Reactionsmasse durch Salzsäure ausscheidbare ölige Säure gibt. Dieselbe wurde mit Aether ausgezogen, letzterer verdunsten gelassen und der Rückstand destillirt. Die Säure siedete bei circa 280°, bildete ein hellgelbes Oel, welches jedoch nach und nach unter Bildung von langen central gruppirten Nadeln erstarrte, die bei 47° schmolzen. Die Säure ist löslich in siedendem Wasser, aus welchen sie sich beim Abkühlen in öligen Tropfen ausscheidet; ferner in Alkohol und Aether.

Die vorhin ausgesprochene Vermuthung, dass durch diese Reaction ein Körper entstehen könne, welcher dieselbe Zusammensetzung mit der Homotoluylsäure habe,

wurde bestätigt durch die aus der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen, welche zur Formel $C_9H_{10}O_2$ stimmende Werthe gaben und denen von der Homotoluylsäure oder Phenylpropionsäure geforderten entsprachen.

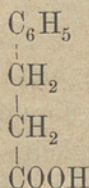
0,1793 Gramm Substanz gaben:

$$0,4761 (CO_2) = 0,129 (C)$$

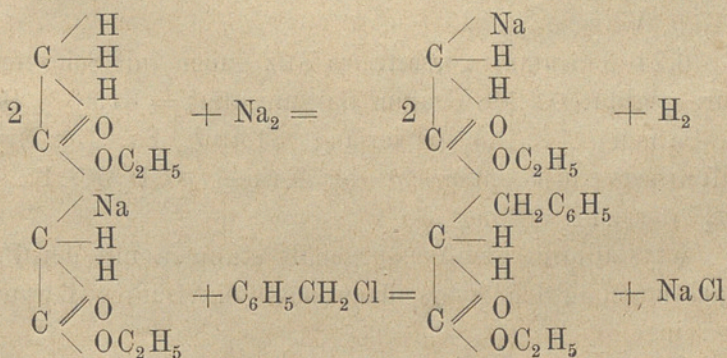
$$0,115 (H_2O) = 0,0127 (H)$$

	Berechnet:		Gefunden:
C_9	108	72,00	71,94
H_{10}	10	6,66	7,08
O_2	32	21,34	—
$C_9H_{10}O_2$	150	100,00	

Hiernach lag Monobenzyllessigsäure



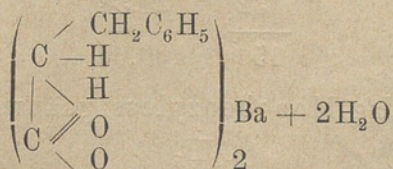
vor. Die Bildung dieser Säure resp. ihres Aethyläthers aus Essigsäureäther erklärt sich aus folgenden beiden Gleichungen:



Für die Identität der Monobenzylessigsäure mit der Homotoluylsäure sprechen ferner die Uebereinstimmung des Siedepunktes (280°) und des Schmelzpunktes (47°), sowie auch die Art und Weise der Krystallisation, dem klinorhombischen System angehörend.

Es ist hierbei zu bemerken, dass die durch Verseifung der niedrigen Fraktion erhaltene Säure eine durchweg einheitliche Masse bildete, folglich ausser der Monobenzylessigsäure kein anderer etwa kohlenstoffreicherer Körper vorhanden war.

Monobenzylessigsäures Baryum.



Die wässrige Lösung der Monobenzylessigsäure ist längere Zeit mit kohlen-saurem Baryum digerirt worden. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit, welche durch Eindampfen concentrirt wurde, schieden sich nachher feine, mit der Loupe sichtbare Nadeln aus. Das Salz enthält zwei Molecüle Krystallwasser.

Analyse: 0,2208 Gramm Substanz verloren bei 120° 7,47 % Wasser.

0,2408 Gramm wasserfreies Salz gaben mit Schwefelsäure geglüht 0,1288 Gramm Baryumsulfat = 31,43 % Ba. Die Formel $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ba}$ verlangt 31,49 % Ba. Der Krystallwasserverlust entspricht der Formel $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, welche verlangt 7,64 %.

Krystallform und Wassergehalt stimmen mit den Beobachtungen Erlenmeyers über homotoluylsaures Baryum überein.

II.

Untersuchung der hochsiedenden Fraction.

Dibenzylelessigsäure.

Dieser Theil des durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Dinatriumessigäther erhaltenen Productes, welcher über 300° übergeht und ein zähflüssiges, goldgelbes Oel von sehr angenehmem Geruch bildet, wurde in üblicher Weise verseift. Die in Wasser gelöste breiige Masse wurde mit Salzsäure übersättigt, hierbei entstand ein beträchtlicher weisser voluminöser Niederschlag, der jedoch allmählig zusammenbackte und dabei gelblich und harzig wurde. Zum Zwecke der Reinigung wurde diese Substanz in einem Strome von Kohlendioxid destillirt und dann wiederholt aus Ligroïn umkrystallisirt. Man erhielt derart schöne farblose prismatische Krystalle, dem quadratischen System angehörig, welche sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Weingeist und Aether lösten und constant bei 85° schmolzen.

Die Elementaranalyse gab folgende Werthe:

I. 0,269 Gramm Substanz gaben:

$$0,790 (\text{CO}_2) = 0,215 (\text{C})$$

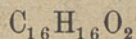
$$0,152 (\text{H}_2\text{O}) = 0,0168 (\text{H})$$

II. 0,190 Gramm Substanz gaben:

$$0,558 (\text{CO}_2) = 0,152 (\text{C})$$

$$0,1128 (\text{H}_2\text{O}) = 0,01253 (\text{H})$$

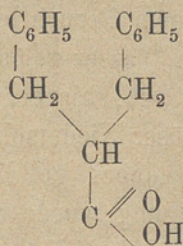
Aus welchen Zahlen folgende empirische Formel



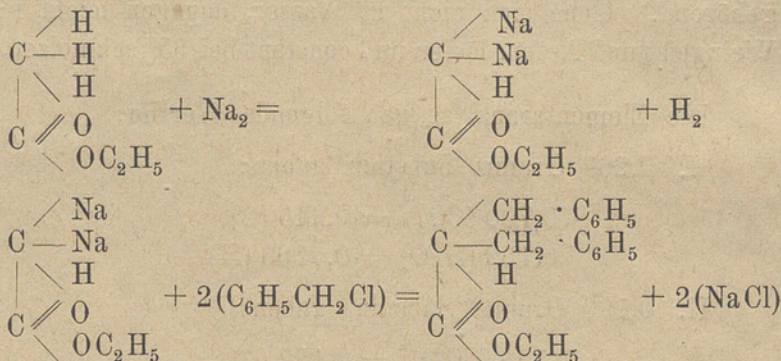
abzuleiten ist.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{16}	192	80,00	79,92	79,99
H_{16}	16	6,66	6,24	6,59
O_2	32	13,34	—	—
<hr/> $C_{16}H_{16}O_2$	<hr/> 240	<hr/> 100,00		

Der Körper ist demnach als Dibenzylessigsäure



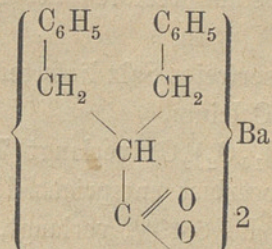
zu bezeichnen. Die Bildung ihres Aethyläthers aus Essigsäureäther erfolgt nach den Gleichungen:



Bei der Untersuchung auf Producte, die sich von der Verdoppelung eines Molecüls des Essigsäureäthers ableiten, also in diesem Falle die Benzylacetonkohlsäureäther, waren letztere nicht nachzuweisen, indem das nach der Verseifung mit Salzsäure ausgeschiedene Product eine

durchaus homogene Masse, und zwar die vorhin genannte Säure bildete.

Dibenzylessigsäures Baryumsalz.



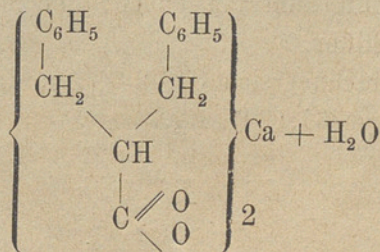
Die ammoniakalische Lösung der Dibenzylessigsäure ist in der Siedhitze mit Chlorbaryum als eine weisse dichte Masse ausgefällt worden. Dieselbe ist unlöslich in kaltem, schwer löslich im heissen Wasser. In der Siedhitze gelöst, scheidet sich das Salz aus der sehr concentrirten wässerigen Lösung in Form von kleinen feinen Nadeln aus. Es ist wasserfrei.

Analyse I. 0,3929 Gramm Substanz gaben mit Schwefelsäure geglüht 0,1459 Gramm Baryumsulfat = 21,83% Ba.

II. 0,234 Gramm Substanz gaben mit Schwefelsäure geglüht 0,09 Gramm Baryumsulfat = 22,60% Baryum.

Das Salz $(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2)_2\text{Ba}$ verlangt 22,27% Baryum.

Dibenzylessigsäures Calciumsalz.



Die mit Chlorcalcium ausgefällte ammoniakalische Lösung der Säure gab ein sehr schwerlösliches Salz, welches durch sorgfältiges Auswaschen rein erhalten wurde.

Das Salz enthält ein Molecul Krystallwasser.

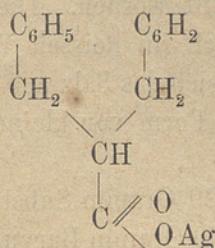
0,344 Gramm Substanz verloren bei 120° getrocknet 6,39 % Wasser.

0,265 Gramm wasserfreies Salz lieferten mit Schwefelsäure geglüht 7,65 % Calcium.

Die Formel $(C_{16}H_{15}O_2)_2Ca$ verlangt 7,72 % Ca.

Der Krystallwasserverlust entspricht der Formel $(C_{16}H_{15}O_2)_2Ca + H_2O$ welche 6,49 % verlangt.

Dibenzyllessigsäures Silber Salz.



Die ammoniakalische Lösung der Säure wurde über Schwefelsäure bis zum vollständigen Verschwinden des Ammoniakgeruches stehen gelassen und darauf mit Silbernitrat ausgefällt. Es bildete sich ein flockiges, absolut unlösliches Salz.

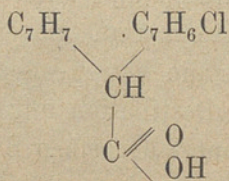
0,117 Gramm Substanz gaben, bei 90° getrocknet, 0,037 Gramm Silber.

Hieraus berechnet sich 31,62 % Ag, die Formel $C_{16}H_{15}O_2Ag$ verlangt 31,12 % Ag.

Einwirkung von Phosphorpentachlorür auf Dibenzylessigsäure.

Die Dibenzylessigsäure wurde in einer aufwärts gerichteten Retorte mit Phosphorpentachlorür zusammengebracht, welches sofort sehr heftig darauf reagierte; es bildete sich eine dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit. Nach beendigter Einwirkung wurde die Reaktionsmasse der fractionirten Destillation unterworfen. Es ging zunächst ein Theil unter 100°, von 80° an, über; die Hauptmasse destillirte oberhalb 300°, und bestand aus einem gelben dickflüssigen Oel. Die unter 100° übergegangene Fraction bestand aus Phosphortrichlorür. Zur Nachweisung desselben wurde die zu untersuchende Flüssigkeit mit Wasser versetzt, welches eine stürmische Entwicklung von Salzsäure bewirkte. Die klare Flüssigkeit gab alle Reactionen der phosphorigen Säure, welche, bis zur Syrupconsistenz eingedämpft und in Wasser gelöst, aus einer Lösung von Silbernitrat das Silber als Metallspiegel an den Glaswandungen ausschied.

Aus diesem Vorgange war zu schliessen, dass nicht, wie zu erwarten war, ein Wasserstoffatom ^{die} der Hydroxylgruppe gegen ein Atom Chlor ausgetreten war, sondern dass aller Wahrscheinlichkeit nach eine Substitution durch Chlor im Radical Benzyl, z. B. die Bildung von:



oder höheren Chlorungsproducten stattgefunden hatte, wofür ferner das Ergebniss des Versuches, die Chlorverbindung mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohre zu erhitzen,

sprach, indem dabei keine Zersetzung stattfand. Die Verbindung wäre also demnach als ein Substitutionsproduct zu betrachten. Leider reichte das Material nicht hin um diese Annahme durch weitere Versuche zu bestätigen.

Eine zehnprocentige wässrige Lösung des Ammoniaksalzes der Dibenzylessigsäure gab mit folgenden Salzen charakteristische Niederschläge:

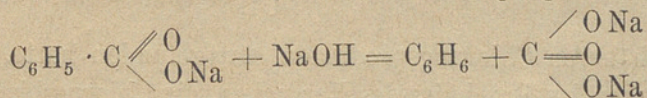
	In der Kälte	Beim Erhitzen	
Mit	$F_2 Cl_6$	Lichtgelb	ockergelb
	$Co(NO_3)_2$	hellröthlich-violett	dunkelviolett
	$Mn Cl_2$	Weiss	bräunlichgelb
	$NiSO_4$	Weiss	apfelgrün, beim Erkalten Ausscheidung feiner Nadeln.
	$Cu(NO_3)_2$	Hellblau	dunkelgrün

Das Dibenzylessigsäure Ammoniak zersetzt sich beim längeren Stehen wieder unter Bildung von ursprünglicher Säure.

Einwirkung von Natronkalk auf Dibenzylessigsäure.

Dibenzylmethan.

Bekanntlich setzen sich die Salze der einbasischen Säuren mit Alkalihydraten um, unter Bildung von Carbonaten und Kohlenwasserstoffen, die ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten, als die betreffenden Säuren. So liefert Natriumacetat bei der Destillation mit Natronkalk Methan und Natriumbenzoat unter denselben Bedingungen Benzol.



Es war desshalb von Interesse, das Verhalten der Di-

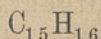
benzyllessigsäure zu Natronkalk zu studiren; es liess sich hierbei die Bildung von Dibenzylmethan erwarten.

Zu diesem Zwecke wurde das Baryumsalz der Säure mit fein pulverisirtem Natronkalk innig gemengt, der trockenen Destillation unterworfen und zwar in kleinen Parteeen, damit die Zersetzung vollständig vor sich ginge. Es destillirte ein farbiges Oel von eigenthümlich aromatischem Geruch über, dasselbe wurde fractionirt. Die ersten Antheile gingen unter 100° , von 40° an, über, weiter zeigte das Thermometer keinen constanten Siedepunkt, indem es rasch bis über 300° stieg.

Die niedersiedende Fraction der Reactionsmasse von Natronkalk auf das betreffende Baryumsalz enthielt zweifellos Benzol, welches an seinem Geruch zu erkennen war. Das Destillat wurde zur Prüfung auf dasselbe mit rauchender Salpetersäure nitriert, es entstand hierbei der charakteristische Geruch von Nitrobenzol, welches mit Wasser ausgefällt und destillirt den richtigen Siedepunkt von Nitrobenzol zeigte. Zur zweifellosen Feststellung wurde das Nitroproduct durch Zinn und Salzsäure reducirt, darauf mit Natronlauge versetzt und über Wasserdämpfe destillirt. Es ging ein farbloses Oel über, welches nach Siedepunkt (182°), Geruch und allen Reactionen sich als Anilin erwies. Das Benzol verdankt seine Entstehung offenbar einer tief eingehenden Wirkung. Ueberdiess schien die niedersiedende Fraction nach dem Geruch acetonhaltig zu sein, das Aceton konnte aber unter Anwendung von saurem schwefligsaurem Natron nicht isolirt werden.

Das oberhalb 300° übergehende Destillat war ein lichtgelbes Oel von aromatischem Geruch. Versuche dasselbe zum Erstarren zu bringen misslangen, indem das Oel noch bei -10° sich flüssig erhielt.

Die Elementaranalyse führte zur Formel



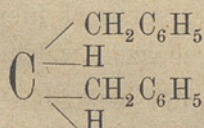
0,1954 Gramm Substanz gaben:

$$0,657 (\text{CO}_2) = 0,179 (\text{C})$$

$$0,150 (\text{H}_2\text{O}) = 0,0166 (\text{H})$$

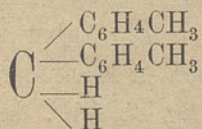
	Berechnet:		Gefunden:
C_{15}	180	91,83	91,60
H_{16}	16	8,17	8,49
<hr/> $\text{C}_{15}\text{H}_{16}$	<hr/> 196	<hr/> 100,00	

Dieser Kohlenwasserstoff kann als ein Methan aufgefasst werden, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch das Radical Benzyl $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ vertreten sind. In diesem Falle hätten wir das Dibenzylmethan



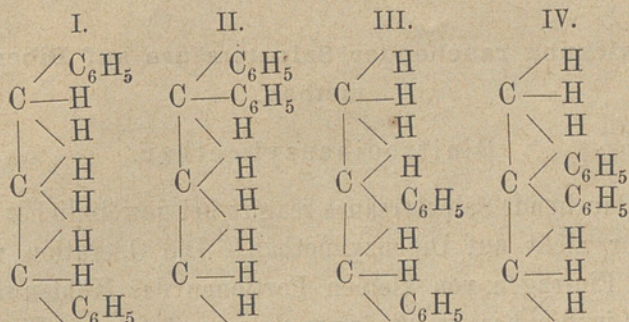
wo das Radical C_7H_7 mit der alkoholischen Seite CH_2 an den Kohlenstoff gebunden ist.

Ein mit ihm isomerer Kohlenwasserstoff wäre das Ditoluylmethan

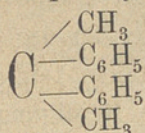


in welchem das Radical C_7H_7 mit der aromatischen Seite an den Kohlenstoff gebunden ist.

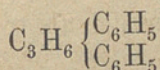
Andererseits kann der Kohlenwasserstoff als ein Propan betrachtet werden, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch das Radical Phenyl C_6H_5 vertreten sind. Der Theorie nach lässt dieses Diphenylpropan vier Isomerien zu:



Die letzte (IV.) Formel kann auch als ein Methan gelten, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch das Radical Methyl CH_3 und die beiden anderen Atome durch das Radical Phenyl C_6H_5 vertreten sind. Als solches betrachtet hätten wir das Diphenyldimethylmethan

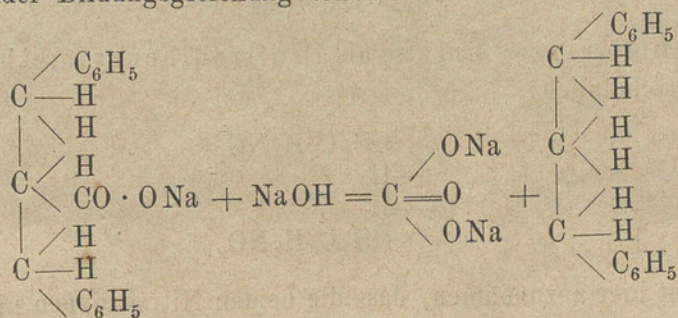


Schliesslich kann der Kohlenwasserstoff noch als Propylendiphenylür



aufgefasst werden.

Die Entstehung des Kohlenwasserstoffs aus Dibenzyl-essigsäure spricht zu Gunsten der Formel I, wie aus folgender Bildungsgleichung erhellt:



Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Dibenzylmethan.

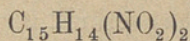
Dinitrodibenzylmethan.

Rauchende Salpetersäure reagirt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Dibenzylmethan. Die Operation wurde durch Eintragen von kleinen Portionen des Kohlenwasserstoffes in die bereits erwärmte Salpetersäure und Digeriren bis zur vollständigen Lösung, welche unter lebhafter Entwicklung von rothen Dämpfen erfolgte, vorgenommen. Die Lösung gab beim Erkalten gelbe voluminöse Flocken, die mit Wasser gewaschen und in Ligroïn gelöst wurden, aus welchem sich beim Erkalten eine lichtgelbe teigige Masse ausschied, die sich später an der Luft dunkler färbte und selbst nach längerem Stehen teigig und zäh blieb.

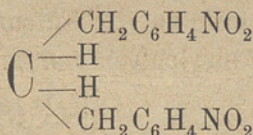
Als zweckmässigste Reinigung erwies sich das Nitroproduct mit Schwefelkohlenstoff zu erhitzen, worin es sich zwar nicht löst, aber von den ihm anhaftenden Schmierern befreit wird, und nachher sich als trockenes amorphes Pulver zeigt.

Der Schmelzpunkt wurde bei 186° gefunden.

Die Elementaranalyse führte zur Formel



Der Körper erwies sich also als Dinitrodibenzylmethan, wahrscheinlich:



Es ist hier anzunehmen, dass die beiden Nitrogruppen nicht

auf ein Benzolrest, sondern auf beide Benzolreste vertheilt sind.

0,219 Gramm Substanz gaben:

$$0,506 (\text{CO}_2) = 0,138 (\text{C})$$

$$0,099 (\text{H}_2\text{O}) = 0,011 (\text{H})$$

	Berechnet:		Gefunden:
C ₁₅	180	62,93	63,01
H ₁₄	14	4,91	5,02
N ₂	28	9,82	—
O ₄	64	22,34	—
C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₄	286	100,00	

Versuche das Platindoppelsalz aus dem durch Reduc-
tion von Zinn und Salzsäure hervorgegangenen Amidoprod-
uct darzustellen, führten zu keinem entscheidenden Resultate,
da die Quantität so klein war, dass sich damit nichts an-
fangen liess.

Brom wirkt auf Dibenzylmethan schon bei gewöhnlicher
Temperatur sehr heftig ein und bildet eine in feinen weissen
Nadeln wohl krystallisirende Verbindung, über die später
berichtet werden soll.

Als Ergebniss dieser Untersuchungen über die Ein-
wirkung von Benzylchlorid auf die Natriumessigäther ist an-
zunehmen, dass das Benzylchlorid nur auf Mono- und Di-
natriumessigsäureäther einwirkt. Die Entstehung von
analogen Zersetzungsproducten wie sie Frankland und Duppa
bei ihren Untersuchungen über die Einwirkung der Halogen-

äther der Aethylreihe auf die Natriumessigäther constatirt haben, nämlich die Bildung von Carboacetonkohlen säure äthern, konnte bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf die Natriumessigäther nicht beobachtet werden. Bei meinen Versuchen hätten sich eventuelle Zersetzungsproducte, also in diesem Falle die Benzylacetonkohlen säure äther, in den hoch siedenden Antheilen finden müssen, doch liess eine sorgfältige Untersuchung keine Spur derselben erkennen derselben erkennen. Wie gesagt, gab die hochsiedende Fraction der Reactionsmasse eine nach der Verseifung durch Salzsäure ausgeschiedene Säure, deren Krystallmasse sich als vollkommen homogen erwies — eben die vorhin erwähnte Dibenzyllessigsäure.

Aus diesem Versuch erhellt, dass Benzylchlorid, welches nach seiner Structur und Eigenschaften sowohl der Fettsäurereihe wie der aromatischen Reihe zuzurechnen ist, in seinem Verhalten gegen Natriumessigäther sich wesentlich von dem Verhalten der Halogenäther der Aethylreihe unterscheidet.

Zürich, Universitätslaboratorium, Mai 1874.

