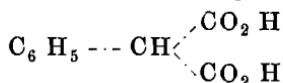


284. A. P. N. Franchimont: Ueber die Dibenzylidicarbonsäure.
(Eingegangen am 16. December.)

Die Fortschritte der Wissenschaft in den letzten Jahren haben gezeigt, dass viele aromatische Körper auch aufgefasst werden können als Körper anderer Reihen, in welchen ein Theil des Wasserstoffes durch den Benzolrest vertreten ist. So kennt man Säuren wie die Phenylessigsäure, Phenylmilchsäure, Phenylacrylsäure u. s. w., aber bis jetzt waren Säuren, die man als Derivate der Oxalsäurereihe ansehen kann, nicht bekannt.

Veranlasst durch Herrn Prof. Kekulé habe ich mich im Bonner Laboratorium seit einiger Zeit mit der Darstellung einer aromatischen Säure der folgenden Constitution beschäftigt:

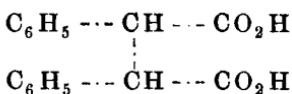


die man als Phenylmalonsäure betrachten könnte.

Obgleich nun diese Versuche noch nicht den gewünschten Erfolg gehabt haben, so werde ich sie doch kurz angeben, weil einer der selben mich zur Auffindung eines neuen Körpers geführt hat, welchen ich hier beschreiben will.

Zuerst ging ich vom Bittermandelöl aus; dasselbe wurde mittelst Phosphorsuperchlorid in Chlorobenzol übergeführt, und dieses mit reinem Cyankalium erhitzt; es sollte sich dabei ein Cyanid der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}(\text{CN})_2$ bilden, welches entweder durch alkoholische Kalilauge oder durch Salzsäure, die verlangte Säure liefern müsste. Aber, wie ich auch die Bedingungen geändert habe, es bildete sich immer eine braune dickflüssige Masse, welche zwar den Geruch eines Cyanids besass, jedoch bei der Behandlung mit Kali oder Salzsäure nur Benzoësäure lieferte. Ich suchte deshalb eine andere Methode, und obgleich die Reactionen, welche in der Fettreihe gute Resultate liefern, nicht immer auf die aromatischen Körper anwendbar sind und umgekehrt, so hätte es doch wohl sein können, dass eine Methode analog derjenigen, welche Kolbe und Müller zur Synthese der Malonsäure angewandt haben, mich zum Ziele führte. Ich nahm deshalb bei diesen Versuchen die Phenylessigsäure als Ausgangspunkt. Sie wurde nach der Vorsthrift von Radziszewski mit Brom in der Hitze behandelt, und so das Brom in die Seitenkette eingeführt. Die durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff in schönen Kry stallen erhaltene Phenylbromessigsäure, wurde entweder durch Alkohol und concentrirte Schwefelsäure oder durch Salzsäuregas in den Aether verwandelt, welcher eine farblose schwere Flüssigkeit darstellt, von anfangs angenehmen, später stechenden, und die Augen heftig zu Thränen reizenden Geruch. Dieser Aether wurde nun mit Alkohol

und Cyankalium, im zugeschmolzenen Kolben, im Wasserbade einige Tage erhitzt; es hatte sich Bromkalium gebildet, und die Flüssigkeit war nur sehr wenig gefärbt, sie wurde abfiltrirt und mit Kali gekocht. Anfangs entwickelte sich viel Ammoniak, später weniger, aber selbst nach achtätigem Kochen hörte die Entwicklung nicht auf; ich dampfte nun die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein, lösste den Rückstand in Wasser, und übersättigte mit Salzsäure. Es entwich ein Gemenge von Gasen mit starkem Blausäuregeruch, und eine nur schwach gelblich gefärbte Säure wurde gefällt, die aus siedendem Wasser umkristallisiert wurde. Nach längerem Auswaschen blieb sie aber immer Kali enthaltend, ich kochte sie deshalb mit Salzsäure, und machte dabei die Beobachtung, dass sie in dieser Flüssigkeit viel löslicher war als in reinem Wasser; siedend filtrirt, setzte sich beim Erhalten nur wenig in pulvriger Form ab, und nach abermaliger Filtration wurde die Flüssigkeit einige Wochen sich selbst überlassen; nach dieser Zeit hatten sich darin einige Gruppen von schönen harten weissen Prismen gebildet. In der Zwischenzeit hatte ich die in der Salzsäure nicht gelöste Säure analysirt, und da sie nicht die gewünschten Zahlen lieferte, betrachtete ich sie als unrein, sättigte sie mit kohlensaurem Ammon, und stellte das Barium- und Silbersalz dar, weisse schwer lösliche Substanzen, die aber aus verdünnten Säuren krystallisiert erhalten werden können. Die Analysen dieser Salze sowohl als die der aus ihnen wieder abgeschiedenen Säure stimmten vollkommen untereinander überein, deuteten aber auf eine ganz andere Säure als die erwartete. Sie führten zu der empirischen Formel $C_8H_7O_2$, die jedenfalls verdoppelt werden muss, und es wurde also wahrscheinlich, dass zwei Moleküle Phenylbromessigsäure, indem sie das Brom verlieren, eine freie Affinität bekamen, sich verbunden hatten zu einem Complex der Formel



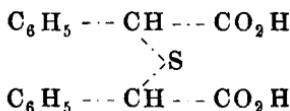
Dass die Säure eine zweibasische sei, bewiesen schon die Resultate der Analysen des Silber- und Bariumsalzes. Sicherer wurde dies noch durch die Existenz eines sauren Aethers, welchen ich mittelst Salzsäuregas und Alkohol aus ihr erhalten habe. Um die Constitution unanzweifelbar zu machen, habe ich das Kalksalz mit einem Ueberschuss von Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen, um so den Kohlenwasserstoff, dessen Dicarbonsäure sie ist, zu erhalten. Das gelb gefärbte Destillat erstarnte sofort krystallinisch; nach wiederholtem Auspressen und Umkristallisiren aus Alkohol gelang es mir, dasselbe in zwei Theile zu zerlegen, deren einer den Schmelzpunkt 51^0 , der andere den Schmelzpunkt 118^0 C. hatte.

Ich habe mich weiter überzeugt, dass der erste mit dem Binitro-anthrachinon (Reaction von Fritzsche) keine Verbindung eingeht, während der zweite damit eine rothe sehr characteristische Verbindung gab. Durch weitere Vergleichung mit den reinen Kohlenwasserstoffen Dibenzyl und Stilben versicherte ich mich, diese beiden unter den Händen zu haben. Das Auftreten des letzteren kann nicht wundern, da, wie man weiss, das Stilben sich beim Erhitzen des Dibenzyls bildet.

Ich will die Säure Dibenzylcarbonsäure nennen, da sie in engen Zusammenhange steht mit einer Säure, welche vor einiger Zeit von Herrn Prof. Würtz entdeckt worden ist, und von ihm den Namen Dibenzylcarbonsäure erhalten hat*), obgleich man sie auch Diphenyläthylendicarbonsäure und vielleicht noch besser Diphenylbernsteinsäure nennen könnte.

Die Dibenzylidicarbonsäure krystallisiert aus verdünnter Salzsäure mit einem Molekül Wasser, aus Benzol in glänzenden Krystallchen, die bald matt werden. Die erstere zeigt den Schmelzpunkt 182° C., wird dann aber fest und schmilzt zum zweiten Male bis 222° C.; die zweite schmilzt bei 169° — 170° C., wird dann auch fest und schmilzt wieder bei 222° C. Vielleicht krystallisiert sie also mit Benzol zusammen. Der saure Aether krystallisiert aus Aether und schmilzt bei 140° .

Ein Versuch, dieselbe Säure aus dem Aether der Phenylbromessigsäure mit Kaliummonosulfür zu erhalten, gab einen schön kry stallisirenden, durch Wasser zersetzbaren, Schwefel enthaltenden Körper, so dass wahrscheinlich die Reaction hier analog derjenigen verlaufen ist, nach welcher Meyer die Dicarbothionsäure erhalten, und sich also eine Substanz der folgenden Formel gebildet hat.



Ich werde hierüber später weitere Mittheilungen machen, und setze indessen meine Versuche zur Darstellung einer Phenylmalonsäure auf anderen Wegen fort.

*) Dieser Zusammenhang wird deutlich durch folgende Formeln:

