

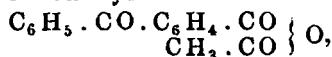
	Berechnet	Gefunden
C	67.83	68.05 pCt.
H	4.35	4.33 -

Die Trioxytriphenylmethancarbonsäure entsteht bei Reduktion des Phtaleins durch Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub. Sie ist ein besonders in alkalischer Lösung sehr veränderlicher Körper, welcher durch Condensation und nachfolgende Oxydation in ein Oxanthranolderivat übergeführt werden kann.

352. H. Freiherr v. Pechmann: Condensation der Orthobenzoylbenzoësäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 13. August.)

Die Orthobenzoylbenzoësäure verbindet sich in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Bildung von Diphenylphtalid und dessen Homologen. Die Reaktion erfolgt in demselben Sinne wie bei der Synthese der gemischten Phtaleine aus Benzoylbenzoësäure und Phenolen. Schon bei der Darstellung der Benzoylbenzoësäure aus Phtalsäure und Benzol nach der Friedel-Crafts'schen Methode wurde die Beobachtung gemacht, dass das Reaktionsprodukt nicht vollständig in Soda löslich ist. Unterwirft man den ungelöst bleibenden Rückstand der Destillation, so geht über der Thermometergrenze ein zähflüssiges, schwach grün fluorescirendes Destillat über, welches nichts anderes ist, als das von Friedel und Crafts ¹⁾ zuerst aus Phtalylchlorid dargestellte Phtalophenon, welches von Baeyer ²⁾ ausführlich untersucht und als Diphenylphtalid erkannt worden ist. Man erhält dasselbe auch durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzoylbenzoësäure und Benzol. Sehr rein und in quantitativer Ausbeute entsteht es, wenn man von dem gemischten Anhydrid der Benzoylbenzoë- und Essigsäure,



ausgeht. Diese Verbindung entsteht schon bei Wasserbadhitze durch Digestion von 1 Theil Benzoylbenzoësäure mit 2 Theilen Essigsäureanhydrid. Nach 2—3 Stunden mischt man mit dem gleichen Volum Alkohol und giesst in eine Krystallisirschale. Das Anhydrid scheidet sich dann in prächtigen, centimetergrossen, kochsalzähnlichen Krystallen ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 112°, und die Analyse ergab:

¹⁾ Compt. rend. 11. Juni 1877.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 50.

	Berechnet	Gefunden
C	71.64	71.99 pCt.
H	4.48	4.71 -

Die Verbindung ist unlöslich in Alkalien, wird jedoch durch längeres Kochen mit solchen in Benzoylbenzoëssäure und Essigsäure gespalten. Bei 200° zerfällt sie in Essigsäureanhydrid und Benzoylbenzoëssäureanhydrid, $(C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$, welches nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol farblose, bei 120° schmelzende Prismen bildet, welche enthalten:

	Berechnet	Gefunden
C	77.42	77.39 pCt.
H	4.15	4.1 -

Diphenylphtalid. Zur Darstellung desselben aus Benzoylbenzoë-Essigsäureanhydrid löst man dieses in 5 Theilen Benzol und giebt unter Erwärmen soviel Aluminiumchlorid (etwas mehr als 1 Theil) hinzu, bis keine Salzsäure mehr entwickelt wird, zersetzt dann mit Wasser, verjagt das Benzol und krystallisirt aus Alkohol um. Man erhält so den gesuchten Körper in Form von einen Stich ins Gelbe besitzenden Krystallschuppen. Ein prächtiges Präparat erzielt man, wenn man das Rohprodukt der Destillation unterwirft und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Dieses bildet farblose, glänzende Blättchen, die bei 115° (nicht bei 112°) schmelzen.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2$	Gefunden
C	83.92	84.03 pCt.
H	4.89	4.94 -

Der Körper zeigt alle Reaktionen des Diphenylphtalids. Er wurde in die Triphenylmethancarbonsäure übergeführt, welche aus verdünnter Essigsäure in langen, bei 150° schmelzenden Nadeln krystallisirt, und aus dieser das Phenylanthranol und Phenylloxanthranol dargestellt. Auch wurde das bei 180° schmelzende Diamidodiphenylphtalid und hieraus Phenolphtalein gewonnen. Die Identität des geschilderten Körpers mit Diphenylphtalid ist also erwiesen.

Es mag hier darauf hingewiesen werden, dass die Reaktion zwischen Benzoylbenzoë-Essigsäureanhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid anders verläuft, als Friedel und Crafts ¹⁾ für die einfachen Anhydride einbasischer Säuren gefunden haben; während letztere zur Bildung von Ketonen Veranlassung geben, reagirt das beschriebene gemischte Anhydrid in Folge der grossen Reaktionsfähigkeit der in der Benzoylbenzoëssäure enthaltenen Ketongruppe wie die freie Säure selbst.

¹⁾ Compt. rend. 86, 1371.

Phenyltolylphtalid wurde dargestellt, indem man auf die Lösung des gemischten Anhydrides in Toluol Aluminiumchlorid wirken liess. Dasselbe ist unzersetzt destillierbar und giebt die Oxanthranolreaktion.

Ditolylphtalid. Das bei der Darstellung der Toluybenzoësäure nach Friedel und Crafts ¹⁾ auch von diesen beobachtete, in Soda unlösliche, harzartige Nebenprodukt ist Ditolylphtalid. Es entsteht hierbei durch eine sekundäre Einwirkung des Toluols auf die Toluybenzoësäure. Auch dieser Körper giebt die Oxanthranolreaktion.

353. E. Erlenmeyer: Notizen (betr. Bromacrylsäure, Zimmtsäure-derivate, Amidocapronitril, substituirte Guanidine, Superphosphate).

(Eingegangen am 13. August.)

1. Ueber Bromacrylsäure.

Die Bromacrylsäure aus α -, β -Dibrompropionsäure krystallisiert nach den Untersuchungen von Herrn Prof. Haushofer genau so, wie die aus α -Dibrompropionsäure. Ebenso besitzen die Kalisalze der beiden Bromacrylsäuren einerlei Krystallform. Es ist hiernach wohl kein Zweifel, dass aus den beiden Dibrompropionsäuren α -Bromacrylsäure entsteht.

2. Ueber einige Zimmtsäurederivate.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen ist es mir schliesslich gelungen, Phenyl- β -chlorpropionsäure zu erhalten, indem ich eine Lösung von Zimmtsäure in Eisessig, mit Salzsäuregas gesättigt, längere Zeit (etwa 2 Jahre) bei Zimmertemperatur sich selbst überliess. Nach dem Verdunsten des Eisessigs über Kalihydrat blieb ein Gemenge von viel unveränderter Zimmtsäure mit dem Additionsprodukt zurück. Dieses ist leicht an der Eigenschaft mit kohlensaurem Natron schon in der Kälte Styrol abzuscheiden erkennbar und lässt sich durch Schwefelkohlenstoff von der Zimmtsäure trennen.

Phenyldichlorpropionsäure bildet sich, wenn man in eine Lösung von Zimmtsäure in Schwefelkohlenstoff Chlor bis zur Sättigung einleitet. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels bleibt sie in weissen, glänzenden Blättchen zurück, die bei 162—164° unter schwacher Bräunung schmelzen. Durch kochendes Wasser wird sie weit langsamer zersetzt, als die entsprechende Bromverbindung. Bringt man

¹⁾ Bull. de la soc. chim. 35, 505.