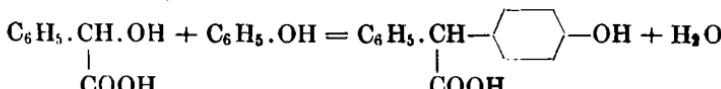


**487. A. Bistrzycki und L. Nowakowski: Die Condensation von Benzilsäure mit Phenolen.**

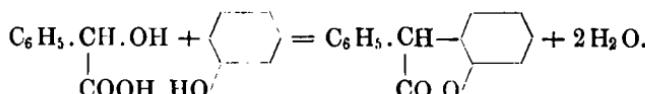
[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. August 1901, vorgetragen in der Sitzung vom 9. October 1899 von Hrn. Bistrzycki.)

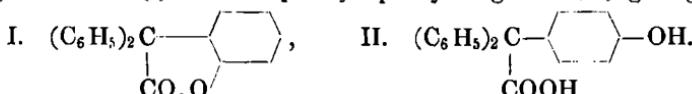
Gemeinsam mit Flatau hat der Eine<sup>1)</sup> von uns (B.) gezeigt, dass die Mandelsäure sich mit Phenolen leicht condensirt, wobei sowohl *p*-Oxydiphenylessigsäuren als auch *o*-Oxydiphenylessäurelactone entstehen können, z. B.



und

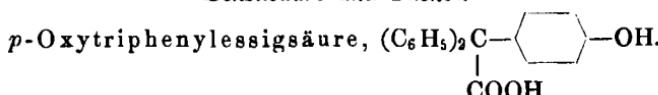


Ausser der Mandelsäure und ihrem *p*-Isopropylhomologen<sup>2)</sup>, ist bisher keine weitere aromatische  $\alpha$ -Oxsäure auf die Fähigkeit, sich mit Phenolen zu condensiren, geprüft worden. Es lag nun nahe, die der Mandelsäure so ähnlich gebaute Benzilsäure,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}).\text{COOH}$ , zu analogen Condensationen zu verwenden. Wenn die Reaction zwischen Benzilsäure und Phenolen in der gleichen Weise wie bei der Mandelsäure verlief, so musste man zum *o*-Oxytriphenylessäurelacton (I) und zur *p*-Oxytriphenylessäure (II) gelangen:



Beide Verbindungen dürften ein gewisses Interesse beanspruchen: Das Lacton als Triphenylmethanabkömmling, dessen Triamino- oder Trioxy-Derivate möglicherweise neue Farbstoffe ergeben könnten, die *p*-Oxsäure als Vertreter der noch sehr wenig untersuchten, rein aromatischen, tertiären (triarylirten) Säuren<sup>3)</sup>.

*Benzilsäure und Phenol.*



Das wasserabspaltende Mittel, welches bei der Condensation zwischen Mandelsäure und Phenolen sich so ausgezeichnet bewährt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 989 [1895]; 30, 124 [1897].

<sup>2)</sup> T. Thommesen, Inaugural-Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1898.

<sup>3)</sup> Vergl. die folgende Abhandlung von Bistrzycki und Wehrbein.

hatte, die 73-procentige Schwefelsäure, lässt sich zur Herbeiführung der analogen Reaction bei der Benzilsäure nicht verwenden, da Letztere — wie ein Versuch ergab — beim Erwärmen mit dieser Schwefelsäure tiefgreifende Veränderungen erleidet, wahrscheinlich in ähnlicher Weise wie mit concentrirterer Schwefelsäure<sup>1)</sup>.

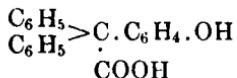
Deshalb griffen wir zu einem anderen Condensationsmittel, nämlich zum wasserfreien Zinntetrachlorid, das bereits in der Phtaleïngruppe, sowie bei der Condensation von Mandelsäurenitril mit aromatischen Kohlenwasserstoffen<sup>2)</sup> verwendet worden ist.

Eine am Rückflusskühler erwärmte Lösung von 23 g Benzilsäure (1 Mol.) in 115 ccm Benzol wird zunächst mit 11 g Phenol (1 Mol.) und hierauf ganz allmählich mit 27 g Zinntetrachlorid (etwas mehr als 2 Mol.) versetzt. Die Mischung wird 15 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei ihre anfänglich gelbe Farbe in ein dunkles Roth übergeht. Längeres Kochen ist zu vermeiden, da sonst ein minder reines Product erhalten wird. Das Gemisch wird nun abgekühlt und mit Wasser kräftig durchgeschüttelt, worauf mässig concentrirte Sodalösung bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzugefügt wird. Die hierdurch abgeschiedene Zinnsäure wird abfiltrirt. Das Filtrat besteht aus einer wässrig-alkalischen Schicht und einer Benzolschicht. Wird die abgelassene alkalische Lösung vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt, so fällt ein schwach gelb gefärbter Niederschlag aus, der aus verdünntem Alkohol in kleinen, glänzenden, farblosen (oft auch etwas gelblich gefärbten) Täfelchen krystallisiert. Sie schmelzen bei 212° unter Zersetzung und lösen sich leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton und Benzol, schwer in Chloroform, fast garnicht in Ligroin. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit orangegelber Farbe unter Entwicklung von Kohlenoxyd (vergl. die folgende Abhandlung).

0.2051 g Sbst.: 0.5916 g CO<sub>2</sub>, 0.1011 g H<sub>2</sub>O. — 0.1794 g Sbst.: 0.5180 g CO<sub>2</sub>, 0.0872 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 78.94, H 5.26.  
Gef. » 78.66, 78.74, » 5.47, 5.40.

Den Analysen zufolge, haben sich je ein Molekül Benzilsäure und Phenol unter Austritt eines Moleküls Wasser vereinigt. Da das Reactionsproduct eine Säure ist, was schon aus der Darstellungsmethode folgt, kann sich die Carboxylgruppe der Benzilsäure an der Reaction nicht betheiligt haben. Demnach ist für das Product die Formel



<sup>1)</sup> Klinger und Standke, diese Berichte **22**, 1214 [1889]; Klinger und Lounes, ebenda **29**, 734 [1896].

<sup>2)</sup> H. A. Michaël und Jeanprêtre, diese Berichte **25**, 1616 [1892].

anzunehmen, welche mit seinem Verhalten und dem der später zu beschreibenden Homologen und Analogen im besten Einklange steht. Die Reaction ist also ganz analog wie bei der Mandelsäure (siehe oben) vor sich gegangen.

Es frägt sich nur noch, in welche Stellung gegenüber dem Phenolhydroxyl der Carbinolrest der Benzilsäure eingegriffen hat. Wäre dies in *o*-Stellung (I) geschehen, so wäre sicher eine Lactonbildung zwischen dem Carboxyl und dem Hydroxyl eingetreten, wie es ja bei der *o*-Oxydiphenylessigsäure und dem später zu beschreibenden Product aus Benzilsäure und *p*-Kresol — nicht aber hier — tatsächlich beobachtet worden ist. Der Eingriff in die *m*-Stellung zum Phenolhydroxyl kommt überhaupt nicht in Frage; dagegen ist der Eintritt in die *p*-Stellung durchaus Regel. Es ist demnach nicht daran zu zweifeln, dass die *p*-Oxytriphenylessigsäure (II) vorliegt.



Die Säure entsteht in sehr befriedigender Ausbeute, meist etwa zu 85 pCt., im besten Falle zu 94 pCt. der theoretisch möglichen. Man hätte erwarten können, dass der fehlende Rest sich in Form des  $\alpha$ -Oxytriphenylsäurelactons in der Benzolschicht finden würde; doch liess sich weder aus der Benzollösung noch aus dem Zinnsäure-niederschlag irgend ein Nebenproduct isoliren.

Das Studium der Salze der Oxytriphenylessigsäure bot ein specielles Interesse. Während nämlich die Phenyllessigsäure erheblich stärker sauer als die Essigsäure selbst<sup>1)</sup> ist, besitzt die triphenylirte Essigäure nach der Beschreibung von Elbs und Tölle<sup>2)</sup> eine ganz auffallend geringe Acidität. Die *p*-Oxytriphenylessigsäure erwies sich nun gleichfalls als eine nur schwache Säure, wenn sie auch merklich saurer zu sein scheint als die Triphenylessigsäure. In überschüssiger, kalter, verdünnter Sodalösung löst sich die Oxysäure bei kurzem Schütteln leicht. Es gelingt aber nicht, die Säure mit Sodalösung zu titriren. Sehr wahrscheinlich erleiden die neutralen Alkalosalze der *p*-Oxysäure in wässriger Lösung eine geringe hydrolytische Dissoziation und sind nur bei Gegenwart eines Ueberschusses von Alkali beständig. Zahlreiche Versuche zur Darstellung der festen neutralen Kalium-, Natrium-, Baryum-Salze lieferten meist gummiartige Producte. Eine ammoniakalische Lösung der Säure hinterliess beim Verdunsten

<sup>1)</sup> Die Dissociationskonstante K für die Essigsäure ist nach Ostwald 0.00180, für die Phenylsäure 0.00556. (Grundriss der allgem. Chemie, 3. Aufl., S. 525.)

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem., N. F. 32, 625 [1885].

im Vacuum einen krystallinischen Rückstand, der nur zum kleinen Theil aus dem wasserlöslichen Ammoniumsalz der Säure bestand.

Das *p*-oxytriphenylessigsäure Silber,



wurde aus der ganz schwach ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat als dicker, weisser Niederschlag erhalten, der sich auch bei völligem Lichtabschluss allmählich dunkel färbte, weshalb wohl etwas zu viel Silber gefunden wurde.

0.2574 g Sbst.: 0.0662 g Ag. — 0.1272 g Sbst.: 0.0329 g Ag.

$C_{20}H_{15}O_3Ag$ . Ber. Ag 25.27. Gef. Ag 25.73, 25.87.

Ein Versuch, aus dem Silbersalz mit Hülfe von Methyljodid einen Ester zu erhalten, führte nicht zum Ziel. Ebenso wenig gelang auch die Esterificirung der *p*-Oxytriphenylessigsäure nach dem Verfahren von E. Fischer und Speier<sup>1)</sup>. Auch die Triphenylessigsäure lässt sich nach G. Heyl und V. Meyer<sup>2)</sup> selbst bei 3-stündigem Einleiten von Salzsäuregas in ihre siedende methylalkoholische Lösung nur unvollkommen (zu 20 pCt.) esterificiren. Mit Rücksicht auf die weitreichenden Schlussfolgerungen, welche die genannten Autoren aus letzterer Thatsache ziehen, behalten wir uns vor, auf die Esterificirung der Oxytriphenylessigsäure und ihrer Analogen später zurückzukommen.

*p*-Acetoxy-triphenyl-essigsäureanhydrid,



Die Acetylierung der *p*-Oxytriphenylessigsäure nach dem Verfahren von Liebermann und Hörmann<sup>3)</sup> ergab einen aus Eisessig in mikroskopischen Nadelchen krystallisirenden Körper, welcher bei 208° unter Zersetzung schmilzt. Er wird von kalter, verdünnter Sodalösung nicht gelöst und selbst von Kalilauge erst nach einigem Stehen. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt nicht der angewandte Körper, sondern *p*-Oxytriphenylessigsäure aus. Dieses Verhalten im Verein mit den Analysen charakterisiert die Verbindung als ein Product, bei welchem nicht nur das Phenolhydroxyl, sondern auch das Carboxyl acetyliert worden ist.

0.1713 g Sbst.: 0.4680 g CO<sub>2</sub>, 0.0876 g H<sub>2</sub>O. — 0.2002 g Sbst.: 0.5440 g CO<sub>2</sub>, 0.0982 g H<sub>2</sub>O.

$C_{24}H_{20}O_5$ . Ber. C 74.22, H 5.16.

Gef. » 74.06, 74.51, » 5.68, 5.45.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1150, 3252 [1895].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2789 [1895]. Nach V. Meyer (diese Berichte 28, 2774, 2787 [1895]) liefern Säuren, welche mehr als zwei Phenylgruppen enthalten, nach dem Verfahren von E. Fischer und Speier in der Regel nur wenig Ester, welches auch immer ihre Constitution sei.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 11, 1619 [1878].

Eine solche Acetylierung der Carboxylgruppe ist schon häufig beobachtet worden<sup>1)</sup>. Eine partielle Entacetylierung gelang nicht, da das Diacetyl derivat stets sogleich beide Acetylgruppen verlor.

**p-Methoxy-triphenylessigsäure-methylester,**  
 $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.OCH_3).COOCH_3$ ,

wird erhalten, wenn man eine Lösung von 2 g *p*-Oxytriphenylessigsäure in 13 ccm Methylalkohol mit 1.6 g Methyljodid und 0.85 g festem Kali im Einschlusssrohr drei Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt mit noch mehr Methylalkohol versetzt<sup>2)</sup> und sodann verdünnte Salzsäure hinzugefügt. Das krystallisch ausfallende Product wird aus Eisessig umkristallisiert. Glänzende Prismen. Schmp. 138—139°. In Methylalkohol viel schwerer löslich als in Aethylalkohol, unlöslich in kalter, verdünnter Kalilauge.

0.2121 g Sbst.: 0.6182 g CO<sub>2</sub>, 0.1207 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{22}H_{20}O_3$ . Ber. C 79.52, H 6.02.  
 Gef. » 79.49, » 6.32.

**p-Methoxy-triphenylessigsäure,  $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.OCH_3).COOH$ .**

Die Verseifung des obigen Esters ist ungemein schwierig und verläuft unsicher. Sie gelang einmal bei dreistündigem Erhitzen des Esters mit festem Kali und Methylalkol im Einschmelzrohr auf 100°. Die gebildete Säure krystallisierte aus 50-prozentiger Essigsäure in mikroskopischen Nadelchen vom Schmp. 174°.

0.1569 g Sbst.: 0.4556 g CO<sub>2</sub>, 0.0868 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{21}H_{18}O_3$ . Ber. C 79.24, H 5.66.  
 Gef. » 79.14, » 6.14.

**Brom-p-methoxy-triphenylessigsäure-methylester,**  
 $(C_6H_5)_2C(C_6H_3Br.OCH_3).COOCH_3$ .

Wird eine Lösung des obigen Esters in Eisessig unter allmählichem Zusatz der dimolekularen Menge Brom zwei Stunden lang gekocht, so bildet sich ein Monobromproduct, das aus absolutem Alkohol in mikroskopischen, schwach gelblich gefärbten Prismen kristallisiert. Schmp. 126°.

0.1520 g Sbst.: 0.0702 g AgBr.  
 $C_{22}H_{17}O_3Br$ . Ber. Br 19.46. Gef. Br 19.60.

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Autenrieth, diese Berichte 20, 8187 [1887]; Heuck, ebenda 28, 2254, Anm. 2 [1895]; Béhal, Bull. d. l. Soc. chim., III. série, 28, 71, 745 [1900]; Severin, ebenda 25, 500 [1901].

<sup>2)</sup> Unterlässt man diesen Zusatz, so fällt der Körper in schmieriger Form aus.

**Dibrom-*p*-oxy-triphenylessigsäure,  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.OH).COOH.**

Fügt man zu einer schwach erwärmtten Lösung von 2 g *p*-Oxytriphenylessigsäure in 10 ccm Eisessig allmählich 3.1 g Brom (4 Atome) und kocht das Gemisch unter Rückfluss bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung (4 Stunden), so fällt aus der dunkelrothen Lösung auf Zusatz von concentrirter Salzsäure ein etwas verschmierter Niederschlag aus, der aus 50-procentiger Essigsäure in fast farblosen Nadelchen krystallisiert. Wendet man zum Ausfällen Wasser statt concentrirter Salzsäure an, so ist der Niederschlag viel unreiner. Der Körper schmilzt bei 194 — 195° und löst sich in Alkohol, Eisessig, Benzol, sowie bei einigem Schütteln in wässriger Soda.

0.2512 g Sbst.: 0.2041 g AgBr.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 34.63. Gef. Br 34.55.

Es ist wohl anzunehmen, dass die beiden Bromatome im Phenolrest stehen.

**Dibrom-*p*-oxy-triphenyl-essigsäureanhydrid,  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.OH).CO.O.COCH<sub>3</sub>.**

Nach halbstündigem Kochen der dibromirten Säure (1 g) mit Essigsäureanhydrid (5 ccm) — ohne Zusatz von Natriumacetat — scheidet sich auf Zusatz von Wasser aus dem Reactionsgemisch ein gelbes Oel aus, welches allmählich erstarrt. Aus Eisessig krystallisiert der so erhaltene Körper in feinen, weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 212 — 213°. Sie sind in kalter, verdünnter Sodalösung vollkommen unlöslich, was darauf schliessen lässt, dass auch hier wieder die Carboxylgruppe unter Bildung eines gemischten Säureanhydrids acetyliert worden ist. Die Analyse ergab, dass auffallender Weise nur eine Acetylgruppe eingetreten ist.

0.1592 g Sbst.: 0.1185 g AgBr.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 31.75. Gef. Br 31.66.

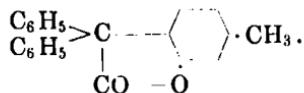
**Nitro-*p*-oxy-triphenylessigsäure,  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C[C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>).OH].COOH.**

Die *p*-Oxytriphenylessigsäure lässt sich in Eisessig bei guter Kühlung durch Zusatz von farbloser Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) in ein Mononitroderivat überführen, das aus Eisessig in gelben, mikroskopischen Prismen krystallisiert. Schmp. 177 — 178°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol.

0.1744 g Sbst.: 6.9 ccm N (170, 711 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. N 4.01. Gef. N 4.32.

Weitere Nitrogruppen einzuführen, gelang bisher nicht.

*Benzilsäure und m-Kresol.**m-Kresyldiphenylessigsäurelacton,*

Die Condensation zwischen Benzilsäure und *m*-Kresol wurde ganz ähnlich der mit Phenol vorgenommen. Verwendet wurden 4 g Benzilsäure, 2.5 g *m*-Kresol, 45 ccm Benzol, 3.7 g Zinntetrachlorid. Kochdauer  $\frac{3}{4}$  Stunden.

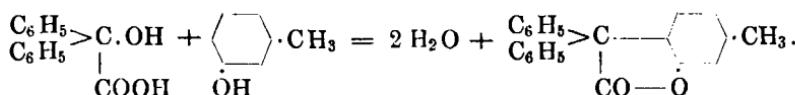
Nach dem Durchschütteln des Condensationsgemisches mit verdünnter Sodalösung (wie beim Phenolderivat) erhält man wieder eine Benzolschicht, die auf einer wässrig-alkalischen Schicht schwimmt. Aber in diesem Falle enthält, abweichend von der Condensation mit Phenol, nicht nur die alkalische Lösung, sondern auch die Benzollösung ein Reactionsproduct. Lässt man das Benzol zur Trockne verdunsten, so hinterbleibt eine braune, feste Masse, welche aus absolutem Alkohol in schneeweissen, glänzenden Nadeln krystallisiert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $126^{\circ}$ . Sie sind leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Aether, Chloroform, Benzol, in Methylalkohol dagegen selbst in der Hitze schwer löslich.

0.1965 g Sbst.: 0.6047 g CO<sub>2</sub>, 0.0986 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 84.00, H 5.33.

Gef. » 83.92, » 5.56.

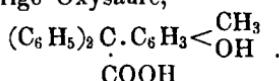
In verdünnter Sodalösung ist die Substanz sogar beim Erhitzen vollkommen unlöslich, dagegen wird sie bei mehrstündigem Kochen mit concentrirter Kalilauge wenigstens theilweise gelöst. Diese filtrirte alkalische Lösung lässt auf Zusatz von Salzsäure einen weissen, zusammengeballten Niederschlag ausfallen, der in verdünnter, kalter Sodalösung glatt löslich ist, also Säureuatur besitzt. Dieses Verhalten im Verein mit der Analyse lässt keinen Zweifel darüber, dass hier ein Lacton vorliegt, welches — ähnlich wie das Lacton aus Mandelsäure und *m*-Kresol<sup>1)</sup> — im Sinne der folgenden Gleichung entstanden ist:



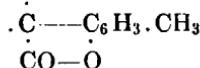
Die in der letzten Formel angenommene Stellung der Methylgruppe ist zwar sehr wahrscheinlich, aber nicht streng bewiesen. Die Ausbeute an rohem Lacton beträgt etwa 40 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

<sup>1)</sup> Bistrzycki und Flatau, diese Berichte 30, 130 [1897].

Die aus der alkalischen Lösung des Lactons ausgefällte Säure ist offenbar die zugehörige Oxysäure,

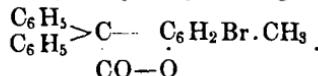


Sie zeigte leider so grosse Neigung, sich in das Lacton zurückzuverwandeln, z. B. schon beim Trocknen im Vacuum, dass sie nicht analysenrein erhalten werden konnte. Die ausserordentliche Beständigkeit des Lactonringes dürfte in diesem Falle in den sterischen Verhältnissen des Moleküls begründet sein. Anscheinend wirken die beiden am Methankohlenstoffatom sitzenden Phenylreste der Volumervergrösserung entgegen, welche die Gruppe



bei der Aufspaltung des Lactonringes erfahren dürfte.

**Brom-m-kresyl-diphenyl-essigsäurelacton,**



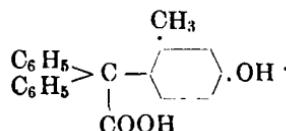
Das Lacton lässt sich durch mehrstündigtes Kochen mit überschüssigem Brom (4 Atomen) in Eisessiglösung in ein Monobromderivat überführen. Dasselbe krystallisiert aus Eisessig in fast farblosen, mikroskopischen Täfelchen vom Schmp. 158—159°.

0.2211 g Sbst.: 0.1112 g AgBr.

$C_{21}H_{15}O_2Br$ . Ber. Br 21.11. Gef. Br 21.39.

Das Brom steht höchst wahrscheinlich in *p*-Stellung zum Kresolsauerstoff.

***m*-Kresyl-diphenyl-essigsäure  
(2-Methyl-4-oxy-triphenyl-essigsäure),**



Die bei der Darstellung des *m*-Kresyldiphenylessigsäurelactons von der Benzolschicht getrennte Sodalösung giebt beim Uebersättigen mit Salzsäure einen flockigen Niederschlag, der, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadelchen bildet. Schmp. 212—213°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Aether, weniger in Benzol. Von kalter, verdünnter Sodalösung wird die Substanz bei kräftigem Schütteln aufgenommen.

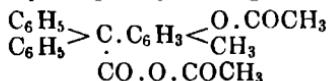
0.2126 g Sbst.: 0.6144 g  $CO_2$ , 0.1094 g  $H_2O$ .

$C_{21}H_{18}O_3$ . Ber. C 79.25, H 5.66.  
Gef. » 78.81, » 5.72.

Entstehungsweise, Zusammensetzung und Verhalten charakterisiren die Verbindung als die der *p*-Oxytriphenylessigsäure homologe *m*-Kresyldiphenylessigsäure. Die Ausbeute, in welcher die Säure erhalten wurde, ist sehr wechselnd: 21—44 pCt. der theoretisch möglichen.

Ein Silbersalz ist zwar als weisser, voluminöser Niederschlag darstellbar, ist aber so unbeständig, dass es nicht analysenrein zu erhalten ist.

### Acet-*m*-kresyl-diphenyl-essigsäureanhydrid,



Auch die obige Säure nimmt wie die *p*-Oxytriphenylessigsäure bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler zwei Acetylgruppen auf. Farblose, mit einander verwachsene Täfelchen (aus Eisessig). Schmp. 189°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton; verhält sich gegen Sodalösung und Natronlauge wie das entsprechende Phenolderivat.

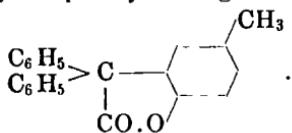
0.2270 g Sbst.: 0.6210 g CO<sub>2</sub>, 0.1200 g H<sub>2</sub>O.

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_5$ . Ber. C 74.63, H 5.47.

Gef. » 74.61, » 5.86.

Benzilsäure und *p*-Kresol.

*p*-Kresyl-diphenyl-essigsäurelacton,



Die Condensation mit *p*-Kresol wurde genau so wie mit dem *m*-Isomeren vorgenommen. Kochdauer 20 Minuten. Die nach der Behandlung des Reactionsgemisches mit Sodalösung erhaltene Benzolschicht hinterliess beim Verdunsten einen bräunlichen Rückstand, der aus Alkohol in kleinen, glänzenden, schwach gelblich gefärbten Prismen vom Schmp.  $130^{\circ}$  krystallisierte. Sie sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich. Von verdünnter, kochender Sodalösung werden sie garnicht, von kochender Kalilauge nur sehr schwierig aufgenommen. Erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erwies sich die Substanz als analysenrein.

0.2401 g Sbst.: 0.7392 g CO<sub>2</sub>, 0.1248 g H<sub>2</sub>O.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Ber. C 84.00, H 5.33.

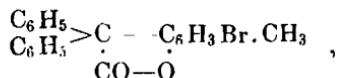
Gef. » 83.97, » 5.77.

Die Analyse, sowie die Art der Darstellung und das Verhalten des Körpers begründen die in der Ueberschrift gegebene Lactonformel. Die Ausbeute an rohem Lacton beträgt etwa 83 pCt. der theoretischen Menge.

schen. Die zugehörige Oxysäure ist wie beim *m*-Kresyllacton zu unbeständig, als dass sie in reinem Zustande zu fassen gewesen wäre.

Beim *p*-Kresol war ein Eingriff des Benzilsäurerestes in die *p*-Stellung zum Hydroxyl nicht möglich, folglich die Bildung einer *p*-Oxysäure (wie etwa beim Phenol) nicht zu erwarten. Die bei der Verarbeitung des Condensationsgemisches erhaltene wässrig-alkalische Lösung enthält aber doch geringe Mengen (0.25 g aus 4 g Benzilsäure) eines Körpers von saurer Natur, der anscheinend ein Zersetzungspunkt der Benzilsäure vorstellt. Er enthält 73.31 pCt. Kohlenstoff und 6.34 pCt. Wasserstoff.

*Brom-p-kresyl-diphenyl-essigsäurelacton,*



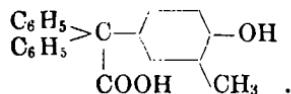
entsteht wie das oben beschriebene Bromlacton. Es krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, schön ausgebildeten Tafeln, welche bei 161° schmelzen und sich in Benzol leicht, in Alkohol und Eisessig schwer lösen.

0.2464 g Sbst.. 0.1237 g AgBr.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}$ . Ber. Br 21.11. Gef. Br 21.34.

*Benzilsäure und o-Kresol.*

*o-Kresyl-diphenyl-essigsäure,*



Die Reaction wurde wieder wie beim *m*-Kresol geleitet. Die Benzolschicht gab beim Verdunsten keinen Rückstand; dagegen fiel aus der Sodalösung beim Uebersättigen mit Salzsäure die zu erwartende *o*-Kresyldiphenylessigsäure als weißer, voluminöser Niederschlag aus in einer Ausbeute von etwa 80 pCt. der theoretisch möglichen. Die Säure krystallisiert aus 50-prozentiger Essigsäure in mikroskopischen, fast farblosen Täfelchen vom Schmp. 190°. In Alkohol, Eisessig, Aceton löslich, in Benzol schwer löslich, in Ligroin fast unlöslich.

0.2265 g Sbst.: 0.6577 g  $\text{CO}_2$ , 0.1206 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3$ . Ber. C 79.25, H 5.66.

Gef. » 79.19, » 5.79.

Das Silbersalz schwärzt sich unmittelbar nach der Ausfällung. Versetzt man eine Lösung der Säure in der äquivalenten Menge Kalilauge mit überschüssigem Kupferacetat, so fällt ein schön grün gefärbter Niederschlag aus, der aber mehr Kupfer enthält als ein neu-

trales Kupfersalz erwarten liess (10.76 pCt. Kupfer statt 9.25 pCt.). Auch Elbs und Tölle<sup>1)</sup> haben von der Triphenylessigsäure kein normales Kupfersalz erhalten können.

Die Condensation von Benzilsäure mit weiteren einwerthigen Phenolen ist von Hrn. Geipert<sup>2)</sup> im unterzeichneten Laboratorium bereits eingehend untersucht worden.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

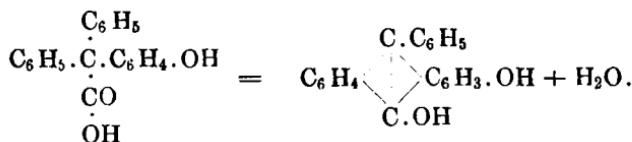
**468. A. Bistrzycki und C. Herbst: Ueber das  
*p*-Oxytriphenylcarbinol.**

[II. Mittheilung.]

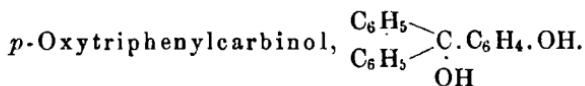
(Eingegangen am 14. August 1901.)

Wie Bernthsen<sup>3)</sup> gezeigt hat, lässt sich Formyldiphenylamin unter intramolekularer Wasserabspaltung in Acridin überführen.

Es erschien daher sehr wohl möglich, dass die in der vorstehenden Abhandlung beschriebene *p*-Oxytriphenylessigsäure in analoger Reaction ein Oxy-Phenylanthranol liefern könnte:



Aus diesem Grunde wurde die genannte Säure der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure unterworfen<sup>4)</sup>.



Werden 2 g *p*-Oxytriphenylessigsäure mit 80 ccm concentrirter destillirter Schwefelsäure allmählich unter Kühlung übergossen, so löst sich erstere Säure unter starker Gasentwickelung und zwar mit gelber Farbe, welche schnell in ein tiefes Roth übergeht. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser fällt aus der gekühlten schwefelsauren Lösung ein flockiger, orange gefärbter Niederschlag (1.5 g) aus,

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. N. F. 32, 625 [1885].

<sup>2)</sup> Ueber die Condensation von Benzilsäure mit einigen einwerthigen Phenolen. Inaug.-Dissert. Freiburg (Schweiz) 1900.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 224, 6 [1884].

<sup>4)</sup> Die ersten Vorversuche in dieser Richtung habe ich gemeinsam mit Nowakowski angestellt, jedoch ohne entscheidende Resultate. Bistrzycki.