

hergehendem Erweichen schmelzen. Sie sind in Aceton, Chloroform und Benzol schon in der Kälte leicht löslich, in Alkohol und Eisessig erst beim Kochen, in Aether und Ligroin fast unlöslich.

0.2014 g Sbst.: 0.3995 g CO₂, 0.0640 g H₂O. — 0.1772 g Sbst.: 0.3498 g CO₂, 0.0550 g H₂O.

C₄₂H₅₀O₅Br₄. Ber. C 53.96, H 3.20.
Gef. » 54.10, 53.84, » 3.53, 3.44.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

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

469. A. Bistrzycki und K. Wehrbein: Synthese rein aromatischer tertiärer Säuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Unter rein aromatischen tertiären Säuren verstehen wir solche, bei denen die Carboxylgruppe an einem Kohlenstoffatom haftet, dessen übrige drei Affinitäten an drei Benzolkerne direct gebunden sind. Die einfachste derartige Säure und — soviel uns bekannt — zugleich die einzige¹⁾ bisher dargestellte²⁾ ist die Triphenylessigsäure. Nach Elbs und Tölle³⁾, welche diese Säure relativ am eingehendsten untersucht haben, besitzt dieselbe einen so merkwürdigen chemischen Charakter, dass sie ein noch specielles Studium durchaus verdient. Man sollte erwarten, dass durch Einführung dreier Phenylgruppen für drei Wasserstoffatome die sauren Eigenschaften der Essigsäure vermehrt würden; die ist jedoch nicht der Fall, die Triphenylessigsäure ist eine so schwache Säure, dass nach dem gewöhnlichen Verfahren ihre Salze gar nicht gewonnen werden können. Es muss das durch die Bindung der Carboxylgruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom bedingt sein; denn die Trimethyllessigsäure bildet auch wenig beständige und leicht saure Salze⁴⁾ (E. und T.). Nicht minder auffällig ist, dass die Tri-

¹⁾ Eine zweite derartige Säure, die Di-p-tolyphenoxyessigsäure, glaubte Thörner unter den Händen gehabt zu haben (Ann. d. Chem. 189, 123 [1877]). Er hat aber später diese Annahme selbst als unwahrscheinlich bezeichnet (Thörner und Zincke, diese Berichte 11, 70, Anm. 2 [1878]). Vergl. Auger, Bull. d. l. Soc. chim. [3] 21, 452 [1899].

²⁾ Abgesehen von den vorstehend von Bistrzycki und Nowakowski beschriebenen.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 32, 622 [1885].

⁴⁾ Butlerow, Ann. d. Chem. 173, 359 [1874].

phenylessigsäure, mit Methylalkohol und Salzsäuregas in der Hitze behandelt, nur zu 20 pCt. esterifizirt wird, was Heyl und V. Meyer¹⁾ gleichfalls auf die tertiäre Natur des Kohlenstoffatoms zurückführen, das die Carboxylgruppe trägt.

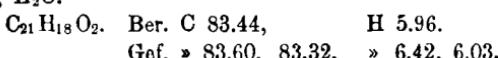
Leider ist die Triphenylessigsäure so schwer zugänglich²⁾, dass dadurch ihre weitere Untersuchung sehr erschwert wird.

Es ist uns nun gelungen, in einem Kern alkylirte Homologe der Triphenylessigsäure in sehr bequemer Weise darzustellen, indem wir die von Bistrzycki und Nowakowski aufgefundene Condensation von Benzilsäure mit Phenolen (vergl. die vorhergehende Abhandlung) auf die Benzolhomologen übertragen haben.

Diphenyl-p-tolyl-essigsäure, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.CH_3).COOH$.

Wird eine Lösung von 4 g Benzilsäure in 80 ccm Toluol nach Zusatz von 3 g Zinntrachlorid 5 — 6 Stdn. unter Rückfluss in gelindem Sieden erhalten, so färbt sich die Mischung allmählich dunkel. Sie wird nun mit überschüssiger, mässig concentrirter, schwach erwärmer Sodalösung im Scheidetrichter kräftig durchgeschüttelt. Die nach einigem Stehen abgeschiedene, wässrig-alkalische Schicht sammt der ausgefallenen Zinnsäure wird von der darauf schwimmenden Benzolschicht abgelassen, filtrirt und mit sehr verdünnter Salzsäure übersättigt. Der entstandene Niederschlag krystallisiert aus Alkohol auf Zusatz von etwas Wasser in farblosen, wetzsteinähnlichen, meist zu Krystallwarzen vereinigten Täfelchen vom Schmp. 205°, die in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform leicht, in Ligroin sehr schwer löslich sind. Von kalter, mässig concentrirter Sodalösung werden sie beim Schütteln klar gelöst, noch leichter beim Anwärmen.

0.2424 g Sbst.: 0.7430 g CO₂, 0.1402 g H₂O. — 0.1234 g Sbst.: 0.3770 g CO₂, 0.0670 g H₂O.



Nach der Entstehungsweise und der Zusammensetzung des Reactionsproductes ist dasselbe entweder als Diphenyltolylessigsäure (I) oder als Diphenylbenzylessigsäure (II) betrachten.

I. $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.CH_3).COOH$. II. $(C_6H_5)_2C(CH_2.C_6H_5).COOH$.

Die letztere Säure ist bereits bekannt und nach der Beschreibung Neure's³⁾ mit der vorliegenden Säure nicht identisch (Schmp. 162°

¹⁾ Diese Berichte 28, 2789 [1895].

²⁾ E. und O. Fischer, Ann. d. Chem. 194, 261 [1878]; E. Fischer und Jennings, diese Berichte 26, 2225 [1893]; Hanriot und Saint-Pierre, Bull. d. l. Soc. chim. [3] 1, 778 [1889]; Heyl und V. Meyer, diese Berichte 28, 2782 [1895]; Elbs und Tölle, I. c.

³⁾ Ann. d. Chem. 250, 147 [1889].

bei II). Demnach kommt unserer Säure die Formel I zu. Selbstverständlich werden wir uns von der Verschiedenheit beider Säuren auch noch durch den directen Vergleich derselben zu überzeugen suchen.

Wahrscheinlich hat bei der Bildung der Diphenyltolylessigsäure der Carbinolrest der Benzilsäure in die Para-Stellung zum Methyl eingegriffen. Die Ausbeute an roher Säure beträgt etwa 80 pCt. der theoretisch möglichen.

Das Silbersalz, in der üblichen Weise dargestellt, bildet einen weissen Niederschlag.

0.2062 g Sbst.: 0.0548 g Ag.

$C_{21}H_{17}O_2Ag$. Ber. Ag 26.41. Gef. Ag 26.58.

Ester, sowie ein Bromproduct der Säure sind gleichfalls schon dargestellt. Auch ist die Condensation schon mit einigen anderen Benzolhomologen ausgeführt worden. Wir werden darüber weiter berichten, sobald das Verhalten dieser Verbindungen näher erforscht sein wird.

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

470. A. Bistrzycki und E. Stelling: Das Verhalten von Brom zu den ungesättigten Condensationsproducten aus substituirten Benzaldehyden und Benzylcyanid.

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Es ist bereits eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Körpern bekannt, die trotz der in ihnen vorhandenen Doppelbindung Brom zu addiren nicht im Stande sind. C. Liebermann¹⁾ hat mehrere ungesättigte Säuren citirt, denen das Bromadditionsvermögen fehlt. Wie er — wohl mit Recht — annimmt, wird in diesen Fällen die Aufnahme der Bromatome dadurch verhindert, dass andere, stark negative Radicale an die Aethylenkohlenstoffatome (d. h. die unter einander doppelt gebundenen Kohlenstoffatome) bereits gebunden sind. Alltin es giebt, wie Biltz (loc. cit. pag. 234 u. 263) ausführt, auch ungesättigte Verbindungen, deren Unvermögen, Brom zu addiren, sich auf die eben genannte Art nicht erklären lässt, sondern bei denen allem Anscheine nach die relativ grosse Raumerfüllung der an die

¹⁾ Diese Berichte 28, 144 [1895]. Andere ungesättigte Verbindungen, bei denen die Bromaddition ausblieb, nennen: Biltz, Ann. d. Chem. 296, 231 [1897]; Auwers, ebenda S. 234; Riedel, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 54, 542 [1896]; Fulda, Monatsh. f. Chem. 20, 712 [1899]; Stelling, Inaug.-Dissert. (Freiburg [Schweiz], 1898), S. 29, 30 u. 35.