Wir unterlassen es, auf Grund unserer früheren Untersuchung¹⁾, welche durch obige Angabe eine weitere Stütze erlangt hat, und im Hinblick auf die Ausführungen v. Rothenburg's²⁾ seine diesbezüglichen Mittheilungen zu erörtern.

Gonville und Cajus College, Cambridge.

203. A. Bistrzycki und J. Flatau: Ueber die Condensation von Mandelsäure mit Phenolen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 8. April von Hrn. A. Bistrzycki.)

Bei der Condensation³⁾ von *o*-Aldehydsäuren mit Phenolen reagiren die ersteren, z. B. die Phtalaldehydsäure, in ihrer zuerst von Liebermann⁴⁾ beobachteten desmotropen Form als Oxy-

phtalide, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CHOH} \diagup \end{array} \text{O}$, also als Derivate aromatischer Alkohole,

wenn man eine höchstens 73procentige Schwefelsäure als condensirendes Mittel benutzt. Dieser Befund hat uns veranlasst, die ähnlich constituirten aromatischen Alkoholsäuren, zunächst die Mandelsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$, auf ihre Condensationsfähigkeit mit Phenolen zu prüfen.

Indem wir im Folgenden über die ersten Ergebnisse unserer Untersuchung berichten, behalten wir uns das weitere Studium dieser Reaction vor.

Erhitzt man ein fein zerriebenes Gemisch von Mandelsäure (5 Theile) und überschüssigem Phenol (7 Theile) mit 73procentiger Schwefelsäure (20 Theile), so erhält man zuerst eine klare Lösung, die sich aber bei weiterem Erhitzen bald trübt und eine Oelschicht abscheidet. Man kühlt nun ab und verdünnt mit Wasser, wobei das Oel sich in eine ziemlich feste Masse verwandelt, welche in siedendem Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten scheidet sich ein in zugespitzten Prismen krystallisirender, weisser Körper aus, der, zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, bei 113—114° schmilzt und unter nur geringer Zersetzung bei 337° siedet. Er ist schon in der Kälte in Benzol und Chloroform, in der Hitze in Alkohol und Eisessig leicht löslich. In verdünnter Sodalösung ist er in der Kälte kaum löslich,

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Journ. chem. Soc. N.F. 50, 230 und 51, 69.

³⁾ Bistrzycki und Oehlert, diese Berichte 27, 2632.

⁴⁾ Diese Berichte 19, 2284; vergl. Allendorff, diese Berichte 24, 2351.

wird aber bei längerem Kochen damit, sowie sofort und schon bei gewöhnlicher Temperatur von verdünnter Natronlauge gelöst. Diesem Verhalten nach und zufolge der

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_2$.

Procente: C 80.00, H 4.76

Gef. » » 79.42, » 4.90 (mit Kupferoxyd)

» » » 79.75, » 5.06 (mit Bleichromat)

ist das Condensationsproduct ein Lacton, welches nach der folgenden Gleichung entstanden und als (wahrscheinlich o-) Oxydiphenylessigsäurelacton zu bezeichnen ist:

Wenn dabei das alkoholische Hydroxyl der Mandelsäure mit einem in Orthostellung zum Phenolhydroxyl befindlichen Wasserstoffatom ausgetreten ist, so ist ein γ -Lacton entstanden. Da nun bekanntlich die γ -Lactone sich mit besonderer Leichtigkeit bilden, halten wir diese Art der Condensation für sehr wahrscheinlich. Gestützt wird diese Vermuthung durch die Thatsache, dass auch *p*-Kresol sich mit der Mandelsäure sehr leicht in analoger Weise condensirt.

Die Ausbeute an Oxydiphenylessigsäurelacton lässt noch viel zu wünschen übrig. Sie betrug bisher nur etwa 22 pCt. der theoretischen. In den alkoholischen Mutterlaugen bleibt in reichlicher Menge ein noch nicht weiter untersuchter öliges Körper.

Oxydiphenylessigsäure, $HO \cdot C_6H_4 > CH \cdot COOH$, wird als Natriumsalz durch längeres Kochen des Lactons mit Sodalösung erhalten. Die durch Zusatz von Salzsäure in der Kälte ausgefällte Säure wurde aus Benzol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O_3$.

Procente: C 73.68, H 5.26.

Gef. » » 73.28, » 5.69.

Sie krystallisirt in vierseitigen, zu sternförmigen Aggregaten vereinigten Täfelchen und schmilzt nach vorherigem Erweichen bei $85-87^\circ$.

Das Silbersalz, aus der kalten Lösung des Ammoniumsalzes durch Zusatz von Silbernitratlösung ausgefällt, bildet einen weissen Niederschlag.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}O_3Ag$.

Procente: Ag 32.24.

Gef. » » 31.94.

wurde ganz analog dem obigen Phenolderivat aus Mandelsäure und

p-Kresol dargestellt. Es krystallisirt in dünnen Prismen und schmilzt bei 106°, ähnelt im Uebrigen dem Oxydiphenylelessigsäurelacton.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$.

Procente: C 80.36, H 5.36.

Gef. » » 80.08, » 5.33.

Die zugehörige

Phenyl-*p*-Kresylelessigsäure, $\text{CH}_3(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH} \cdot \text{COOH}$,

wurde analog der Oxydiphenylelessigsäure dargestellt. Sie krystallisirt aus Benzol in kleinen, vierseitigen Tafeln, schmilzt bei 118° und ist schon in kaltem Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}O_3$.

Procente: C 74.38, H 5.78,

Gef. » » 74.03, » 6.07.

Org. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

204. George F. Jaubert: Ueber das Phenolnaphtaleïn.

(Eingegangen am 27. April.)

Vor 12 Jahren versuchte A. Terrisse¹⁾, ob man nicht aus der Naphtalsäure (1:8-Naphtalindicarbonsäure) und den Phenolen phtaleïnähnlich constituirte Körper darstellen könne und vielleicht noch durch weitere Condensation zu gemischten Oxyanthrachinonen gelangen werde. Bei diesen Versuchen ergab sich jedoch, dass die Naphtalsäure auf das gewöhnliche Phenol weder mit Hülfe von concentrirter Schwefelsäure noch von Zinkchlorid oder Zinnchlorid, weder bei 130° noch bei höherer Temperatur reagirte. Dagegen wirkte die Naphtalsäure auf Resorcin bei ca. 240—260° ein und gab einen in Alkalien mit prachtvoller Fluorescenz löslichen Körper. Spätere Versuche mit Hydrochinon, Phloroglucin, Brenzcatechin und Pyrogallol ergaben nur negative Resultate.

Weitere Versuche zur Darstellung des Phenolnaphtaleïns wurden im Sommersemester 1892 im Genfer Universitätslaboratorium von Hrn. Dr. Rabinerson angestellt, es gelang ihm jedoch nicht, bessere Resultate zu erhalten.

Die Angabe von Terrisse kann ich nur bestätigen. Naphtalsäureanhydrid wirkt auf Phenol nicht ein, wenn concentrirte Schwefelsäure, Chlorzink oder Zinnchlorid als Condensationsmittel zur Anwendung kommen, wird aber Aluminiumchlorid angewendet, so erhält man mit grosser Leichtigkeit das gesuchte Phenolnaphtaleïn.

¹⁾ André Terrisse: Ueber die Einwirkung der Naphtalsäure auf Resorcin. Inaug.-Diss. Würzburg 1883. S. a. Ann. d. Chem. 227, 133.