

Hexylbenzol racemisirt sich weder beim 6-stündigen Erhitzen mit Natriumalkoholat auf dem Wasserbade, noch beim 9-stündigen Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohre auf 160°. Es ist daher die starke Abnahme des Drehungsvermögens beim Uebergange von Hexenyl- in Hexyl-Benzol lediglich eine Folge der Aufhebung der Doppelbindung.

	Sdp.	$d_{40}^{t^{\circ}}$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$n_D$	$t^{\circ}$
$C_{12}H_{16}$ Metho-(1 <sup>3</sup> )-pen- ten-(1 <sup>1</sup> )-yl-benzol	100—103° bei 9.5 mm	0.8906 [15°]	+ 50.3°	+ 80.56°	1.5277	} 15°
$C_{12}H_{18}$ Metho-(1 <sup>3</sup> )-pen- tylbenzol	90.5—91.5° bei 9.5 mm 220° bei 757 mm	0.8644 [14.5°]	+ 17.2°	+ 27.89°	1.4896	

Ueber den Einfluss, den Kernsubstituenten auf das Drehungsvermögen der Benzole ausüben, wird in der nächsten Mittheilung berichtet werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 101. A. Bistrzycki und Joseph Gyr: Ueber die Abspaltung von Kohlenoxyd aus tertiären Säuren mittels concentrirter Schwefelsäure (Darstellung von Diphenyl-*p*-tolyl-carbinol).

(Eingegangen am 5. Februar 1904.)

Gemeinsam mit C. Herbst hat der Eine von uns<sup>1)</sup> gezeigt, dass die *p*-Oxytriphenylessigsäure beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure glatt Kohlenoxyd abspaltet und in *p*-Oxytriphenylcarbinol übergeht und zwar schon bei Zimmertemperatur, während die analoge Reaction bei einem Dibromderivat der obigen Säure erst bei etwa 50° eintritt. Die *o*- und die *m*-Kresyldiphenylessigsäure erfahren diese Abspaltung von Kohlenoxyd ebenfalls leicht<sup>2)</sup>.

Um den Geltungsbereich dieser merkwürdigen Reaction<sup>3)</sup> festzustellen, ist im unterzeichneten Laboratorium eine Anzahl von Unter-

<sup>1)</sup> Bistrzycki und Herbst, diese Berichte 34, 3073 [1901].

<sup>2)</sup> Bistrzycki und Zurbriggen, diese Berichte 36, 3558 [1903].

<sup>3)</sup> Andere, jedoch nicht analoge Kohlenoxyd-Abspaltungen sind beobachtet worden bei der Destillation von Oxalessigestern (W. Wislicenus, diese Berichte 27, 793 [1894]) und beim Uebertreiben des  $\alpha$ -Brom-Propionyl-Phenylessigesters mit Wasserdampf (Dimroth und Feuchter, diese Be-

suchungen im Gange. Wir haben zunächst die leicht darstellbare Diphenyl-*p*-tolylelessigsäure von Bistrzycki und Wehrbein<sup>1)</sup> in dieser Richtung näher studirt.

Diphenyl-*p*-tolyl-carbinol,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\overset{(1)}{\text{C}}(\overset{(4)}{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3})\text{OH}$ .

Nach dem Uebergiessen von 10 g fein gepulverter Diphenyl-*p*-tolylelessigsäure mit ungefähr 250 ccm destillirter Schwefelsäure geht Erstere beim Umrühren unter Kohlenoxydentwicklung alsbald in Lösung. Wird diese klare, braunrothe Lösung nach mehrstündigem Stehen unter Umrühren in kaltes Wasser (2 L) gegossen, so werden weissliche Flocken abgeschieden, die sich allmählich als schwach bräunlich gefärbter Niederschlag zu Boden setzen. Kocht man dieses auf Thon getrocknete Rohproduct in Benzollösung einige Zeit unter Zusatz von Thierkohle, filtrirt und lässt den grössten Theil des Benzols verdunsten, so erhält man farblose, octaëderähnliche Doppelpyramiden vom Schmp. 72—73°. Die Analyse erweist, dass das erwartete Carbinol vorliegt.

0.2042 g Sbst.: 0.6576 g CO<sub>2</sub>, 0.1298 g H<sub>2</sub>O. — 0.1986 g Sbst.: 0.6386 g CO<sub>2</sub>, 0.1226 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 87.59, H 6.57.  
Gef. • 87.82, 87.70, » 7.06, 6.86.

Dass die Reaction quantitativ vor sich geht, folgt nicht nur aus der erhaltenen Ausbeute an rohem Carbinol, die etwa 90 pCt. der theoretisch möglichen beträgt, sondern auch aus der quantitativen Bestimmung des abgespaltenen Kohlenoxyds, das mit Hilfe eines Kohlendioxydstromes über Kalilauge im Apparat von H. Schiff<sup>2)</sup> aufzufangen und gemessen wurde<sup>3)</sup>.

0.688 g Sbst.: 61.2 ccm CO (21°, 715 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>—CO. Ber. CO 9.27. Gef. CO 9.56.

Versuche, das Diphenyl-*p*-tolylcarbinol auch durch einstündiges Erhitzen der Diphenyltolylelessigsäure auf 20° über ihren Schmelzpunkt zu erhalten, blieben resultatlos; die Säure zeigte sich danach unverändert.

Beim Destilliren unter stark vermindertem Druck (12 mm) erleidet das Carbinol eine geringe Zersetzung. Der Siedepunkt ist in

---

richte 36, 2252 [1903]). Auch sei erinnert an die Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser beim Erwärmen von  $\alpha$ -Oxysäuren mit concentrirter Schwefelsäure (vergl. v. Pechmann, Ann. d. Chem. 264, 261 [1891]).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3080 [1901]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 13, 883 [1880].

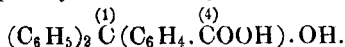
<sup>3)</sup> Die bis hierher beschriebenen Versuche habe ich zuerst gemeinsam mit Hrn. A. Schick ausgeführt, alle weiteren in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. J. Gyr.

Folge dessen nicht scharf; er lag ungefähr bei 227°. Das etwas grünlich gefärbte Destillat bestand aus fast reinem Carbinol. — In den meisten organischen Lösungsmitteln ist das Carbinol schon in der Kälte leicht löslich, in kaltem Ligroin ziemlich leicht. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, färbt es sich zunächst braunorange und liefert dann eine Lösung von grünstichiger Orangefarbe. Die Lösung in Eisessig ist farblos; auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure färbt sie sich gelb, auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure bräunlich gelb<sup>1)</sup>.

Um die Constitution der Verbindung als Diphenyl-tolylcarbinol vollkommen sicher zu stellen, wurde sie oxydirt. Es war ja nämlich noch nicht ganz streng bewiesen, dass die Säure, aus der das Carbinol erhalten wurde, wirklich eine Diphenyl-tolylessigsäure und nicht etwa die isomere Benzyl-diphenylessigsäure,  $(C_6H_5)_2C(CH_2.C_6H_5).COOH$ , wäre. Im letzteren Falle wäre das Product der Kohlenoxydabspaltung ein Benzyl-diphenylcarbinol und müsste bei der Oxydation ein Benzoyl-diphenylcarbinol (eventuell Benzophenon) liefern. Der Versuch hat aber ergeben, dass bei der Oxydation eine Triphenylcarbinolcarbonsäure entsteht, wie es von einem Diphenyltolylcarbinol zu erwarten ist. Damit ist nicht nur die Constitution des Carbinols, sondern auch die der Säure, aus der es erhalten wurde, gesichert.

Dass letztere Säure, wie auch das Carbinol als *p*-Tolylderivate anzusprechen sind, war a priori anzunehmen. Es wird überdies mit Bestimmtheit erwiesen sowohl durch die Ueberführung des Carbinols in Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure und Diphenyl-*p*-tolylmethan, wie auch durch die am Schlusse beschriebene Synthese des Carbinols aus *p*-Toluylsäureester.

Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure,



3 g Diphenyl-*p*-tolylcarbinol wurden mit einem Gemisch aus 12 g Kaliumbichromat, 18 g reiner Schwefelsäure und ungefähr 25 ccm Wasser drei Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sich auf der Flüssigkeit eine schwarze, zähe, beim Abkühlen rasch erstarrende Masse ausschied. Diese wurde zerrieben, mit Wasser gut ausgewaschen und mit sehr verdünnter Natronlauge ausgekocht. Aus der filtrirten, schwach gelblich gefärbten Lösung fiel auf Salzsäurezusatz eine Säure in weissen Flocken aus, welche nach dem Trocknen und Umkrystal-

<sup>1)</sup> Vergl. Gomberg, diese Berichte 36, 385 [1903], Anm.

lisiren aus Benzol in mikroskopischen, kurzen Nadelchen erhalten wurde<sup>1)</sup>.

0.2035 g Sbst.: 0.5855 g CO<sub>2</sub>, 0.0962 g H<sub>2</sub>O. — 0.2015 g Sbst.: 0.5824 g CO<sub>2</sub>, 0.0960 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 78.95, H 5.26.

Gef. » 78.47, 78.83, » 5.25, 5.29.

Die Analyse stimmt auf die erwartete Triphenylcarbinol-*p*-carbon-säure, die bereits von Hemilian<sup>2)</sup> und dann von O. Fischer und Albert<sup>3)</sup> erhalten worden ist. Unsere Säure schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren bei 187°, wie Hemilian angegeben hatte; doch stieg der Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisiren aus Benzol bis auf 200° (Fischer und Albert: 200°). Die Säure blieb übrigens — entgegen der Hemilian'schen Angabe — selbst bei halb-stündigem Erhitzen auf 270° (Badtemperatur) im wesentlichen unverändert.

Um die Identität der vorliegenden Säure mit der von Hemilian ganz sicher zu stellen, haben wir unsere Säure durch Kochen mit Baryumcarbonat und Wasser in das Baryumsalz übergeführt, das nach letzterem Autor mit 7 Molekülen Wasser krystallisiren soll. Auch das von uns erhaltene Salz besass diesen Krystallwassergehalt, sowie die von Hemilian angegebenen physikalischen Eigenschaften.

0.3283 g Sbst. (lufttrocken): 0.0463 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba + 7aq. Ber. H<sub>2</sub>O 14.49. Gef. H<sub>2</sub>O 14.10.

0.2562 g Sbst. (krystallwasserfrei): 0.0781 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba. Ber. Ba 18.44. Gef. Ba 17.94.

Wird das Baryumsalz mit Salzsäure zersetzt, so scheidet sich die Säure unverändert aus und zeigt, aus Benzol umkrystallisirt, wieder den Schmp. 200°.

Diphenyl-*p*-tolylmethan, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sup>(1)</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>)<sup>(1)</sup>.

Die Reduction des Diphenyl-*p*-tolylcarbinols zu dem bereits von E. und O. Fischer<sup>4)</sup> auf anderen Wegen (s. unten) erhaltenen Diphenyl-*p*-tolylmethan vollzieht sich leicht und mit beinahe quantitativer Ausbeute, wenn man eine Lösung des Carbinols in Eisessig mit geraspelttem Zink zwei bis drei Stunden kocht, filtrirt und mit viel Wasser versetzt. Der allmählich in Flocken sich ausscheidende, weisse Niederschlag wurde getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Schmp. 69—70°.

<sup>1)</sup> Alle Verbrennungen erfolgten im Platinschiffchen unter langem Erhitzen im Sauerstoffstrom.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 7, 1210 [1874]. <sup>3)</sup> ibid. 26, 3081 [1883].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 194, 263 und 265 [1878].

0.2011 g Sbst.: 0.6825 g CO<sub>2</sub>, 0.1267 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 93.02, H 6.98.

Gef. » 92.56, » 7.00.

Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen den Angaben von E. und O. Fischer, welche den Schmp. 71° gefunden haben.

Schon Hemilian<sup>1)</sup> hatte versucht, das Diphenyltolylmethan durch Condensation von Benzhydrol und Toluol mit Hilfe von Phosphor-pentoxyd darzustellen; er erhielt es dabei in unreinem Zustande als Flüssigkeit, aus welcher erst E. und O. Fischer (l. c.) das reine Diphenyl-*p*-tolylmethan abzuschneiden vermochten. Wir haben nun gefunden, dass die letztere Condensation ohne weiteres ein sehr reines Product liefert, wenn man als condensirendes Mittel Zinntetrachlorid anwendet.

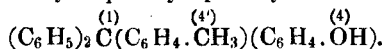
2 g Benzhydrol werden in warmem Toluol gelöst und 2 g Zinntetrachlorid zugegeben, wobei die Lösung eine schwache Gelbfärbung annimmt. Nach einstündigem Kochen lässt man das Gemisch erkalten, wäscht es mit Wasser, hebt die Toluolschicht ab und schüttelt sie zur Entfernung der letzten Spuren Zinntetrachlorid mit Sodalösung durch. Die wiederum abgehobene und filtrirte Toluolschicht hinterlässt beim Eindunsten in sehr guter Ausbeute einen weissen Krystallbrei, welcher nach dem Trocknen aus Ligroïn sehr leicht in Nadeln vom Schmp. 69—70° krystallisirt. Mit concentrirter Schwefelsäure zerrieben, bleiben die Krystalle ungefärbt und gehen nicht merklich in Lösung.

0.2850 g Sbst.: 0.9714 g CO<sub>2</sub>, 0.1800 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 93.02, H 6.98.

Gef. » 92.96, » 7.02.

*p*-Oxytriphenyl-*p'*-tolylmethan,



Versetzt man in der Weise, wie es v. Baeyer und Villiger<sup>2)</sup> für die Condensation von Triphenylcarbinol und Phenol angegeben haben, eine Lösung von 3 g Diphenyl-*p*-tolylcarbinol und 9 g Phenol in 70 ccm Eisessig mit 15 g reiner Schwefelsäure und lässt die rothbraune Mischung einige Tage stehen, so fällt auf Wasserzusatz ein schwach rothbraunes, öliges Product aus, das bei längerem Zerreiben mit Wasser erstarrt. Die Rohausbeute ist quantitativ. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in mikroskopischen, weissen Nadelchen oder wetzsteinförmigen Kryställchen vom Schmp. 201°, die in Aether, Eisessig, Benzol sehr leicht, in kaltem Alkohol schwerer, in Ligroïn erst beim Erwärmen erheblich löslich sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 1209 [1874]; vergl. auch 16, 2369 [1883].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 3018 [1902].

0.1875 g Subst.: 0.6120 g CO<sub>2</sub>, 0.1088 g H<sub>2</sub>O.

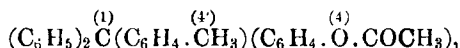
C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 89.14, H 6.29.

Gef. » 89.02, » 6.45.

Die Verbindung löst sich in kochender normaler Kalilauge zu einer trüben Flüssigkeit, die beim Erkalten gallertartig erstarrt. Fügt man dann Wasser hinzu, so geht diese Gallerte — offenbar das Kaliumsalz — in freies *p*-Oxytriphenyl-*p'*-tolylmethan über, das sich als Pulver ausscheidet. Diese hydrolytische Spaltung erfolgt in der Kälte allmählich, beim Erwärmen rasch; sie ist so gut wie vollständig, da die filtrirte, alkalische Mutterlauge beim Ansäuern kaum getrübt wird. Auch auf Zusatz eines geringen Ueberschusses von Natriumäthylat zu der absolut-alkoholischen Lösung der Substanz fällt kein festes Natriumsalz aus; durch Zusatz von Wasser erfolgt Abscheidung der unveränderten Substanz. Ebensowenig konnte auf dem von v. Baeyer und Villiger eingeschlagenen Wege, nämlich durch Versetzen der ätherischen Lösung mit Kalilauge (bezw. Natriumäthylat und wenigen Tropfen Wasser) ein festes Salz erhalten werden.

Zwar spricht schon das Verhalten gegen kochende normale Kalilauge für die Formel (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OH). Um aber die Anwesenheit eines Phenolhydroxyls noch weiter zu beweisen, wurde die Substanz acetylirt.

*p*-Acetoxytriphenyl-*p'*-tolylmethan,



wurde durch kurzes Kochen des *p*-Oxytriphenyl-*p'*-tolylmethans mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhalten. Weisse Nadeln vom Schmp. 135° (aus Alkohol).

0.2107 g Subst.: 0.6622 g CO<sub>2</sub>, 0.1183 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 85.71, H 6.12.

Gef. » 85.72, » 6.24.

Die Löslichkeitsverhältnisse ähneln denen des Oxymethankörpers. Wird die Verbindung durch einstündiges Kochen mit alkoholischem Kali entacetylirt und die Lösung mit viel Wasser versetzt, so fällt wieder das freie *p*-Oxytriphenyl-*p'*-tolylmethan (Schmp. 201°) direct aus.

Zum Vergleiche mit Letzterem haben wir auch das *p*-Oxytetraphenylmethan von v. Baeyer und Villiger dargestellt. Es erwies sich als kaum löslich in wässrigen Alkalien. Sein Natriumsalz erhielten wir in Form schöner Nadelbüschel, als wir die ätherische Lösung des Phenolkörpers mit Natriumäthylat und einigen

Tropfen Wasser versetzten<sup>1)</sup>. Es wird, abfiltrirt und mit kaltem Wasser versetzt, leicht und vollständig hydrolysiert. — Zum weiteren Vergleiche stellten wir vom *p*-Oxytetraphenylmethan auch das noch nicht bekannte Acetylderivat her und zwar in der gleichen Art wie das vorige.

*p*-Acetoxy-tetraphenylmethan,  $(C_6H_5)_3C^{(1)}(C_6H_4.O.COCH_3)^{(4)}$ , büschelförmig vereinigte Nadelchen vom Schmp. 175° (aus Alkohol). Sie sind schon in der Kälte leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Eisessig und Alkohol; in Aether und Ligroin lösen sie sich in der Wärme.

0.2005 g Sbst.: 0.6265 g CO<sub>2</sub>, 0.1063 g H<sub>2</sub>O. — 0.2330 g Sbst.: 0.7300 g CO<sub>2</sub>, 0.1233 g H<sub>2</sub>O.

$C_{27}H_{22}O_2$ . Ber. C 85.72, H 5.82.  
Gef. » 85.22, 85.45, » 5.89, 5.88.

Nach dem Verseifen des Acetylproductes durch einstündiges Kochen mit alkoholischem Kali schied sich auf Zugabe von Wasser zu der Lösung das Kaliumsalz als kleisterähnliche Masse aus, die sich weder filtriren noch mit Wasser auswaschen liess. Das Salz wurde durch kaltes Wasser langsam, durch heisses rasch hydrolysiert.

Diphenyl-*p*-tolyl-chlor-methan,  $(C_6H_5)_2CCl(C_6H_4.CH_3)^{(1)(4)}$ .

Der Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor vollzieht sich leicht wenn man die concentrirte, ätherische Lösung des Diphenyl-*p*-tolyl-carbinols mit trockenem Salzsäuregas sättigt. Das alsbald auskrystallisirende Chlorid wurde aus Aether unkrystallisirt. Rhombenförmige Blättchen vom Schmp. 99°, leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, etwas weniger in Alkohol und Eisessig.

0.2638 g Sbst.: 0.1264 g AgCl.

$C_{20}H_{17}Cl$ . Ber. Cl 12.14. Gef. Cl 11.66.

Beim Erhitzen dieses Körpers im Kohlendioxydstrome auf 160° liess sich eine starke Salzsäure-Entwicklung beobachten<sup>2)</sup>. Das dabei zurückbleibende Spaltungsproduct wurde noch nicht näher untersucht.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass die *p*-Methyltriphenyl-essigsäure die Kohlenoxydabspaltung ganz ebenso leicht erfährt wie

<sup>1)</sup> Vergl. die Angaben von v. Baeyer und Villiger (a. a. O.) für das Kaliumsalz.

<sup>2)</sup> Wie beim Triphenylchlormethan; vergl. E. und O. Fischer, Ann. d. Chem. 194, 257 [1878].

die bisher untersuchten *p*-Oxytriphenylelessigsäuren. Es wurde nun noch in dieser Beziehung das Verhalten einer *p*-carboxylirten Triphenylelessigsäure studirt, die sich leicht darstellen liess durch Oxydation der Diphenyl-*p*-tolylelessigsäure.

*p*-Carboxy-triphenylelessigsäure,  $(C_6H_5)_2C^{(1)}(C_6H_4)^{(4)}.COOH.COOH$ .

Zu einer auf dem Wasserbade erwärmten Lösung von 10 g Diphenyl-*p*-tolylelessigsäure in verdünnter Sodalösung lässt man ganz allmählich eine 3 procentige Lösung von 12.5 g Kaliumpermanganat hinzutropfen und erwärmt dann zur Vollendung der Reaction noch etwa 2 Stdn. Der Ueberschuss von Kaliumpermanganat wurde durch Zugabe von Methylalkohol entfernt, das ausgeschiedene Mangandioxydhydrat abfiltrirt und die gebildete Dicarbonsäure aus dem Filtrat durch verdünnte Salzsäure ausgefällt. Die Ausbeute an schwach gelblich gefärbtem Rohproduct beträgt 10 g. Die Säure krystallisirt aus Eisessig + Wasser in durchsichtigen, mikroskopischen, in der Mitte tönnchenartig aufgetriebenen Prismen, aus Alkohol in kurzen, geraden Prismen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, schwerer in Aether, so gut wie unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform; bei 246–247° zersetzt sie sich unter Braunfärbung.

0.2253 g Sbst.: 0.6237 g CO<sub>2</sub>, 0.1030 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 75.90, H 4.82.

Gef. » 75.50, » 5.08.

Das Disilbersalz fällt beim Versetzen der neutralen ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat als weisser Niederschlag aus.

0.3628 g Sbst.: 0.1426 g Ag.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>. Ber. Ag 39.54. Gef. Ag 39.31.

Die *p*-Carboxytriphenylelessigsäure löst sich in reiner Schwefelsäure mit braunrother Farbe und unter Kohlenoxyd-Entwicklung. Beim Eingiessen dieser Lösung in Wasser scheidet sich ein Product in weissen Flocken ab, welches sich nach dem Umkrystallisiren aus Benzol als die oben beschriebene Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure vom Schmp. 200° erweist.

0.2284 g Sbst.: 0.6580 g CO<sub>2</sub>, 0.1088 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 78.95, H 5.26.

Gef. » 78.57, » 5.29.

Die Reaction geht also auch hier in dem erwarteten Sinne vor sich.

Triphenylmethan-*p*-carbonsäure,  $(C_6H_5)_2CH^{(1)}(C_6H_4)^{(4)}.COOH$ .

Erhitzt man die *p*-Carboxytriphenylelessigsäure im Schwefelsäurebade einige Zeit wenig über ihren Schmelzpunkt, so macht sich eine starke Kohlendioxydentwicklung bemerkbar. Die rothbraune Schmelze



wurde in verdünnter, heisser Sodalösung gelöst. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt das Natriumsalz in feinen, quadratähnlichen, silberglänzenden Blättchen aus. Werden dieselben abfiltrirt und wieder in Wasser gelöst, so wird auf Zusatz von Salzsäure die Methancarbon-säure schon recht rein erhalten. Zur Analyse wurde sie aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Weisse Nadeln vom Schmp. 162°.

0.2106 g Subst.: 0.6456 g CO<sub>2</sub>, 0.1086 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.33, H 5.56.

Gef. » 83.60, » 5.73.

Die Säure ist bereits von O. Fischer und Albert<sup>1)</sup> aus dem *p*-Cyantriphenylmethan dargestellt worden mit dem Schmp. 161°. Die Löslichkeitsverhältnisse unserer Säure stimmen mit den Angaben dieser Autoren überein. Wie aus den Versuchen von O. Fischer und Albert, ergibt sich auch aus den unseren, dass die von H. Oppenheimer<sup>2)</sup> als Triphenylmethan-*p*-carbonsäure beschriebene Säure nicht als solche aufzufassen ist.

#### Zweite Synthese des Diphenyl-*p*-tolyl-carbinols.

Mindestens ebenso leicht wie nach dem eingangs geschilderten Verfahren lässt sich das Diphenyl-*p*-tolylcarbinol auch mit Hilfe der Grignard'schen Reaction darstellen:

Zu einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid, welche aus 31 g Brombenzol, 4.5 g zerschnittenem Magnesiumband, einer Spur Jod und etwa 100 ccm Aether bereitet war, wurden tropfenweise 13.8 g *p*-Toluylsäuremethylester in 40 ccm trockenem Aether unter Erwärmen zugeben; dabei wurde die Lösung allmählich milchig getrübt. Nach dem Zusatz der Esterlösung wurde noch 2 Stunden erwärmt und dann zur Zersetzung der entstandenen Magnesiumdoppelverbindung unter Abkühlung ungefähr 1 L Wasser zugefügt. Aus dem Gemisch schied sich nach einigem Stehen basisches Magnesiumbromid aus, das durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure wieder in Lösung gebracht wurde. Nun wurde das Ganze tüchtig durchgeschüttelt und die ätherische Schicht abgehoben. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurden überschüssiges Brombenzol und unveränderter Ester mit Wasserdampf übergetrieben. Der ölige Destillationsrückstand erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Die Ausbeute an getrocknetem Rohproduct betrug 20 g. Es wurde aus Benzol umkrystallisirt und erwies sich im Schmelzpunkte, in der Krystallform und den sonstigen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Diphenyl-*p*-tolylcarbinol identisch.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 3080 [1893].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 2029 [1856].

<sup>3)</sup> Tissier und Grignard, Compt. rend. 132, 1182 [1901]; vergl. F. Cillmann und Münzhuber, diese Berichte 36, 406 [1903].

0.2074 g Sbst.: 0.6670 g CO<sub>2</sub>, 0.1229 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 87.59, H 6.57.

Gef. » 87.71, » 6.58.

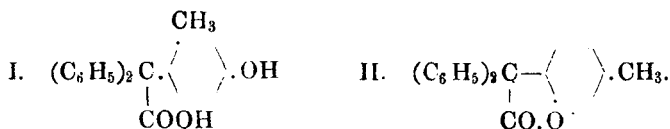
Wir haben bereits die Grignard'sche Reaction auch auf den *o*- und den *m*-Toluylsäuremethylester übertragen. Ueber die hierbei erhaltenen Resultate gedenken wir demnächst zu berichten.

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

## 102. R. Geipert: Die Condensation von Benzilsäure mit Phenolen<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 5. Februar 1904.)

Bistrzycki und Nowakowski<sup>2)</sup> haben gezeigt, dass die Benzilsäure sich leicht mit Phenol, sowie mit den drei Kresolen condensirt. Der Benzilsäurerest greift dabei und zwar vermittelt des Carbinolkohlenstoffatoms entweder in die *p*-Stellung zum Phenolhydroxyl ein, und es entstehen *p*-Oxysäuren, z. B. von der Formel I (mit dem *m*-Kresol), oder er tritt in die *o*-Stellung zum Phenolhydroxyl, indem sich das Lacton einer *o*-Oxysäure (Formel II) bildet:



Die so erhaltene *p*-Oxytriphenylessigsäure und ihre beiden Homologen haben als Ausgangsmaterial zu einer Reihe interessanter Untersuchungen gedient<sup>3)</sup>.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. A. Bistrzycki habe ich weitere Phenole mit Benzilsäure condensirt, nämlich drei Xylenole, das Thymol, das Carvacrol und die beiden Naphtole.

<sup>1)</sup> Vergl. die Inaug.-Dissertation des Verf. Freiburg (Schweiz), 1900.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **34**, 3063 [1901].

<sup>3)</sup> Bistrzycki und Herbst, diese Berichte **34**, 3073 [1901]; **35**, 3133 [1902]; **36**, 2333, 3565 [1903]; Bistrzycki und Zurbriggen, diese Berichte **36**, 3558 [1903].