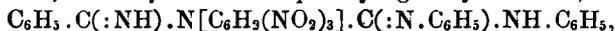


Die rotgelben Lösungen, besonders die in Aceton, zeigen schöne gelbgrüne Fluorescenz.

Auch β -Diphenylbiguanid¹⁾, sowie Biguanid selbst geben fluorescierende Pikrylverbindungen. Anhäufung von Phenylgruppen im Molekül dieser Verbindungen verschiebt die Farbe des Fluorescenzlichtes von rein grün (Pikrylbiguanid) bis gelb resp. grüngelb (Pikryldiphenylbiguanid²⁾).

3) Pikryl-2.4.5-triphenyl-guanylamidid,



wurde in analoger Weise aus 2.4.5-Triphenylguanylamidid³⁾ und Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung erhalten. Schon in der Wärme schieden sich metallisch glänzende, rote Nadeln aus, die mit Wasser und Alkohol ausgewaschen wurden. Schmp. 182°.

0.1329 g Stbst.: 21.4 ccm N (18°, 760 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_7$. Ber. N 18.67. Gef. N 18.60.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, schwieriger in Alkohol und Essigester. Die Lösungen besitzen sämtlich rote Farbe und intensive gelbe Fluorescenz, die auch bei schwach diffussem Licht sehr deutlich ist.

277. Hans v. Liebig: Darstellung von Benzilsäure.

[Mitteilung aus der Chemischen Arbeitsstätte der Universität Gießen.]

(Eingegangen am 21. April 1908.)

Bei Bedarf größerer Mengen ist die Darstellung der Benzilsäure nach E. Fischer (Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate, Vieweg & Sohn) unbequem. In folgender Weise läßt sich benzoensäurefreie Benzilsäure leicht in großer Menge und guter Ausbeute anfertigen.

Zu 100 g Benzil werden in einem Rundkolben zunächst 100 g Kaliumhydroxyd (also der vierte Teil des bei der Fischerschen Darstellungsweise benötigten) und 200 g Wasser, nach der Auflösung des Kalis noch 200 g Alkohol gefügt. Der Kolben wird auf ein kochendes Wasserbad gesetzt und von Beginn des Siedens der Flüssigkeit an noch 10—12 Minuten (nicht länger!) auf dem Wasserbad gelassen,

¹⁾ F. Emich, Wien. Monatsh. 12, 20.

²⁾ Was die Stellung der Pikrylgruppe im Molekül dieser Verbindungen sowie der folgenden betrifft, so ist aus Analogiegründen angenommen, daß der Pikrylrest in die zentrale Imidgruppe eingetreten ist.

³⁾ Diese Berichte 40, 2954 [1907].

dann wird der ziemlich stark wallende, bereits mit Krystallen durchsetzte Inhalt in ein Becherglas gegossen. Nach einigen Stunden wird der Krystallbrei auf einem gehärteten Filter abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen, dann vom Filter herabgenommen und mit 150—200 g Alkohol in einem Stutzen kalt gut verrührt; dann nochmals scharf abgesaugt und in kaltem Wasser (1—2 l) gelöst. Die filtrierte Lösung (auf etwa 2 l ergänzt) wird in einer Schale zum Kochen gebracht und mit verdünnter, kochender Schwefelsäure versetzt. Die Benzilsäure scheidet sich zum Teil in krümeliger Form, zum Teil in Nadeln aus. Das Erzeugnis ist benzoessäurefrei und nach dem Trocknen für Kondensationen ohne weiteres verwendbar. Ausbeute 90—95%. Zum Umkrystallisieren eignet sich kochendes Benzol besser als Wasser.

In den alkoholisch-alkalischen Filtraten sind noch 3—5 g Benzilsäure enthalten, die man gewinnen kann, indem man den größten Teil des Alkohols abdestilliert — am Aufhören des starken Wallens bemerkbar —, die Lösung wieder stehen läßt und die ausgeschiedenen Krystalle wie oben behandelt.

278. Hans v. Liebig: Tritan-carbonsäuren¹⁾.

[Vorl. Mitteilung aus der chemischen Arbeitsstätte der Universität Gießen.]
(Eingegangen am 22. April 1908.)

Bistrzycki gebührt das Verdienst, auf die Eignung der Mandel- und der Benzilsäure zur Darstellung von Diphenylmethan²⁾ und Tritan-Abkömmlingen hingewiesen zu haben. Für die Mandelsäurevereinigung wandte Bistrzycki als Vereinigungsmittel starke Schwefelsäure, für die Benzilsäurevereinigung Zinntetrachlorid an. Die letzte Methode gab bei manchen Phenolen schlechte Ausbeuten oder versagte, wie beim Resorcin, ganz: Fries und Kohlhaas³⁾ stellten das von mir aus Benzil und Resorcin erhaltene 2.4-Dioxytritanensäurelacton⁴⁾ aus Benzilsäure und Resorcin mit Hilfe starker, gekühlter Schwefelsäure in guter Ausbeute dar; doch führt auch diese Art, ähnlich wie die Bistrzyckis, vorzugsweise zu Oxytritanensäuren mit *p*-ständigem

¹⁾ Tritan = Triphenylmethan, Tritansäure = Triphenylmethan-carbonsäure, vergl. über die Namengebung: Journ. f. prakt. Chem. [2] 72, 115 [1905]; 74, 78 [1906].

²⁾ Für die Diphenylmethangruppe dürfte sich bei weiterem Ausbau wohl auch die Abkürzung »Ditan« empfehlen.

³⁾ Kohlhaas, Dissertation, Marburg 1905.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 72, 115 [1905].