

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].

Hydroxyl, während sich *o*-Oxysäuren in manchen Fällen nur in sehr geringer Ausbeute oder, wie bei der Phenolbenzilsäurevereinerung, überhaupt nicht bilden.

Erhitzt man molekulare Mengen Benzilsäure und Resorcin ohne jeden Zusatz im Ölbad $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden auf 180—200°, so entsteht 2.4-Dioxy-tritansäurelacton; die Schmelze braucht nur mit Wasser ausgekocht und der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert zu werden, um analysenreines Lacton in fast quantitativer Ausbeute zu liefern. Diese Leichtigkeit der Bildung, welche das 2.4-Dioxytritansäurelacton wohl zu der leichtest zugänglichen Tritansäure macht, veranlaßte die Ausdehnung der Versuche auf andere Phenole, sowie auf die Mandelsäure. Wie sich ergab, ersetzt und ergänzt dieses einfache Schmelzverfahren die Schwefelsäure- und Zinnchlorid-Anwendung vollständig und ermöglicht gleichzeitig die Gewinnung der *o*-Oxysäuren in den Fällen, in denen die beiden genannten Verfahren nur *p*-Oxysäuren liefern; manchmal entstehen neben den *p*-Oxysäuren auch deren Phenoläther.

Nachdem die Frage der Tritanfarbstoffe neuerdings wieder in den Vordergrund getreten ist und ein systematischer Ausbau der Oxytritanen wünschenswert erscheint, dürfte eine einfache Darstellungsweise der Oxysäuren, aus deren Methyläthern durch Abspaltung den Carboxyls und Entmethylierung mit Jodwasserstoff und Eisessig¹⁾ die Oxytritanen dargestellt werden können, in vielen Fällen nicht unwillkommen sein; die Grignardsche Reaktion läßt sich für die Darstellung der Tritanole, besonders bei mehrwertigen Phenolen, nicht immer verwenden.

Die Schmelzen wurden bei den folgenden, vorläufigen Versuchen zunächst zweimal mit Wasser, dann zweimal mit 5-proz. Soda ausgekocht; letztere Lösung enthält die freien Oxytritansäuren; den Rückstand bilden die Lactone. Bei Ditansäuren geht auch in die wäßrige Lösung ein Teil der Säure und in die Sodalösung ein Teil der Lactone. Die Oxytritansäurelactone ohne freies Hydroxyl lassen sich meist am besten aus Alkohol, die freien Säuren und die Lactone mit freiem Hydroxyl am besten aus Benzol umkrystallisieren. Phenol und Benzilsäure liefern zu 80—90% *p*-Oxy-tritansäure²⁾, zu 10—20% *o*-Oxytritansäurelacton³⁾.

o-Kresol liefert als sodaunlöslichen Rückstand 2-Oxy-3-methyl-tritansäurelacton. Derbe, spießige Nadeln aus Alkohol. Schmp. 136—137°.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 76, 368 [1907].

²⁾ Bistrzycki und Nowakowski, diese Berichte 34, 3063 [1001].

³⁾ Hans v. Liebig und Keim, Journ. f. prakt. Chem. [2] 76, 275 und 367 [1907]. Ann. d. Chem. 360, 206 [1908].

0.1305 g Sbst.: 0.4043 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₂. Ber. C 84.00, H 5.33.

Gef. » 84.49, » 5.95.

Die Sodalösung liefert einen Körper, der, aus Benzol umkrystallisiert, im Schmelzpunktsröhrchen über 130° sintert und bei 140—143° lebhaft aufschäumt; dann erstarrt die Masse wieder und schmilzt von neuem bei 215°. Der Analyse nach liegt der Phenoläther der 3-Methyl-4-oxytritansäure vor, der bei weiterem Erhitzen offenbar in das bei 215° schmelzende Säureanhydrid übergeht.

0.1127 g Sbst.: 0.3347 g CO₂, 0.0583 g H₂O.

C₄₉H₃₄O₅. Ber. C 81.55, H 5.50.

Gef. » 80.99, » 5.74.

m-Kresol gab die schon bekannte 2-Methyl-4-oxytritansäure¹⁾ und das ebenfalls bekannte 2-Oxy-4-methyltritansäurelacton¹⁾.

p-Kresol gab außer dem Lacton vom Schmp. 132° (Bistrzycki gibt 130° an) und der *p*-Oxysäure noch den sodalöslichen Äther der Säure, 2,2'-Methyl-4,4'-oxytritansäure-5,5'-äther: Nadeln aus Benzol, Schmp. 245°.

0.1576 g Sbst.: 0.4710 g CO₂, 0.0717 g H₂O.

C₄₂H₃₄O₅. Ber. C 81.55, H 5.50.

Gef. » 81.50, » 5.05.

Die Methyloxytritansäuren färben sich mit starker Schwefelsäure gelb bis orange gelb.

Thymol gab neben der schon bekannten *p*-Oxysäure²⁾ (derbe, krystallbenzolhaltige Krystalle aus Benzol) auch das *o*-Oxylacton, 2-Oxy-3-methyl-6-isopropyl-tritansäurelacton, doch reichte die erhaltene Menge (aus 5 g Thymol) nicht zu einer Analyse. Glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmp. 124°. Färbt sich mit starker Schwefelsäure und beim Schmelzen rot.

Hydrochinon gab das von Tarczynsky (Bistrzycki) schon beschriebene 2,5-Dioxy-tritansäurelacton³⁾. Schmp. 200—201° (Tarczynski gibt 194° an). Färbt sich mit starker Schwefelsäure gelb.

2,5-Dimethoxy-tritansäuremethylester⁴⁾. Silberglänzende, etwas graustichige Blättchen aus Alkohol. Schmp. 133°. Färbt sich mit starker Schwefelsäure zuerst olivgrün, dann rein grün.

0.1092 g Sbst.: 0.3038 g CO₂, 0.0595 g H₂O.

C₂₃H₂₂O₄. Ber. C 76.24, H 6.07.

Gef. » 75.87, » 6.05.

¹⁾ Bistrzycki und Nowakowski, diese Berichte **34**, 3063 [1901].

²⁾ Geipert (Bistrzycki), diese Berichte **37**, 668 [1904].

³⁾ Tarczynsky, Dissertation, Freiburg (Schweiz).

⁴⁾ Nach Journ. f. prakt. Chem. [2] **72**, 151 [1905] dargestellt.

Brenzcatechin gab 2.3-Dioxy-tritansäurelacton. Schöne Krystalle aus Alkohol: Schmp. 136°. Färbt sich mit starker Schwefelsäure gelb.

0.1564 g Sbst.: 0.4532 g CO₂, 0.0645 g H₂O.

Ber. C 79.47, H 4.63.

Gef. » 79.02, » 4.58.

Es sind nun somit 2.3-, 2.4-, 2.5- und 2.6-Dioxytritansäurelacton¹⁾ bekannt.

Gujacol liefert als Ausbeute ein sodalösliches Gemenge. Krystallisiert man es aus Alkohol um, so erhält man durch Eindampfen der letzten Alkoholmutterlauge und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Benzol bei 176° schmelzende Nadeln. Die Hauptmenge wurde auf 170° erhitzt, die Schmelze fein pulverisiert und zweimal mit kaltem Benzol durchgeschüttelt. Der größte Teil bleibt ungelöst; er wurde in ziemlich viel kochendem Benzol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die Hauptmasse in feinen Nadeln aus, eine weitere Menge nach Einengen des Filtrats in spießigen Krystallen. Wahrscheinlich ist der Körper mit der von Tarczynski in schlechter Ausbeute erhaltenen 3-Methoxy-4-oxy-tritansäure vom Schmp. 194° gleich. Beide Säuren lösen sich in starker Schwefelsäure mit roter Farbe unter Kohlenoxyd-Abspaltung. Analysiert wurde nur die letztere Säure.

0.1322₂ g Sbst.: 0.3663 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.1426 g Sbst.: 0.3949 g CO₂, 0.0713 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₄. Ber. C 75.44, H 5.38.

Gef. » 75.52, 75.56, » 5.53, 5.33.

Orcin gab 2.4-Dioxy-6-methyl-tritansäurelacton. Große, vielseitige Krystalle aus Benzol, die Krystallbenzol enthalten. Schmp. 177° (nach dem Trocknen auf dem Wasserbad).

0.1218 g Sbst.: 0.3555 g CO₂, 0.0561 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₃. Ber. C 79.74, H 5.06.

Gef. » 79.60, » 5.41.

Pyrogallol gab 2.3.4-Trioxo-tritansäurelacton. Aus Benzol ziemlich große Krystalle, die sich in heißer Soda leicht lösen. Schmp. 184°. Färbt sich mit starker Schwefelsäure schwach rosa.

0.1290 g Sbst.: 0.3583 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.1668 g Sbst.: 0.4638 g CO₂, 0.0664 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₃. Ber. C 75.47, H 4.40.

Gef. » 75.75, 75.77, » 4.53, 4.42.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 72, 146 [1905], dort irrtümlich als 2.4-Dioxytritansäurelacton bezeichnet.