

Experimenteller Teil

Objekttyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Mémoires de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles.
Chimie = Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in
Freiburg. Chemie**

Band (Jahr): **1 (1900-1901)**

Heft 1: **Über die Kondensation von Benzilsäure mit einigen einwertigen
Phenolen**

PDF erstellt am: **01.09.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

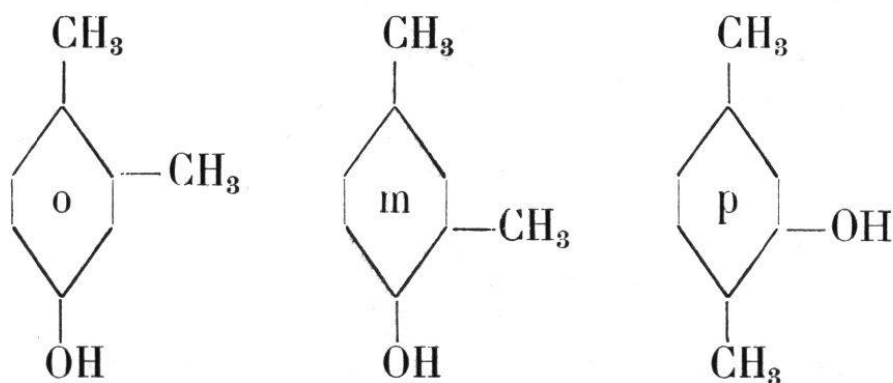
Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Ausgangsmaterialien.

Die meisten Ausgangsmaterialien zu der vorliegenden Experimentaluntersuchung, nämlich die Benzilsäure, die drei Xylenole, das Thymol, das Carvacrol und die beiden Naphtole entstammten der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin. Zu bemerken ist, dass nach gefälliger Mitteilung der genannten Firma die von ihr gelieferten, als ortho-, meta-, para- bezeichneten Xylenole die folgenden Konstitutionsformeln besitzen :



Das 4-Nitro-1-Naphtol wurde nach den Angaben von Andreoni und Biedermann ¹⁾ dargestellt.

Die Anisilsäure wurde aus Anisaldehyd gemäss der Vorschrift von Bösl er ²⁾ erhalten.

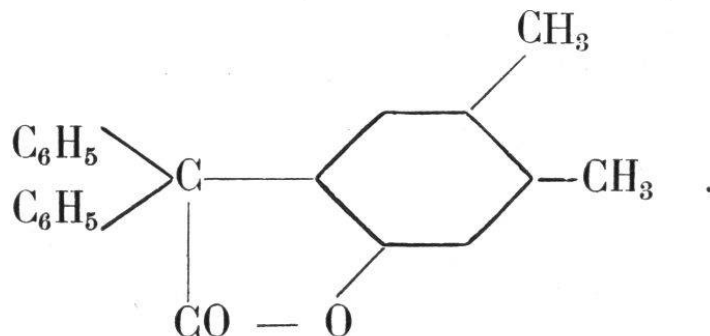
¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **6**, 342.

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 327.

I.

Kondensation von Benzilsäure mit o-Xylenol.

2-Oxy-4,5-dimethyl-triphenylelessigsäurelacton,



Die Kondensation von Benzilsäure mit o-Xylenol wurde ganz analog den ausführlichen Angaben vorgenommen, die Bistrzycki und Nowakowski über die Kondensation von Benzilsäure mit Phenol¹⁾ gemacht haben.

6 g Benzilsäure und 4 g o-Xylenol werden in ungefähr 120 ccm Benzol gelöst und mit 10 g Zinntetrachlorid auf dem Wasserbade 15 Minuten am Rückflusskühler gekocht.

Die Lösung färbt sich dabei erst schwach gelb, wird dann trübe und zuletzt unter Abscheidung einer kleinen Menge harziger Produkte wieder klar.

Nach dem Erkalten wird sie im Scheidetrichter mit überschüssiger, nicht allzu verdünnter Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt, wobei alles²⁾ Zinn als Zinnsäure abgeschieden wird. Es entstehen zwei

¹⁾ Vergl. die Inaug.-Diss. von L. Nowakowski, Freiburg (Schweiz), 1899. Seite 16.

²⁾ Vergl. Fresenius, Qual. Analyse. 16. Aufl. S. 225.

Schichten, eine untere, stark getrübe, wässerig-alkalische Lösung, auf welcher die gelb gefärbte Benzolschicht schwimmt. Letztere wird abgehoben, klar filtriert und an der Luft verdunsten gelassen. Als Rückstand hinterbleiben fast wasserhelle Krystalle, die aus Eisessig umkrystallisiert werden. Die so erhaltenen derben, meist tafelförmig ausgebildeten Krystalle schmelzen bei 178° .

Sie sind sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, leicht auch in kaltem Benzol und siedendem Eisessig, weniger in siedendem Äther; in Alkohol sind sie schwer und selbst in der Hitze nur mässig löslich, noch weniger in Ligroin.

Wie sich schon aus der Darstellung ergibt, ist die vorliegende Verbindung in kalter, verdünnter Sodälösung unlöslich, und selbst von siedender verdünnter Kalilauge wird sie nur langsam gelöst.

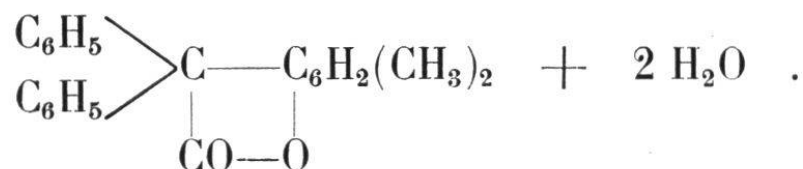
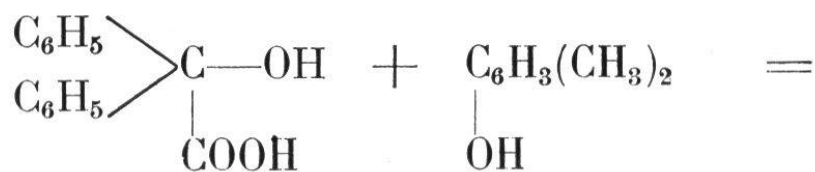
Es war von vornherein zu vermuten, dass bei der Kondensation der Benzilsäure mit o-Xylenol (unter Austritt von zwei Molekülen Wasser) ein Lacton gebildet werden würde, ganz analog wie bei der Kondensation derselben Säure mit para-Kresol. Das Verhalten der entstandenen Substanz entspricht dieser Erwartung, ebenso die Analyse, für welche der Körper bei 120° bis 130° getrocknet wurde.

0,0870 g Substanz gaben
0,2683 g Kohlendioxyd und
0,0465 g Wasser.

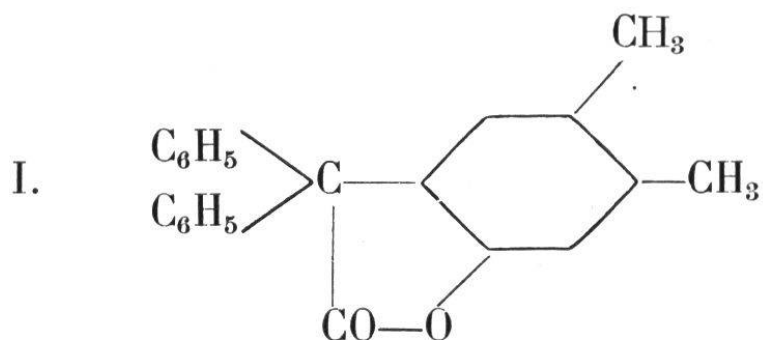
Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2$:
C 84,10 %	84,08 %
H 5,94 %	5,73 %

Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass die Reaktion zwischen Benzilsäure und o-Xylenol

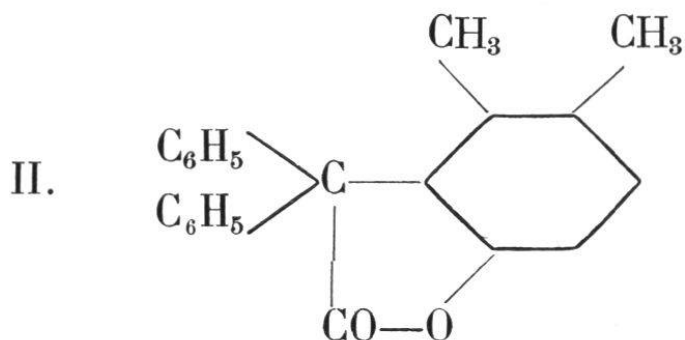
im Sinne der folgenden Gleichung vor sich gegangen ist :



Dagegen lässt sich noch nicht mit voller Sicherheit angeben, welche der beiden möglichen Strukturformeln



oder

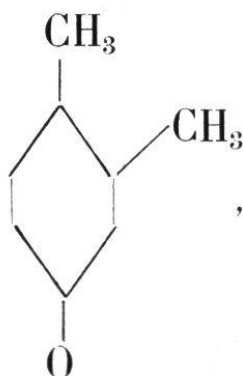


diesem Lacton zukommt.

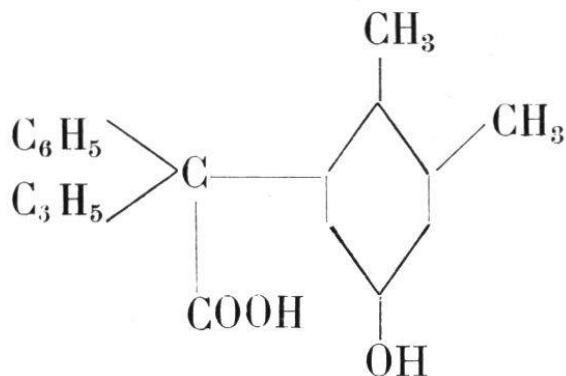
Viel wahrscheinlicher ist I, da der Körper nach Formel II zu den 1,2,3,4-Tetrasubstitutionsprodukten des Benzols gehören würde, die sich bekanntlich, anscheinend wegen der sterischen Verhältnisse, nicht leicht bilden.

Die Ausbeute, in welcher sich der Körper erhalten lässt, ist sehr befriedigend. Sie beträgt etwa 7 g, das heisst 85 % der theoretisch möglichen Menge, die gleich 8,2 wäre.

Wenn auch diese Ausbeute vermuten liess, dass das erhaltene Lacton das einzige Reaktionsprodukt wäre, so wurde dennoch die von der Benzollösung getrennte Sodalösung, nachdem sie durch Filtrieren von der suspendierten Zinnsäure befreit worden war, daraufhin untersucht, ob sie etwa eine organische Säure enthalte, ähnlich der aus Phenol und Benzilsäure entstehenden p-Oxytriphenylessigsäure. Es wäre ja nicht ganz unmöglich — wenngleich äusserst unwahrscheinlich — gewesen, dass der Benzilsäurerest ausser in die Ortho- auch noch in die Meta-Stellung zum Hydroxyl des Ortho-Xylenols,

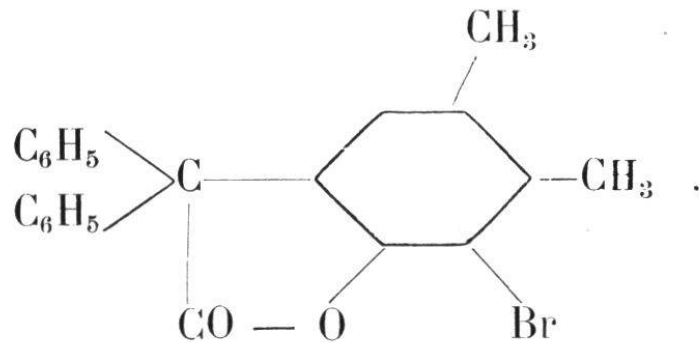


eingegriffen und so eine Säure von der Formel



geliefert hätte. Allein die Sodalösung blieb beim Ansäuern mit Salzsäure vollständig klar, enthielt also keine derartige Säure.

Brom-2-oxy-4,5-dimethyl-triphenyllessigsäurelacton,



Die Bromierung des eben beschriebenen Lactons erfolgt nicht ganz leicht. Um sie auszuführen wurden 3 g Lacton (1 Molekül), gelöst in etwa 45 ccm Eisessig, mit 1,9 g Brom (das ist die etwa $2\frac{1}{2}$ Atomen entsprechende Menge) 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Aus der hellgelben Lösung krystallisieren nach längerem Stehen rein weisse Krystalle (1,5 g) aus.

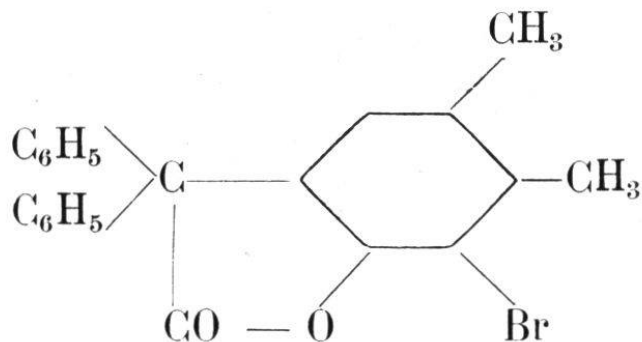
Zweckmässig regt man erst in einer kleinen Probe der Flüssigkeit die Krystallisation an, indem man jene stark abkühlt und durch Reiben mit einem Glasstab die Abscheidung von Krystallen befördert, die man dann zur Hauptflüssigkeit wieder hinzufügt.

Zur Analyse wurde das Bromprodukt zweimal aus Eisessig umkrystallisiert, aus welchem es in zu Büscheln vereinigten, weissen Nadelchen herauskommt. Sie schmelzen bei 161° nach vorherigem Erweichen. Bei 157° macht sich bereits eine ganz schwache Zersetzung bemerkbar.

Die Brombestimmung in der bei 110° — 120° getrockneten Substanz führte zu folgenden Zahlen :

0,2039 g Substanz gaben	
0,0959 g Bromsilber.	
Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{17}O_2Br$:
20,02 % Br	20,36 % Br.

Der Analyse zufolge ist ein Monobromsubstitutionsprodukt gebildet worden. Acceptiert man für das nicht bromierte Lacton die oben diskutierte Formel I, so ist dem vorliegenden Bromderivat mit grosser Wahrscheinlichkeit die Konstitutionsformel



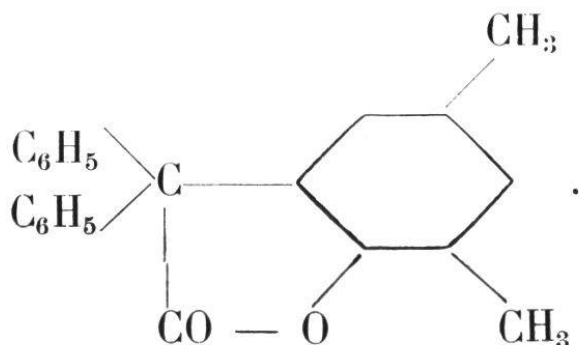
zuzuschreiben, weil man annehmen kann, dass das Brom in den leicht substituierbaren Xylenolrest und zwar in die freie Orthostellung zum Sauerstoff eingetreten ist.

Die versuchte Nitrierung des Lactons misslang, was nicht sehr überraschte, da auch das analoge vom m-Kresol derivierende Lacton keine Nitroverbindung geliefert hatte.

II.

Kondensation von Benzilsäure mit m-Xylenol.

2-Oxy-3,5-dimethyl-triphenylelessigsäurelacton,



In ganz der gleichen Weise, wie sie oben für das o-Xylenol angegeben worden ist, wurde die Kondensation von Benzilsäure mit m-Xylenol ausgeführt. Auch die Gewichtsverhältnisse waren die gleichen, doch wurde das Reaktionsgemisch etwas kürzere Zeit, nämlich nur 12 Minuten, erhitzt. Die Benzollösung hinterliess beim Abdunsten einen etwas orange gefärbten, krystallisierten Rückstand, dem nur sehr wenig Harz beigemischt war. Krystallisiert man denselben aus Eisessig um, so erhält man rein weisse Täfelchen vom Schmelzpunkt 170°.

In ihrer Löslichkeit wie auch im Verhalten gegen verdünnte Kalilauge und Soda gleicht die vorliegende Substanz dem aus dem o-Xylenol erhaltenen Körper.

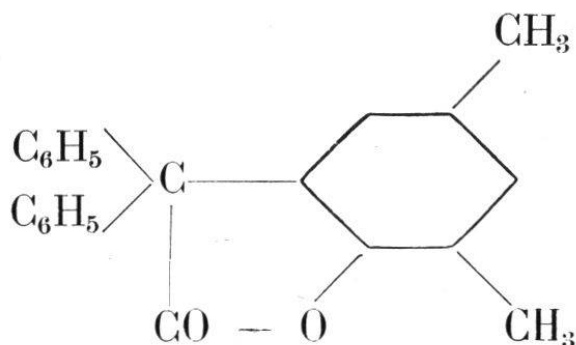
Sie wurde zur Analyse bei 120° bis 125° getrocknet und lieferte folgende Zahlen :

- I. 0,1016 g Substanz gaben
- 0,3132 g Kohlendioxyd und
- 0,0552 g Wasser.

II. 0,1449 g Substanz gaben (mit Bleichromat
verbrannt)
0,4446 g Kohlendioxyd und
0,0814 g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2$:
	I.	II.	
C	84,07 %	83,68	84,08 %
H	6,03 %	6,24	5,73 %

Entstehungsart, Verhalten und Zusammensetzung
des Körpers kennzeichnen ihn als das zu erwartende
Lacton von der Formel



Auch dieses Lacton entsteht in befriedigender
Ausbeute.

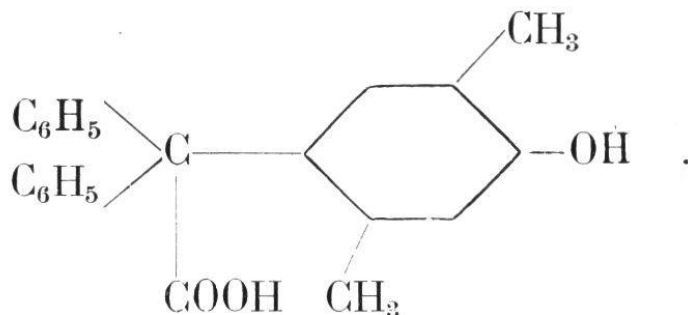
Die bei der Verarbeitung des Reaktionsproduktes
erhaltene Sodalösung wurde auf ein etwa gebildetes
Nebenprodukt saurer Natur untersucht, jedoch mit
dem gleichen negativen Erfolge wie bei dem o-Xylenol.

Die Bromierung des Lactons aus dem m-Xylenol
in Eisessiglösung verläuft äusserst träge. Es ist dies
nicht verwunderlich, da nach der obigen Formel des
2-Oxy-3,5-dimethyl-triphenylessigsäurelactons, die Ortho-
und die Para-Stellung zum Sauerstoff des Xylenolrestes
besetzt sind. Es wurde ein Gemisch verschiedener
Bromprodukte erhalten, deren Trennung nicht gelang.

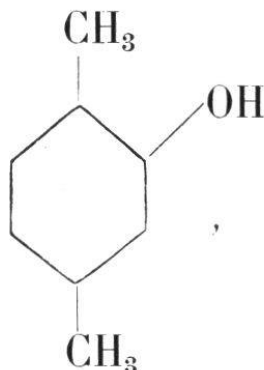
III.

Kondensation von Benzilsäure mit p-Xylenol.

4-Oxy-2,5-dimethyl-triphenylessigsäure,



Während bei der Kondensation von o- und m-Xylenol mit Benzilsäure das Carbinolhydroxyl der letzteren in die Parastellung zum Xylenolhydroxyl nicht eingreifen konnte, weil dieselbe besetzt war, war beim p-Xylenol,



ein derartiger Eingriff möglich. Er erfolgte hierbei auch in der That.

Die Reaktion zwischen Benzilsäure und p-Xylenol wurde genau so ausgeführt wie in den beiden vorher beschriebenen Fällen; nur liess man die Mischung 20 Minuten lang kochen.

Die abgehobene Benzollösung hinterlässt in diesem Falle nur einen unbedeutenden Rückstand, der fast ganz aus dem überschüssig angewandten p-Xylenol besteht.

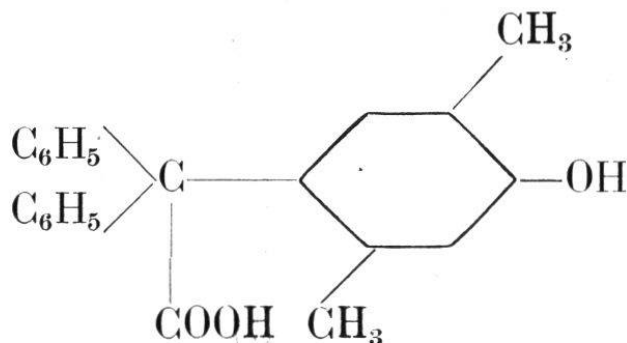
Das einzig fassbare Produkt der Reaktion findet sich in der filtrierten Sodalösung und fällt beim Ansäuern derselben mit Salzsäure als flockiger, rein weisser Niederschlag aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, erscheint derselbe in Form von Blättchen, die sich bei 236 bis 237° zersetzen. Sie sind in heissem Alkohol und heissem Eisessig ziemlich leicht, in den übrigen Lösungsmitteln mehr oder minder schwer löslich.

Die Art, in welcher der Körper erhalten wurde, liess erwarten, dass in ihm kein Lacton, sondern die (um die Elemente eines Moleküls Wasser reichere) 4-Oxy-2,5-dimethyltriphenylessigsäure vorliege, was die Analyse bestätigte, zu welcher die Verbindung bei 120° bis 125° getrocknet wurde.

0,0949 g Substanz gaben
0,2756 g Kohlendioxyd und
0,0538 g Wasser.

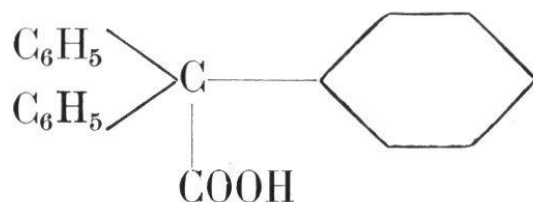
Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_3$:
79,20 % C	79,52 % C
6,29 % H	6,02 % H

Es hat sich somit ein Molekül Benzilsäure mit einem Molekül p-Xylenol unter Austritt nur eines Moleküles Wasser vereinigt und eine Säure gebildet, der — in Analogie mit der p-Oxytriphenylessigsäure von Bistrzycki und Nowakowski — die Formel

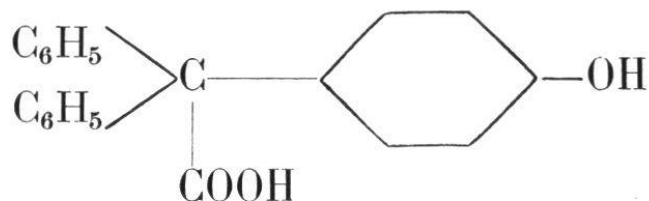


zuzuschreiben ist.

Die letzteren Autoren haben bereits auf das spezielle Interesse hingewiesen, welches den triarylierten¹⁾ Säuren zukommt. Die einfachste derselben, die Triphenylessigsäure,



zeigt nämlich eine ausserordentlich geringe Acidität, wie das schon in der Einleitung erörtert wurde. Die p-Oxytriphenylessigsäure,



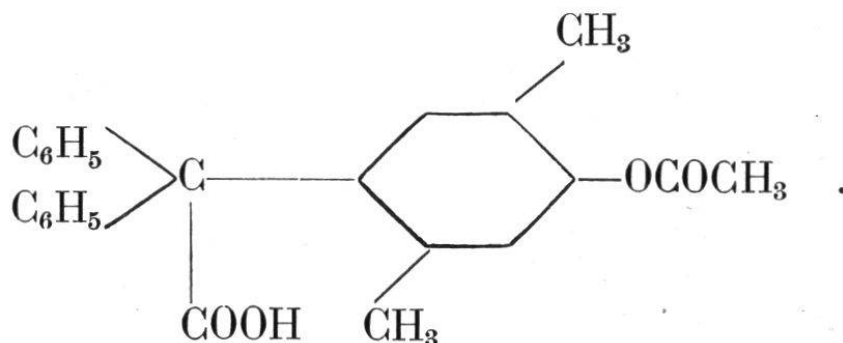
ist ein wenig stärker sauer.

Es erschien nun nicht überflüssig, die Acidität der hier erhaltenen 4-Oxy-2,5-dimethyl-triphenylessigsäure (wie auch der im Folgenden beschriebenen Säuren) zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde versucht, die analysenreine Säure in der äquimolekularen Menge $\frac{1}{2}$ -normaler Sodalösung zu lösen, was aber selbst beim Kochen nicht angängig war. Erst auf Zusatz eines Überschusses, im Ganzen von etwa $1\frac{3}{4}$ Äquivalenten Natriumcarbonat, ging die Säure beim Erhitzen in Lösung. Sie ist also stärker sauer als die Triphenylessigsäure, jedoch immer noch von auffallend schwachem Säurecharakter.

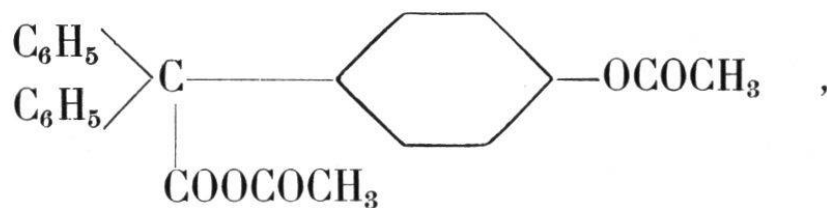
Die Ausbeute an roher 4-Oxy-2,5-dimethyl-triphenylessigsäure beträgt etwa 85% der von der Theorie verlangten Menge.

¹⁾ Vorländer, Journal für prakt. Chemie, N. F., 59, 248.

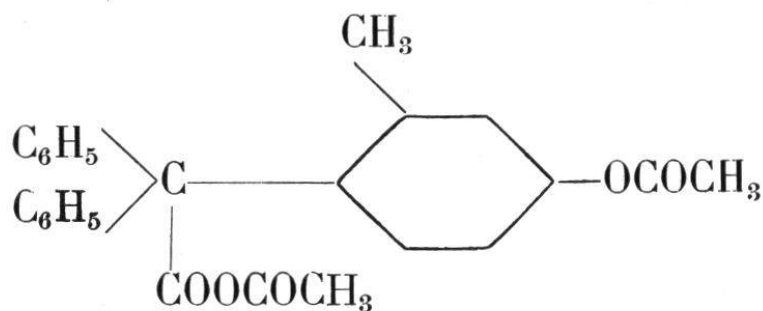
4-Acetoxy-2,5-dimethyl-triphenylessigsäure,



Bistrzycki und Nowakowski hatten bei der Acetylierung ihrer p-Oxytriphenylessigsäure sowie der m-Kresyl-diphenylessigsäure gefunden, dass wider Erwarten zwei Acetylgruppen eingetreten waren und sich Derivate gebildet hatten, denen die Formeln



beziehungsweise



zuzuschreiben sind. Um die vorliegende Säure in der gleichen Richtung zu untersuchen, wurde sie, wie folgt, acetyliert.

2 g bei 110 bis 120' getrockneter Substanz wurden mit 4 g frisch entwässertem Natriumacetat und 12 g Essigsäureanhydrid 10 Minuten auf dem Sandbad gekocht. Nach dem Erkalten des Gemisches wurde Wasser hinzugefügt, wobei sich ein Öl abschied,

das schon nach kurzer Zeit in eine feste, weisse Substanz übergang. Dieselbe wurde zur Analyse zweimal aus Eisessig umkrystallisiert und schmolz dann nach vorherigem Erweichen bei 230 bis 231° unter Zersetzung.

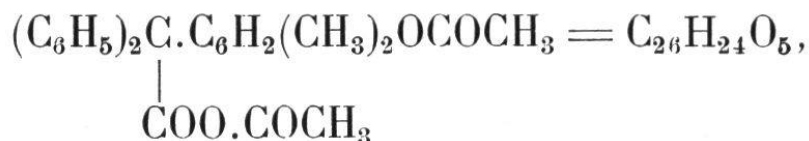
Sie ist in den üblichen Lösungsmitteln in der Hitze leicht löslich und löst sich schon bei ganz gelindem Erwärmen in verdünnter Sodalösung klar auf.

Analysen der bei 120° getrockneten Verbindung:

- I. 0,1510 g Substanz gaben
0,4235 g Kohlendioxyd und
0,0802 g Wasser.
- II. 0,1515 g Substanz gaben
0,4275 g Kohlendioxyd und
0,0791 g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für C ₂₄ H ₂₂ O ₄ :
	I.	II.	
C	76,49 %	76,96 %	77,00 %
H	5,90 %	5,80 %	5,88 %

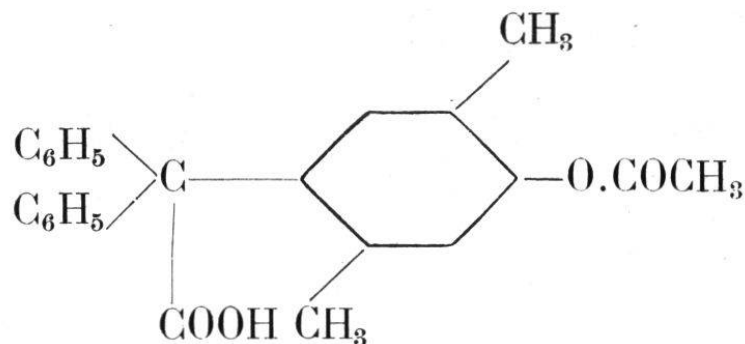
Ein Diacetylderivat,



würde

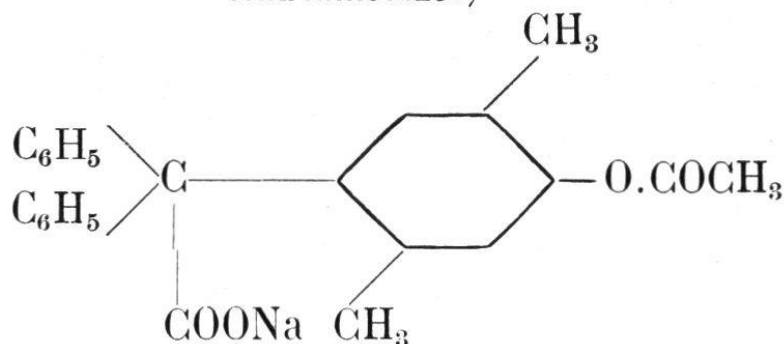
75,00 % C
5,77 % H

verlangen. Die Analyse zeigt somit, dass in diesem Falle nur ein Monoacetylderivat erhalten worden ist, und zwar ist, wie aus dem Verhalten gegen verdünnte Sodalösung zu schliessen ist, das Phenolhydroxyl acetyliert worden unter Bildung einer Acetoxy säure.



Dieser Befund wurde noch weiter bestätigt durch die Analyse des

Natriumsalzes,



Kühlt man die Lösung des Acetylproduktes in verdünnter, warmer Sodalösung stark ab, so scheiden sich flimmernde Kryställchen eines schwer löslichen Natriumsalzes aus. Die Abscheidung desselben wird befördert durch Zusatz von überschüssiger, kalter, konzentrierter Sodalösung.

Es wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser ein wenig ausgewaschen, bei 125° getrocknet und analysiert.

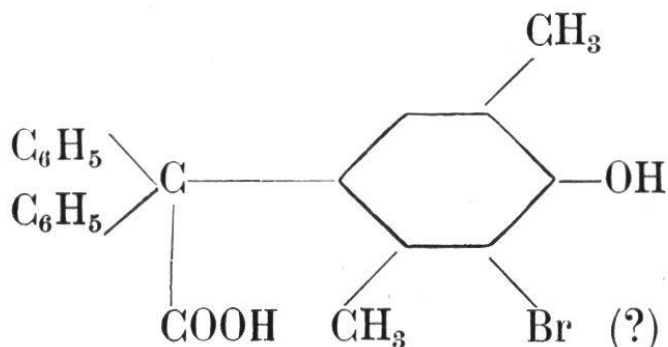
0,1980 g Substanz gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure

0,0352 g Natriumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für C ₂₄ H ₂₄ O ₄ Na :
5,76 % Na	5,81 % Na

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes lässt auf Zusatz von Salzsäure die Monoacetoxysäure anscheinend unverändert ausfallen.

Brom-4-oxy-2,5-dimethyl-triphenylessigsäure,



Die Bromierung der Säure aus p-Xylenol geht ziemlich glatt vor sich.

3 g der Säure (1 Molekül) wurden mit 1,5 g Brom (2 Atomen) in Eisessiglösung 1 1/2 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Darauf wurde das Reaktionsgemisch mit heissem Wasser mässig verdünnt und langsam erkalten gelassen. Nach zwölfstündigem Stehen hatten sich etwas verunreinigte Krystalle (2,5 g) abgeschieden, die, aus etwa 90 %iger Essigsäure umkrystallisiert, schwach gelblich gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 232 bis 235° bildeten. Dieselben lösen sich in der Hitze leicht in Alkohol und Eisessig, schwer dagegen in Benzol und Chloroform.

Die Analyse der bei 120°–130° getrockneten Verbindung liess sie als ein Monobromsubstitutionsprodukt erkennen :

0,2050 g Substanz gaben

0,0924 g Bromsilber.

Gefunden :	Berechnet für C ₂₂ H ₁₉ O ₃ Br :
19,18 % Br	19,46 % Br

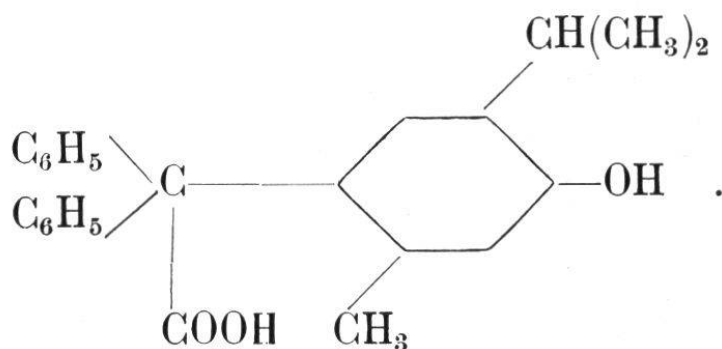
Die Konstitution dieser bromierten Säure entspricht mit hoher Wahrscheinlichkeit dem in der Überschrift gegebenen Schema, doch ist die Stellung des Bromatoms nicht streng bewiesen.

IV.

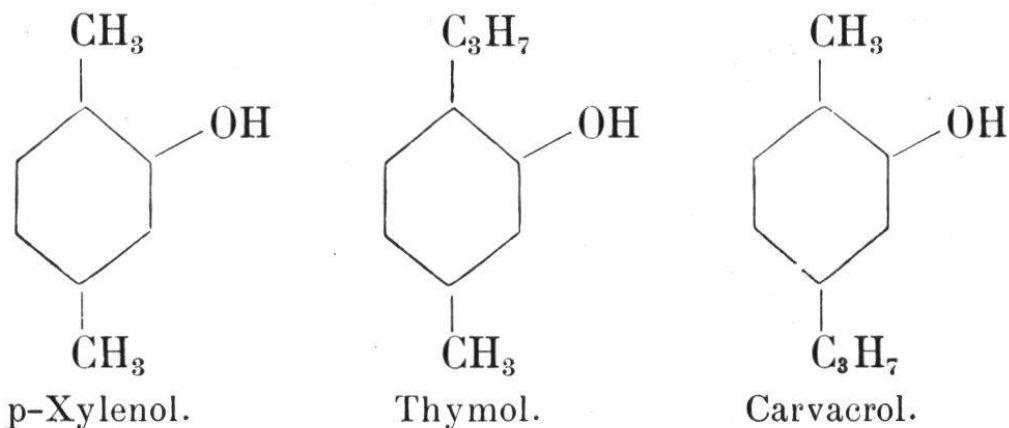
Kondensation von Benzilsäure mit Thymol.

Thymyldiphenylelessigsäure

(4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-triphenylelessigsäure),



Es war von vornherein anzunehmen, dass die Kondensationen von Benzilsäure mit Thymol und mit Carvacrol ganz so verlaufen würden wie die mit p-Xylenol wegen der analogen Konstitution dieser drei Phenole:



Das ist, wie sich aus dem Folgenden ergibt, thatsächlich der Fall, indem bei allen drei Phenolen der Benzilsäurerest in die Parastellung zum Phenolhydroxyl tritt und zwar nur in diese, nicht etwa ausserdem auch in die Orthostellung, wie letzteres von Bistrzycki und Nowakowski beim m-Kresol beobachtet worden ist.

Dass der Benzilsäurerest die Orthostellung zum Phenolhydroxyl nicht aufsucht, ist leicht zu verstehen. Es würde sich dabei ein 1,2,3,4-Substitutionsprodukt bilden, dessen Zustandekommen durch die sterischen Verhältnisse des Moleküls nicht begünstigt wird¹⁾.

Die Kondensation von Benzilsäure mit Thymol wurde wieder ganz in der Art vorgenommen, wie sie beim o-Xylenol bereits beschrieben wurde. Zur Verwendung gelangten 6 g Säure, 4 g Thymol (statt der äquivalenten Menge von 3,9 g), 10 g Zinntetrachlorid und etwa 120 ccm Benzol. Die Kochdauer betrug 15 Minuten.

Aus der von der Benzolschicht getrennten und von der Zinnsäure abfiltrierten Natriumcarbonatlösung scheidet sich — abweichend von den bisher beschriebenen Fällen — ein schwer lösliches, krystallinisches Natriumsalz (s. unten) ab, um so schneller und reichlicher, je konzentrierter die Lösung ist. Ein Teil der entstandenen Säure bleibt als Natriumsalz in Lösung und wird erst auf Zusatz von Salzsäure als freie Säure gefällt. Zum Beispiel wurden erhalten:

5,9 g Natriumsalz und aus dem Filtrat davon

3,1 g freie Säure; Gesamtausbeute 83% der theoretisch möglichen.

Ein anderes Mal:

2 g Natriumsalz und

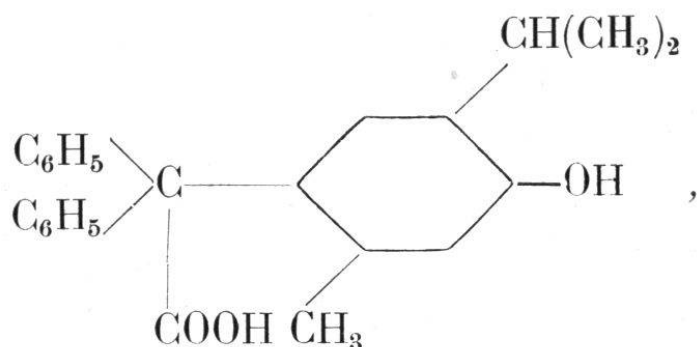
7,5 g freie Säure, Gesamtausbeute 96,5%.

Die freie Säure bildet, aus Eisessig unter Wasserzusatze umkrystallisiert, prismatische Krystalle, die bei 197–198° schmelzen, schon vorher aber etwas erweichen.

¹⁾ Vergl. Meyer und Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie 2, 404.

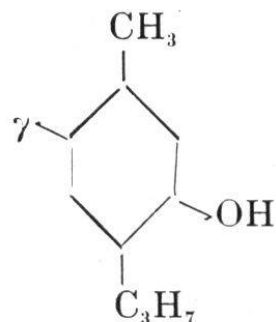
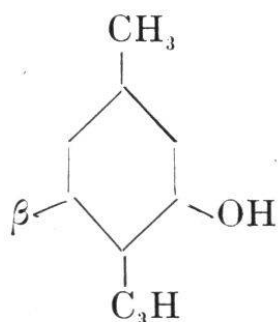
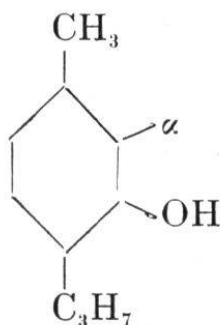
Sie sind bereits in der Kälte leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, ferner ziemlich leicht löslich in kaltem Chloroform und heissem Benzol, so gut wie unlöslich in Ligroin.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Verbindung führte zu Zahlen, die der erwarteten Formel einer Thymyldiphenylelessigsäure ¹⁾,

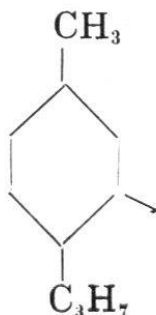


entsprechen :

¹⁾ Die Nomenklatur der Thymolderivate ist leider sehr verwirrt. Die Bezeichnung « Thymyl » sollte nur den drei Radikalen $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OH)$, die man als α -, β -, γ -Thymyl unterscheiden könnte, zuerteilt werden :



Dagegen ist es nicht zu billigen, dass (z. B. von Lloyd, Ber. 20, 1260) der Rest



Thymyl statt β -Cymyl genannt wird.

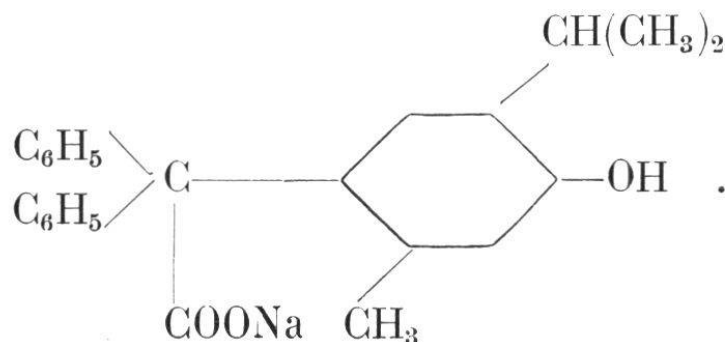
0,0962 g Substanz gaben
 0,2819 g Kohlendioxyd und
 0,0587 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{24}O_3$:
79,92 % C	80,00 % C
6,78 % H	6,66 % H

Bemerkenswert ist, dass diese Säure stärker ist, als die vom p-Xylenol und vom Carvacrol sich ableitenden analogen Säuren. Sie löst sich nämlich schon in der äquivalenten Menge halbnormaler Sodalösung auf, allerdings erst in der Hitze. Beim Erkalten scheidet die Lösung weder die freie Säure, noch ihr Natriumsalz ab. Beim Schütteln mit überschüssiger kalter Natriumbicarbonatlösung geht ein Teil der Säure in Lösung.

Die bei der Kondensation erhaltene Benzollösung hinterliess beim Verdunsten einen geringen, verschmierten Rückstand, der stark nach Thymol roch, und aus dem gewöhnlich keine definierbaren Produkte isoliert werden konnten. Nur bisweilen fanden sich in den Schmieren noch kleine Mengen von krystallisierter Thymyldiphenylelessigsäure, eine Erscheinung, die entweder auf eine hydrolytische Spaltung des Natriumsalzes oder auf einen ungenügenden Zusatz von Sodalösung zurückzuführen ist.

Thymyldiphenylelessigsäures Natrium,



Wie oben erwähnt, scheiden sich bei der Verarbeitung des Kondensationsproduktes aus Benzilsäure und Thymol aus der Natriumcarbonatlösung Krystalle ab. Sie wurden abfiltriert, mit Wasser nach Möglichkeit ausgewaschen, im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen.

0,2452 g Substanz verloren, bei 135 bis 140° getrocknet,

0,0317 g Wasser. Der Rückstand gab nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure

0,0423 g Natriumsulfat.

Gefunden : Berechnet für $C_{24}H_{23}O_3Na + 3 H_2O$:
5,59 % Na, 12,94 % H_2O . 5,27 % Na, 12,37 % H_2O .

Versuche zur Esterifizierung der Thymyldiphenylessigsäure.

In der Einleitung wurde bereits hervorgehoben, dass die p-Oxytriphenylessigsäure durch Alkohol und Salzsäuregas nicht esterifiziert wird. Nach der Erklärung, die Bistrzycki und Nowakowski dafür gaben, war zu erwarten, dass die vorliegende homologe Thymyldiphenylessigsäure ebensowenig esterifizierbar sein würde. Es war aber doch erwünscht, diese Vermutung experimentell zu prüfen. Da nämlich, wie in der Einleitung erwähnt wurde, die Triphenylessigsäure eine sehr schwache Säure ist und auch die p-Oxytriphenylessigsäure nur wenig stärker sauer ist, so konnte man die geringe Tendenz zur Esterbildung (mit Alkohol und Salzsäure) bei beiden Säuren mit ihrer schwachen Acidität in Verbindung bringen. Erwies sich aber die erheblich stärkere Thymyldiphenylessigsäure unter den gleichen Umständen zur Esterbildung ebenfalls nur

wenig oder gar nicht befähigt, so erhielt die Annahme, dass der sterische Bau des Moleküls dieser triarylierten Säuren die Esterifizierung verhindere, eine weitere Stütze.

Die Versuche ergaben, dass die Thymyldiphenyl-essigsäure in absolut-alkoholischer Lösung weder durch wenig Salzsäuregas in der Wärme (Verfahren von E. Fischer und Speyer¹⁾ noch durch längere Einwirkung von viel Salzsäuregas in der Kälte esterifiziert wurde. Das erhaltene Produkt erwies sich durch seine vollständige Löslichkeit in verdünnter, kalter Sodalösung und durch seinen Schmelzpunkt stets als unveränderte, esterfreie Säure.

Da aber V. Meyer²⁾ darauf aufmerksam gemacht hat, dass sehr kohlenstoffreiche, mehr als zwei Phenylgruppen enthaltende Säuren bei den eben genannten beiden Verfahren in der Regel nur wenig Ester geben, während sie normal esterifiziert werden, wenn in ihre kochende methylalkoholische Lösung 3 Stunden lang Salzsäuregas eingeleitet wird, — so wurde auch letztere Methode zur Esterifizierung der Thymyldiphenyl-essigsäure versucht. Allein auch hierbei wurde der gesuchte Ester nicht erhalten. Es schied sich zwar beim Einleiten des Chlorwasserstoffes allmählich ein krystallinischer Körper krustenförmig ab; doch war derselbe in verdünnter Sodalösung beim schwachen Erwärmen löslich. Wahrscheinlich bestand er aus etwas verunreinigter Thymyldiphenyl-essigsäure, worauf auch sein Schmelzpunkt (194–196⁰) hindeutete. V. Meyer³⁾ hat schon angegeben, dass manche Säuren,

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 1150 und 3252.

²⁾ » » » » » **28**, 2774 und 2787.

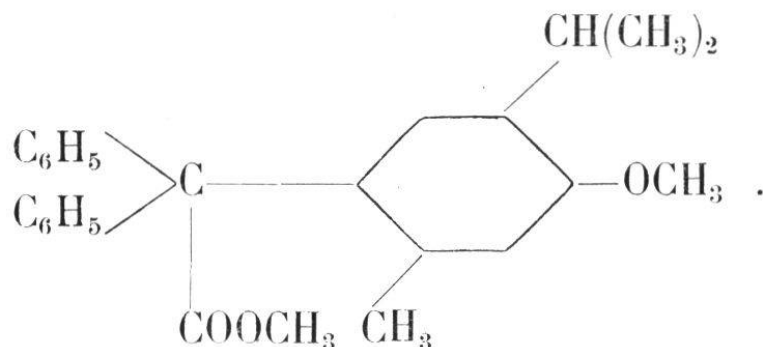
³⁾ » » » » » **28**, 2773.

selbst wenn sie in Alkohol leicht löslich sind, aus dieser Lösung durch Salzsäuregas ausgeschieden werden.

Die indirekte Esterifizierung vermitteltst des Kaliumsalzes der Säure und Alkyljodid gelang dagegen ohne Schwierigkeit, gerade so wie ja auch die diorthosubstituierten Benzoesäuren (vergl. die Einleitung S. 15) indirekt in ihre Ester übergeführt werden können.

Methylothymyl-diphenylelessigsäuremethylester ¹⁾

(4-Methoxy-2-methyl-5-isopropyl-triphenylelessigsäuremethylester),



Zur Ausführung der indirekten Esterifizierung, bei der eine gleichzeitige Methylierung des Phenolhydroxyls vorauszusehen war, wurden 2 g Thymyl-diphenylelessigsäure (1 Mol.) mit 0,8 g festem Kaliumhydroxyd (etwa 2 Mol.) und 10 g Methylalkohol 7 Stunden im Rohr auf 98° bis 105° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich ein Büschel von Krystallen in einer Ausbeute von 0,8 g abgeschieden. Dieselben lassen sich aus Methylalkohol, in dem sie selbst in der Hitze ziemlich schwer löslich sind, umkrystalli-

¹⁾ Die Bezeichnung « Methylo- » ist hier im Sinne von Anschütz gebraucht, der vorgeschlagen hat (Liebig's Annalen **306**, 28), die an Stelle des Wasserstoffs alkoholischer Hydroxyle in Oxycarbonsäuren eingetretenen Alkyle durch ein angehängtes « o » zu kennzeichnen.

sieren und bilden dann lange, wasserhelle Prismen, die sich in kaltem Chloroform oder heissem Eisessig leicht lösen. Sie schmelzen nach vorherigem Erweichen bei 145 bis 146°. Zur Analyse wurden sie bei 100° getrocknet.

0,1500 g Substanz gaben
 0,4427 g Kohlendioxyd und
 0,0968 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{26}H_{28}O_3$:
C 80,49 %	80,41 %
H 7,17 %	7,22 %

Die Analyse bestätigt also den erwarteten Eintritt zweier Methylgruppen in die Säure, wonach die in der Überschrift gegebene Konstitutionsformel für den Körper gerechtfertigt ist.

Da das Thymol durch Erhitzen mit Phosphor-
 pentoxyd in m-Kresol übergeht¹⁾, so lag der Gedanke
 nahe, die Thymyldiphenyllessigsäure auf dem gleichen
 Wege (unter Abspaltung von Propylen) in die m-
 Kresyldiphenyllessigsäure von Bistrzycki und Nowa-
 kowski überzuführen.

Ein in dieser Absicht angestellter Versuch ver-
 lief indessen negativ.

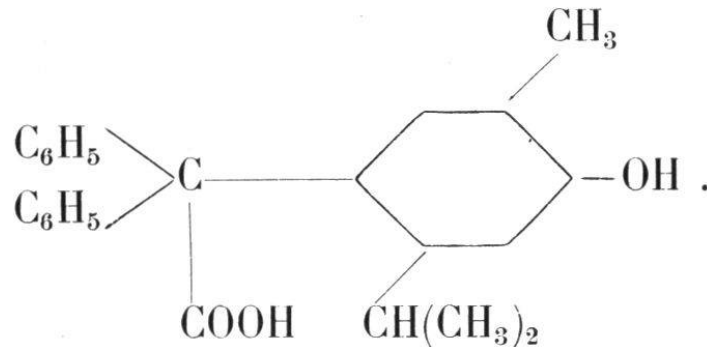
¹⁾ Liebig's Annalen **168**, 268; **259**, 209; Ber. d. D.
 chem. Ges. **11**, 769.

V.

Kondensation von Benzilsäure mit Carvacrol.

Carvacryldiphenyllessigsäure

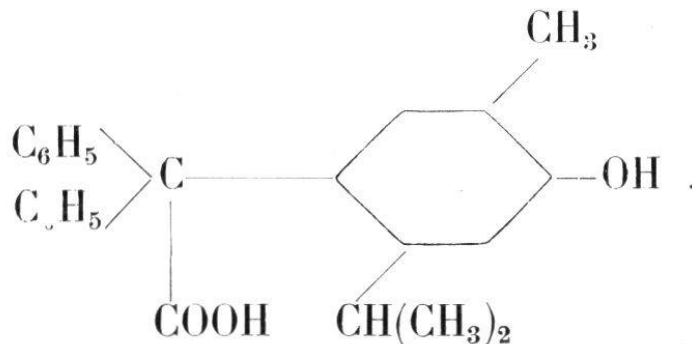
(4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-triphenyllessigsäure),



Die Kondensation von Benzilsäure mit Carvacrol wurde ganz so wie die mit Thymol vorgenommen.

Aus der Natriumcarbonatlösung fiel auf Zusatz von Salzsäure ein rein weisser Niederschlag, der aus Alkohol unter Zusatz von heissem Wasser umkrystallisiert wurde. Die so erhaltenen pyramidenförmigen Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 241°. Sie sind in der Hitze leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in Eisessig, noch weniger in Äther und sehr schwer löslich in siedendem Benzol oder Chloroform. Von Ligroin werden sie fast gar nicht gelöst.

Bei der Analyse lieferte die Verbindung die Zahlen, welche die zu erwartende Säure von der Formel



verlangt :

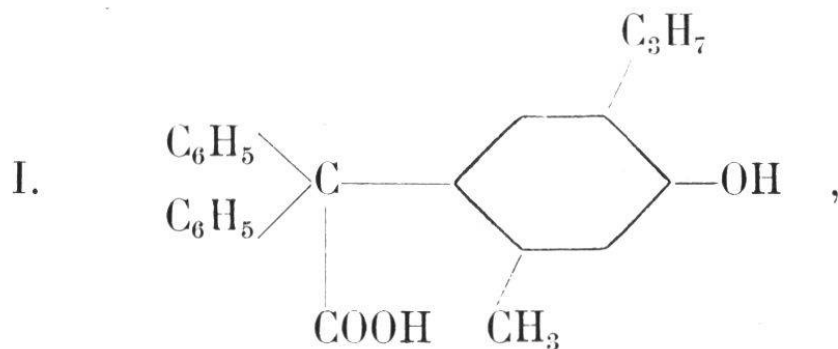
0,0945 g Substanz gaben
 0,2769 g Kohlendioxyd und
 0,0584 g Wasser.

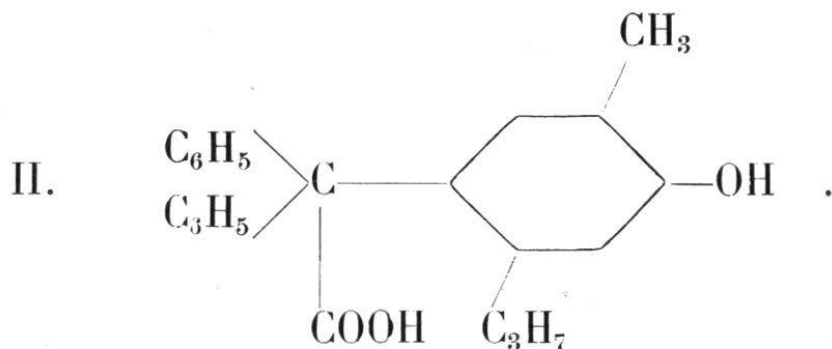
Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{24}O_3$:
C 79,91 %	80,00 %
H 6,86 %	6,66 %

Auch in diesem Falle war die Ausbeute, in welcher die Säure erhalten wurde, sehr befriedigend, nämlich gleich 79 % der theoretischen.

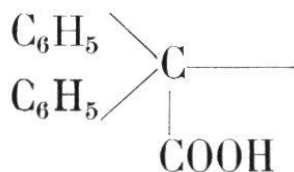
Sehr auffallend ist, dass die vorliegende Säure erheblich schwächer ist als die ihr isomere Säure aus Thymol. Während letztere in der äquivalenten Menge kochender, halbnormaler Sodalösung löslich ist, bedarf erstere der etwa $1\frac{1}{2}$ Äquivalenten entsprechenden Menge der gleichen Sodalösung, um vollständig aufgelöst zu werden. Wendet man eine $\frac{1}{10}$ -Normal-Sodalösung an, so genügen selbst drei Äquivalente nicht, um eine klare Lösung der Säure beim Kochen zu erhalten. Vielmehr bleibt das Gemisch etwas trübe und trübt sich beim Erkalten noch mehr.

Der Grund für die verschiedene Acidität der Thymyl- (I) und der Carvacryldiphenyllessigsäure (II) kann nur in der verschiedenen Stellung der Methyl- und der Isopropylgruppe im Phenolrest liegen :





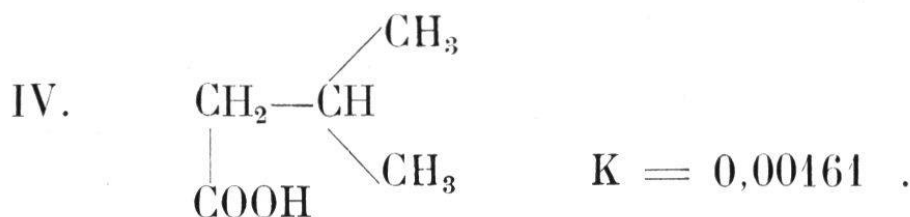
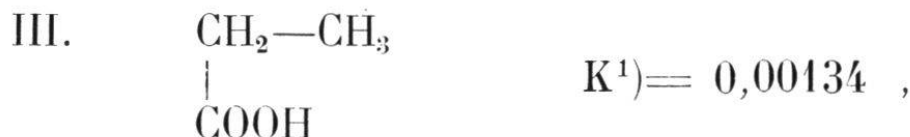
Die Acidität wird erhöht, wenn sich in Ortho-
stellung zu der Gruppe



die Methylgruppe, nicht die Isopropylgruppe befindet.

Die Verhältnisse liegen also umgekehrt, als man
es nach den Daten, die in der Fettreihe ermittelt worden
sind, hätte vermuten können.

Die Propionsäure (III) ist nämlich minder sauer
als die Isopropylsäure (IV) :

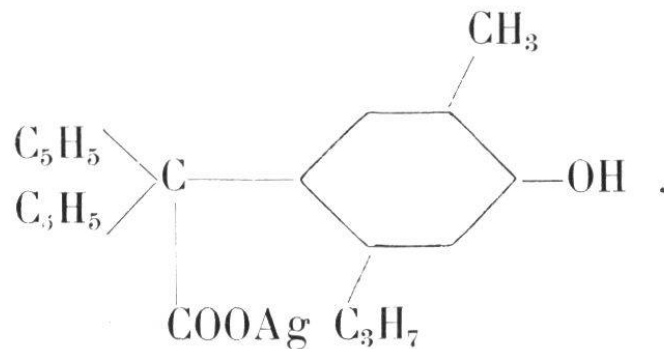


Lässt man die Benzollösung, welche bei der Ver-
arbeitung des Reaktionsproduktes aus Benzilsäure und
Carvacrol erhalten wird, verdunsten, so hinterbleiben
in kleiner Menge ölige Schmierer, die nicht zur Kry-
stallisation zu bringen sind, und die ihrem Geruch

¹⁾ Auch auf Seite 13 ist in Zeile 4 bis 8 (von oben) K statt
k zu setzen. Es ist nämlich nach Ostwald's Bezeichnungsweise
K = 100 k.

nach im wesentlichen verunreinigtes Carvacrol zu sein scheinen. Aber auch hier ist, wie bei der Kondensation mit Thymol, der Benzolrückstand nicht immer der gleiche. Bisweilen ist dem Öl noch ein pulvrigkrystallinischer Körper beigemischt. Derselbe besteht aus der Carvacryldiphenyllessigsäure, und sein Erscheinen dürfte auch in diesem Falle von der Menge und der Konzentration der angewandten Natriumcarbonatlösung abhängig sein, was nach den obigen Auseinandersetzungen über die Löslichkeit der Säure in Sodalösung leicht verständlich ist.

Carvacryldiphenyllessigsäures Silber,



Im Gegensatz zum thymyldiphenyllessigsäuren Natrium ist das Natriumsalz der isomeren Carvacryldiphenyllessigsäure so leicht löslich, dass es nicht isoliert werden konnte. Dagegen gelang die Darstellung eines Silbersalzes ohne Schwierigkeit.

Dasselbe wurde in der allgemein gebräuchlichen Weise dargestellt, indem zunächst die Säure in Wasser suspendiert und mit einigen Tropfen Ammoniak in Lösung gebracht wurde. Das überschüssig zugesetzte Ammoniak wurde dann durch Abblasen entfernt und zu der Flüssigkeit Silbernitratlösung hinzugefügt. Der entstehende Niederschlag wurde unter möglichstem Lichtabschluss abgesaugt und im braunen Vacuum-exsiccator getrocknet.

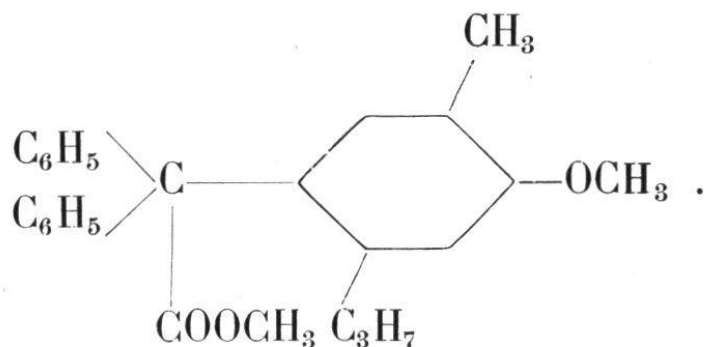
Das schwach gelblich gefärbte Salz lieferte folgende Analysenzahlen :

0,1796 g Substanz gaben
0,0410 g Silber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{23}O_3Ag$:
22,83 % Ag.	23,08 % Ag.

Methylcarvacryldiphenyllessigsäuremethylester

(4-Methoxy-5-methyl-2-isopropyl-triphenyllessigsäuremethylester),



Bei der Methylierung der Carvacryldiphenyllessigsäure fand ich es für die Erhöhung der Ausbeute als vorteilhaft, nur 7 g Methylalkohol anzuwenden, im übrigen aber die Reagentienmengen beizubehalten, die für die Methylierung der isomeren Säure aus Thymol angegeben worden sind. Beim Erkalten krystallisierte die Hauptmenge (0,9 g) des Reaktionsproduktes in kurzen Prismen aus, die bei 137 bis 138° schmelzen. Sie sind in Methylalkohol ziemlich schwer, in kaltem Chloroform und heissem Eisessig leicht löslich.

Zur Analyse wurde der Körper aus Methylalkohol umkrystallisiert und bei 100 bis 105° getrocknet.

0,1500 g Substanz gaben
0,4410 g Kohlendioxyd und
0,0988 g Wasser.

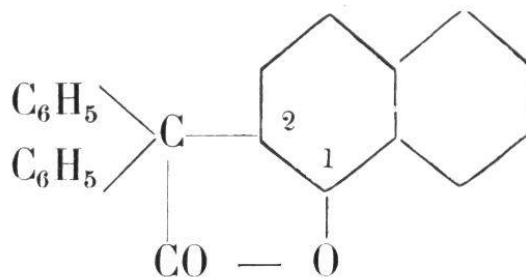
Gefunden :	Berechnet für $C_{26}H_{28}O_3$:
80,18 % C	80,41 % C
7,32 % H	7,22 % H.

Der Analyse nach hat sich der erwartete Methoxymethylester gebildet.

VI.

Kondensation von Benzilsäure mit α -Naphtol.

1-Oxy-2-naphtyl-diphenyllessigsäurelacton,



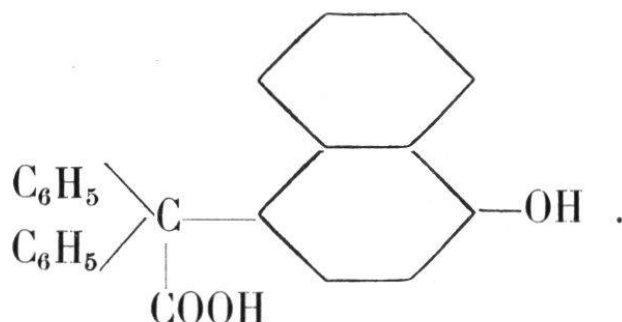
Nicht minder leicht wie mit den einwertigen Phenolen der Benzolreihe lässt sich die Benzilsäure auch mit den Naphtolen kondensieren.

Die angewandten Mengenverhältnisse waren die folgenden :

- 9 g Benzilsäure,
 - 6 g α -Naphtol (statt der äquivalenten Menge von 5,68 g),
 - 15 g Zinntetrachlorid,
 - 200 ccm Benzol.
- Kochdauer : 10 Minuten.

Die Reaktionsbedingungen und die Verarbeitung des Reaktionsproduktes waren genau dieselben, wie sie oben für das *o*-Xylenol ausführlich geschildert worden sind.

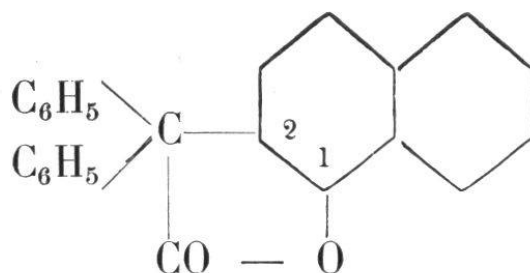
Es wurde erwartet, dass der Benzilsäurerest ausschliesslich oder vorwiegend in die Parastellung zum Naphtolhydroxyl getreten sei unter Bildung einer Säure von der Formel



Allein diese Vermutung erwies sich als unzutreffend; denn die Natriumcarbonatlösung, mit der das Reaktionsgemisch durchgeschüttelt worden war, liess auf Zusatz von Salzsäure keine Säure ausfallen.

Das gesamte Reaktionsprodukt ist vielmehr in der Benzollösung enthalten, die beim Verdunsten einen fast weissen, krystallinischen und nur wenig verunreinigten Rückstand hinterlässt. Aus Alkohol unter Zusatz einer geringen Menge heissen Wassers umkrystallisiert, liefert er farblose Blättchen, die bei 145° zu erweichen beginnen und dann ganz allmählich unter Zersetzung schmelzen; bei 190° sind sie vollständig geschmolzen. Dieselben sind ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, leicht in heissem Eisessig, kaltem Benzol, Chloroform sowie Äther, sehr schwer in Ligroin.

Sie sind, wie aus ihrer Darstellung folgt, in Sodalösung unlöslich, lösen sich dagegen in kochender Kalilauge (wenn auch nicht ganz leicht), verhalten sich also derart, wie es von dem 1-Oxy-2-naphtyl-diphenylelessigsäurelaktone,



vorauszusehen war, dessen Vorliegen auch durch die Analyse bestätigt wurde. Für letztere wurde der Körper viermal aus Alkohol umkrystallisiert und bei 100° bis 110° getrocknet.

0,1503 g Substanz gaben
 0,4712 g Kohlendioxyd und
 0,0690 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{24}H_{16}O_2$:
C	85,50 %	85,71 %
H	5,10 %	4,76 %

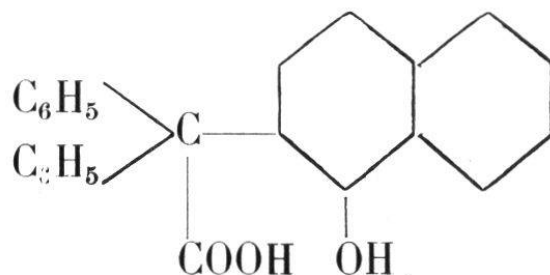
Erwähnt sei, dass dieses Lacton ziemlich schwer verbrennbar ist. Es empfiehlt sich, wie auch für die früher beschriebenen Verbindungen, die Substanz, mit pulverigem Kupferoxyd oder Bleichromat gemischt, im Sauerstoffstrome zu verbrennen.

Die Ausbeute, in der das obige Lacton erhalten wurde, beträgt nach einmaligem Umkrystallisieren desselben immer noch $\frac{2}{3}$ der von der Theorie verlangten.

Von allen bisher beschriebenen, aus der Benzilsäure erhaltenen Lactonen ist das vom α -Naphtol derivierende dasjenige, welches relativ am billigsten dargestellt werden kann. Es wurde daher beschlossen, es etwas eingehender zu untersuchen namentlich bezüglich der Aufspaltbarkeit des Lactonringes.

Zunächst wurde versucht, die dem Lacton entsprechende o-Oxysäure zu erhalten durch Sprengung des Lactonringes mittelst kochender, verdünnter (ungefähr 12prozentiger) Kalilauge. Das Lacton löst

sich darin bei etwa zehn Minuten langem Kochen klar auf. Aus der gelben Lösung des so entstandenen Kaliumsalzes fällt auf Zusatz von Essigsäure ein etwas gelblicher Niederschlag aus, der ohne Zweifel die erwartete Oxysäure



vorstellt, da er sich beim Schütteln mit kalter verdünnter Sodalösung sofort ganz klar auflöst, solange er feucht ist. Trocknet man diese Säure aber, z. B. auf porösem Thon bei gewöhnlicher Temperatur, so geht sie zum grossen Teil wieder in das Lacton zurück und bleibt in verdünnter Sodalösung in nur sehr geringem Masse löslich. Es musste daher darauf verzichtet werden, die Säure zur Analyse zu bringen.

Die Unbeständigkeit der Oxysäure dürfte auf dem sterischen Bau des Moleküls beruhen. Die drei an das mittlere Kohlenstoffatom gebundenen voluminösen Radikale drängen gewissermassen die Carboxyl- und die Hydroxylgruppe derart zusammen, dass die Abspaltung von Wasser sehr erleichtert wird.

Die Lactone von Bistrzycki und Nowakowski hatten ebenfalls Oxysäuren geliefert, die ihrer Unbeständigkeit wegen nicht gefasst werden konnten.

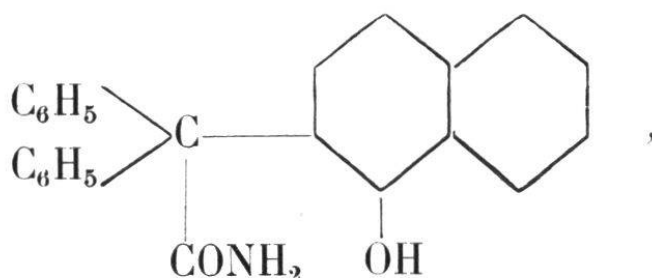
Noch weniger erfolgreich waren die Versuche, den Lactonring des 1-Oxy-2-naphtyl-diphenylelessigsäurelactons durch Anlagerung der Elemente des Ammoniaks zu sprengen.

Fittig und seine Schüler¹⁾ haben zuerst gezeigt,

¹⁾ Liebig's Annalen 256, 147.

dass die Lactone Ammoniak zu addieren vermögen. G. Cramer¹⁾ hat dann diese Reaktion bei einigen Lactonen aus Mandelsäure und Phenolen ausgeführt.

Entsprechend den Angaben des letzteren Autors liess ich fein gepulvertes, mit etwas Alkohol benetztes 1-Oxy-2-naphtyl-diphenylelessigsäurelacton mit konzentriertem Ammoniakwasser in einem wohl verschlossenen Gefässe 14 Tage stehen. Hierbei färbt sich die Substanz zwar gelblich, erweist sich aber bei der näheren Untersuchung nicht als das gewünschte Oxysäureamid,



sondern als unverändertes Ausgangsmaterial.

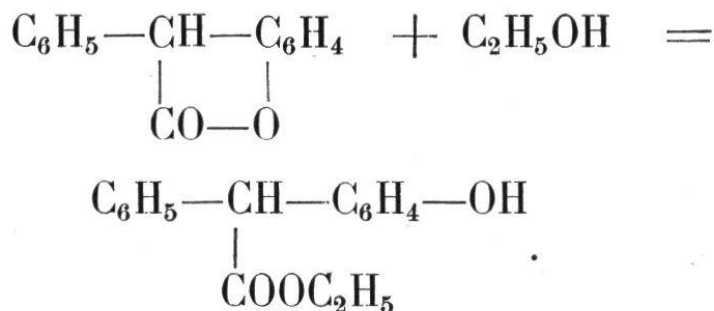
Auch hier dürfte der Grund für die Inaktivität des Lactons in den räumlichen Verhältnissen des Moleküls zu suchen sein, wie das soeben auseinandergesetzt wurde.

Versuch zur Aufspaltung des 1-Oxy-2-naphtyl-diphenylelessigsäurelactons mittels Alkohol und Salzsäure.

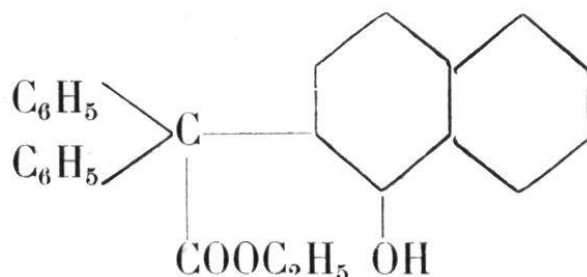
Die Lactone aus Mandelsäure und Phenolen werden nach Cramer²⁾ beim Sättigen ihrer absolut-alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas in die Ester der zugehörigen Oxysäuren übergeführt, wie es z. B. die folgende Gleichung lehrt :

¹⁾ G. Cramer, Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 2814.

²⁾ G. Cramer, Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 2813.



Es war mithin zu erwarten, dass aus dem vorliegenden 1-Oxy-2-naphtyl-diphenyllessigsäurelacton unter den gleichen Umständen ein Ester der Formel



entstehen würde.

Um denselben zu erhalten, wurde in die warme Lösung von 3 g Lacton in 100 ccm absolutem Alkohol Salzsäuregas eingeleitet, wobei man das Reaktionsgemisch erkalten liess und es schliesslich in einer Kältemischung abkühlte, indem das Einleiten bis zur Sättigung fortgesetzt wurde. Aus der gelblichen Flüssigkeit schieden sich nach 14-tägigem Stehen weisse Kryställchen in einer Ausbeute von 1,5 g ab, die zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

So dargestellt, bildet die Substanz Nadelchen, die unscharf zwischen 222 und 226° unter Zersetzung schmelzen. Krystallisiert man sie aus Eisessig um, so steigt der Schmelzpunkt auf 237°, bleibt aber immer noch unscharf. Deutete schon dieser Umstand darauf hin, dass die Substanz nicht ganz rein war, so wurde diese Vermutung noch bestärkt durch die Beobachtung, dass der Körper in heisser, verdünnter Kalilauge zwar grösstenteils, jedoch nicht vollständig löslich war.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Verbindung führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,0828 g Substanz gaben
 0,2533 g Kohlendioxyd und
 0,0382 g Wasser.

II. 0,0934 g Substanz gaben
 0,2864 g Kohlendioxyd und
 0,0418 g Wasser.

Gefunden:

	I.	II.
C	83,43 %	83,62 %
H	5,13 %	4,97 %

Der erwartete Oxysäureäthylester von der Formel $C_{26}H_{22}O_3$ würde

81,67 % C
 5,76 % H

enthalten.

Wie gleich gezeigt werden soll, ist die in Rede stehende Verbindung mit letzterem Ester nicht identisch. Sie stellt vielmehr ein inneres Anhydrid des angewandten Lactons vor, welches ersteres man in reinerem Zustand erhält, wenn man die Einwirkung des Salzsäuregases nicht in einer alkoholischen, sondern in einer Eisessiglösung des Lactons vor sich gehen lässt.

Aus diesem grünlichen Reaktionsgemisch scheiden sich dann nach zweitägigem Stehen wasserhelle Nadeln ab (1,3 g aus 3 g Lacton), die, aus Eisessig umkrystallisiert, sich nach vorherigem Erweichen bei 237° zersetzen. Es wurde besonders festgestellt, dass dieselben chlorfrei sind. Sie lösen sich nicht nur in heisser verdünnter Kalilauge klar auf, sondern auch in kochender verdünnter Sodalösung.

Beim Ansäuern letzterer Lösung fällt die Verbindung, dem Zersetzungspunkte nach zu urteilen, fast unverändert (jedoch etwas gelblich gefärbt) aus.

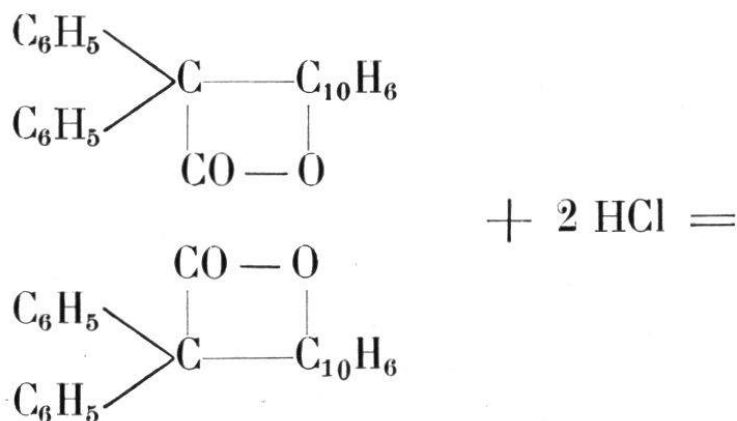
Die Analyse dieser aus Eisessig erhaltenen und bei 100° getrockneten Substanzprobe lieferte folgende Zahlen :

0,0813 g Substanz gaben
 0,2484 g Kohlendioxyd und
 0,0365 g Wasser.

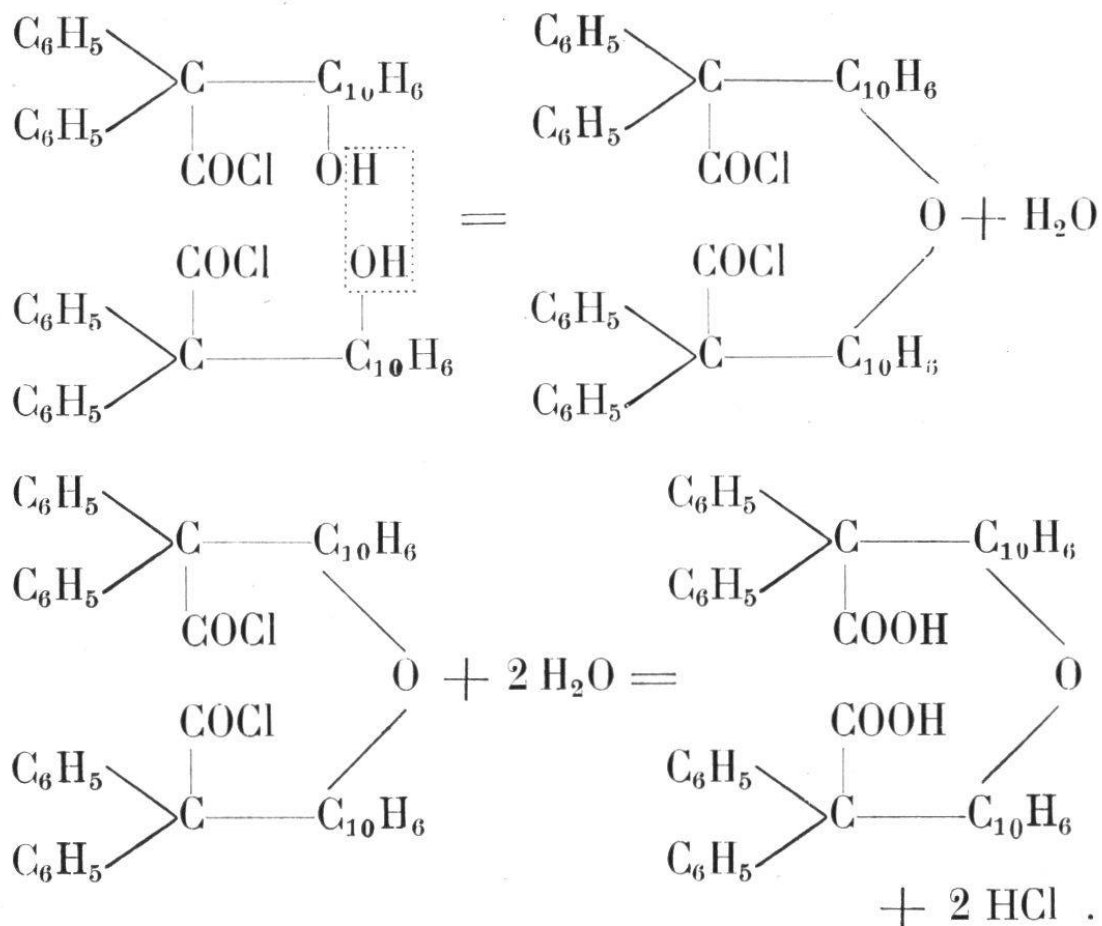
Gefunden :	Berechnet für C ₄₈ H ₃₄ O ₅ :
83,33 % C	83,48 % C
4,99 % H	4,92 % H

Wie man sieht, stimmt die prozentische Zusammensetzung mit der oben gefundenen überein.

Die Entstehung, das Verhalten und die Zusammensetzung des vorliegenden Körpers lassen sich durch die Annahme erklären, dass zwei Moleküle des Lactons ein inneres Anhydrid im Sinne des folgenden Schemas ¹⁾ geliefert haben :



¹⁾ Das obige Schema verlangt in seiner letzten Gleichung zwei Moleküle Wasser, während nach der vorletzten nur ein Molekül gebildet wird. Es sei daher bemerkt, dass weder der angewandte Alkohol noch der Eisessig absolut wasserfrei waren; überdies betrug auch die Ausbeute, in welcher das Anhydrid erhalten wurde, nur etwa die Hälfte der theoretisch möglichen.



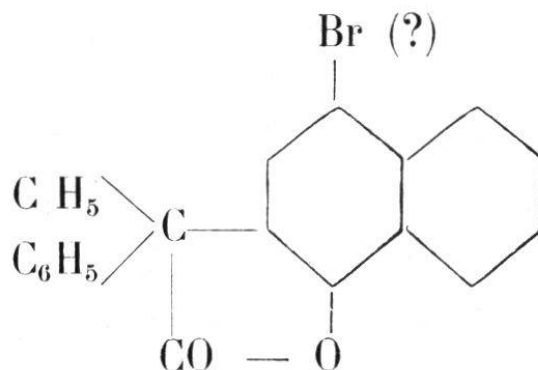
Die Bildung eines ätherartigen Anhydrids aus dem α - (oder β -) Naphtolhydroxyl ist nicht auffällig, da beim Einleiten von Salzsäuregas in die geschmolzenen Naphtole selbst α - resp. β -Dinaphtyläther entstehen ¹⁾).

Immerhin wird die oben entwickelte Anhydridformel nur mit allem Vorbehalt gegeben. Eine Reihe von Versuchen zu ihrer sicheren experimentellen Begründung schlug fehl.

Lässt man Salzsäuregas auf eine Lösung des später beschriebenen Nitrolactons in Eisessig einwirken, so entsteht nicht etwa ein Anhydrid, das dem aus dem nicht nitrierten Lacton analog wäre, sondern das Nitrolacton bleibt unverändert.

¹⁾ Vergl. Ber. d. D. chem. Ges. **13**, 1850 und **14**, 195.

Brom-1-oxy-2-naphtyl-diphenyllessigsäurelacton,



Zur Bromierung des 1-Oxy-2-naphtyl-diphenyl-essigsäurelactons werden 3 g Substanz (1 Molekül) in wenig Eisessig gelöst und zu der heissen Lösung 1,8 g Brom (d. i. die ungefähr $1 \frac{1}{4}$ Molekülen entsprechende Menge), gleichfalls in Eisessig gelöst, hinzugegeben, wobei sofort eine Ausscheidung von Krystallen erfolgt. Ohne dieselben abzufiltrieren, wird die Mischung etwa $4 \frac{1}{2}$ Stunden auf dem Sandbad am Rückflusskühler gekocht. Schon in der kochenden Flüssigkeit bemerkt man die Abscheidung schöner, zu Büscheln vereinigter, prismatischer Krystalle, deren Menge sich beim Abkühlen noch vermehrt, sodass sie schliesslich 1,9 g beträgt. Krystallisiert man sie aus Eisessig um, so erhält man wasserhelle Prismen vom Schmelzpunkt 205° , die in Benzol und Chloroform leicht, weniger leicht in heissem Eisessig löslich sind, während sie von Alkohol selbst in der Hitze nur schwer gelöst werden.

Sie wurden zur Analyse bei 120° getrocknet.

Die Brombestimmung gab folgendes Resultat :

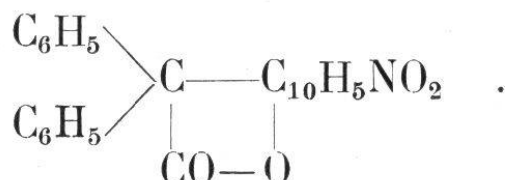
0,2027 g Substanz gaben

0,0914 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{15}O_2 Br$:
19,19 % Br	19,28 % Br

Es ist demnach ein Bromatom in die Verbindung eingetreten. Wahrscheinlich kommt derselben die in der Überschrift angegebene Konstitutionsformel zu, doch ist die Stellung des Bromatoms nicht streng bewiesen.

Nitro-1-oxy-2-naphtyl-diphenyllessigsäurelacton,



Nach vielen vergeblichen Versuchen zur Nitrierung des 1-Oxy-2-Naphtyl-diphenyllessigsäurelactons glückte es endlich auf folgende Weise, ein Nitroderivat zu erhalten :

3 g Lacton wurden in 40 ccm Eisessig gelöst und bei 60° mit 6 ccm Salpetersäure vom spezifischem Gewicht 1,52 versetzt, wobei die Temperatur auf 70° stieg. Fast augenblicklich erfolgt eine Krystallabscheidung. Man befördert dieselbe durch Umrühren mit einem Glasstab und saugt nach drei Stunden das in goldgelben Blättchen ausgeschiedene Nitroprodukt ab.

Die Ausbeute beträgt 2,5 g, d. i. 73,5 % der theoretischen.

Es wird aus Eisessig, in welchem es in der Kälte nur schwer, in der Hitze etwas leichter löslich ist, umkrystallisiert und schmilzt dann bei 241°. Es ist in heissem Benzol und schon in kaltem Chloroform leicht löslich, während es von siedendem Alkohol nur sehr wenig aufgenommen wird. Die Analysen des bei 105 bis 110° getrockneten Körpers :

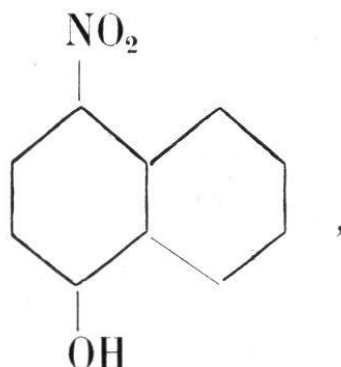
- I. 0,0956 g Substanz gaben
- 0,2655 g Kohlendioxyd und
- 0,0360 g Wasser.

II. 0,2204 g Substanz gaben
7,6 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und
760 mm Barometerstand.

Gefunden :		Berechnet für $C_{24}H_{15}O_4N$:
I.	II.	
C	75,73 %	— 75,59 %
H	4,18 %	— 3,93 %
N	—	3,91 %
		3,67 %

beweisen, dass ein Mononitroderivat vorliegt.

Die Stellung der Nitrogruppe ist unsicher. Von der Vermutung ausgehend, dass dieselbe die Parastellung zum Naphtolsauerstoff eingenommen hätte, wurde versucht, durch Kondensation von Benzilsäure mit 4-Nitro-1-naphtol,

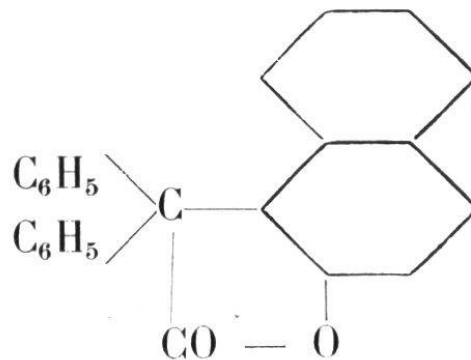


zu einem mit dem obigen identischen Nitrolacton zu gelangen. Allein mehrfache Kondensationsversuche führten zu stets verschiedenen Produkten, deren Untersuchung die gewünschte Aufklärung nicht brachte.

VII.

Kondensation von Benzilsäure mit β -Naphtol.

2-Oxy-1-naphtyl-diphenylelessigsäurelacton,



Die Kondensation der Benzilsäure mit β -Naphtol verläuft etwas langsamer als mit dem α -Isomeren. Die Mischung wurde unter sonst gleichen Reaktionsverhältnissen 30 Minuten lang gekocht. Auch hier nimmt die Sodalösung so gut wie nichts auf.

Der beim Verdunsten der Benzollösung hinterbleibende Rückstand lieferte, aus Eisessig umkristallisiert, in reichlicher Ausbeute schöne, klare, derbe Tafeln vom Schmelzpunkt 183° .

Die Verbindung gleicht im Ganzen in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem aus α -Naphtol erhaltenen Lacton, ist indessen in heissem Alkohol schwer löslich. Von kochender Kalilauge wird sie gleichfalls aufgenommen, jedoch langsamer als letzteres Lacton.

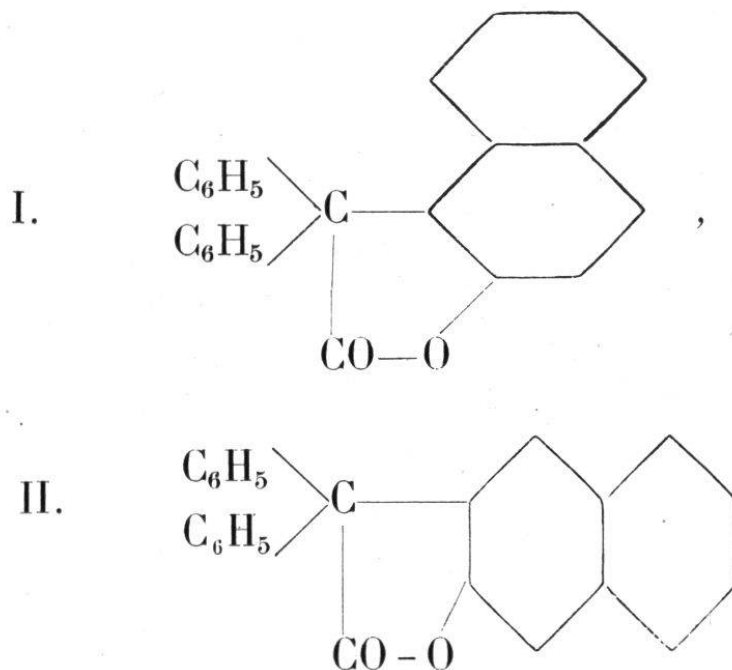
Zur Analyse wurde sie bei 120 bis 125° getrocknet.

0,2075 g Substanz gaben
 0,6508 g Kohlendioxyd und
 0,0899 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{16}O_2$:
85,55 % C	85,71 % C
4,81 % H	4,76 % H

Die Analyse zeigt, dass eine dem 1-Oxy-2-naphtyl-diphenyllessigsäurelacton isomere Verbindung vorliegt, die ihrer Entstehungsweise und ihrem Verhalten nach gleichfalls als Lacton zu betrachten ist.

Vom β -Naphtol können theoretisch zwei derartige Lactone derivieren, die den Formeln I oder II entsprechen:



Die Formel II ist zwar nicht absolut ausgeschlossen, jedoch weit weniger wahrscheinlich als I, da bekanntlich 2,3-Disubstitutionsprodukte des Naphtalins sich nur selten bilden.

Ähnlich wie bei dem isomeren α -Naphtolderivat wurde auch bei diesem Lacton versucht, die Elemente des Ammoniaks zu addieren, und zwar wurde sowohl konzentriertes wässriges Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch konzentriertes alkoholisches

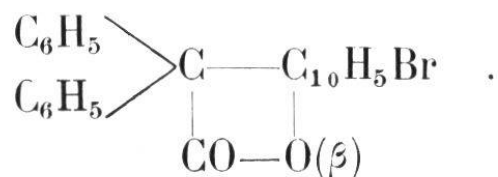
Ammoniak bei 100° (im Rohr) verwendet. In beiden Fällen blieb das Lacton unverändert.

Ebensowenig gelang es, durch Einleiten von Salzsäuregas in die Eisessiglösung des Lactons eine Einwirkung herbeizuführen.

Auch gegen Salpetersäure verschiedener Konzentration, beziehungsweise gegen Salpeterschwefelsäure oder gegen Salpetersäure in statu nascenti (aus Kaliumnitrat und Schwefelsäure) erwies sich das Lacton als beständig.

Dagegen ist das 2-Oxy-1-naphtyl-diphenyllessigsäurelacton bromierbar. Doch verläuft die Bromierung bei weitem träger als die des 1-Oxy-2-naphtyl-diphenyllessigsäurelactons.

Brom-2-oxy-1-naphtyl-diphenyllessigsäurelacton,



5 g Lacton (1 Mol.) und ungefähr 4,5 g Brom (entsprechend 4 Atomen) wurden in Eisessiglösung 4 1/2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das gebildete Bromprodukt fällt nach eintägigem Stehen in Krystallen aus und wird aus Eisessig umkrystallisiert.

Es erscheint in wasserhellen, mehrere Millimeter langen Prismen, die bei 162 bis 164° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Benzol oder Chloroform, ziemlich leicht in heissem Eisessig, schwer in heissem Alkohol.

Die Brombestimmungen in der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten folgende Zahlen :

- I. 0,2037 g Substanz gaben
0,0944 g Silberbromid.
- II. 0,2020 g Substanz gaben
0,0940 g Silberbromid.

Gefunden :		Berechnet für $C_{24}H_{15}O_2Br$:
I.	II.	
19,72 %	19,80 %	19,28 % Br

Wenn diese Zahlen es auch als unzweifelhaft erscheinen lassen, dass ein Monobromderivat entstanden ist, so deuten sie doch zugleich darauf hin, dass ihm etwas eines oder einiger Dibromprodukte beigemischt ist.

Um eine reinere Substanz zu erhalten, wiederholte ich die Bromierung mit nur 3 g Brom auf 5 g Lacton, liess die Eisessiglösung 6 Stunden lang kochen und krystallisierte das nach 2 Tagen ausgefallene Produkt dreimal aus Eisessig um. Die Brombestimmung in dem so dargestellten Körper lieferte nun das folgende Resultat:

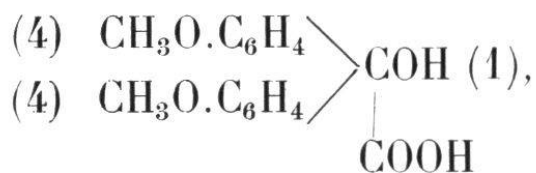
0,2048 g Substanz gaben
0,0906 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{15}O_2Br$:
18,82 %	19,28 % Br

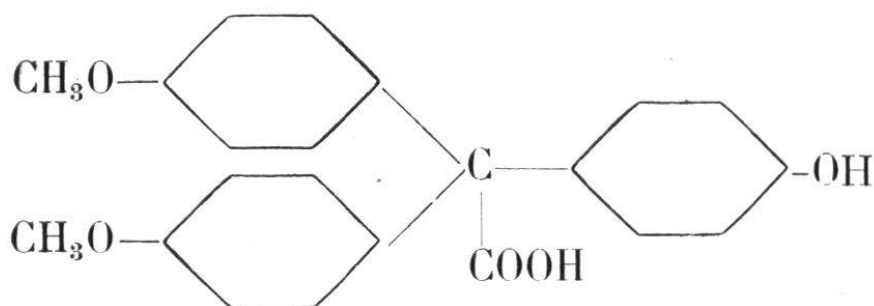
Es wurden also 0,46 % Brom zu wenig gefunden, woraus folgt, dass der Substanz eine unbedeutende Menge unveränderten Lactons beigemischt war.



Zum Schluss seien einige Versuche erwähnt, analog der Benzilsäure die Anisilsäure,



mit Phenol zu kondensieren. Das Verfahren war zunächst ganz das gleiche, wie es Seite 18 für die Benzilsäure angegeben worden ist. Nur musste wegen der sehr geringen Löslichkeit der Anisilsäure in Benzol eine viel grössere Menge von letzterem angewendet werden. Auf Zusatz des Zinntetrachlorids zur Benzol-lösung schied sich sofort eine schwarzbraune Schmiere aus. Die Sodalösung, mit welcher das Reaktionsgemisch durchgeschüttelt wurde, lieferte auf Zusatz von Salzsäure ein rötliches, zähflüssiges Öl, das, in Toluol gelöst, eine Säure auskristallisieren liess, die nach vorherigem Erweichen bei 184° schmolz. Wahrscheinlich liegt hierin die zu erwartende Säure von der Formel



vor, doch war die Menge der erhaltenen Substanz zu gering, um diese Annahme durch die Analyse zu bestätigen.

Versuche, die Kondensation in andern Lösungsmitteln (Toluol, Chloroform, Eisessig), oder mit andern Kondensationsmitteln (Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid) durchzuführen, hatten keinen Erfolg.



