

Zur Kenntnis des p-Oxytriphenylcarbinols, des Diohenyl-p-oxy-m-tolylcarbinols und ihrer Derivate

Autor(en): **Pfefferkorn, Carl**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **2 (1903-1907)**

Heft 2

PDF erstellt am: **23.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-306709>

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.

Zur Kenntnis
des p-Oxytriphenylcarbinols,
des Diphenyl-p-oxy-m-tolylcarbinols
und ihrer Derivate.

Von

Carl Pfefferkorn,

Lic. phil. nat.

Mitteilung aus dem I. Chem. Universitäts-Laboratorium
zu Freiburg (Schweiz).



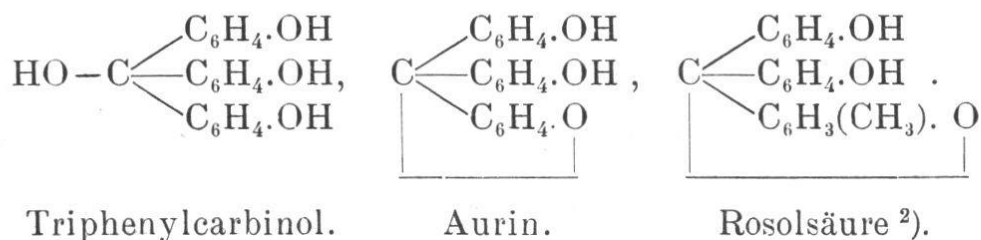
Freiburg (Schweiz).

Buchdruckerei der Gebrüder Fragnière.

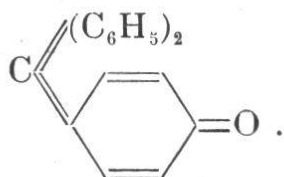
—
1905.

Einleitung.

Obschon die hydroxylierten Abkömmlinge des Triphenylcarbinols als Farbstoffe (oder vielmehr als Hydrate derselben) nicht dieselbe Wichtigkeit besitzen wie die Amino-derivate dieses Carbinols, sind sie doch schon seit langer Zeit sehr eingehend untersucht worden. Zunächst bezog sich dieses Studium auf das Anhydrid des p₃-Trioxytriphenylcarbinols, das Aurin, und ein Methylderivat desselben, die Rosolsäure, deren Konstitution nach Caro und Graebe¹⁾, durch die folgenden Strukturformeln auszudrücken ist:



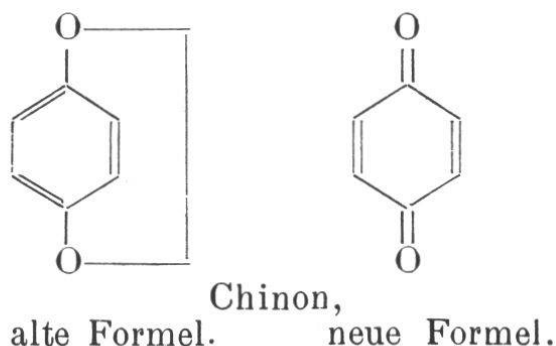
Heute wird die obige Formel des Aurins zumeist in etwas anderer Weise geschrieben, nämlich nach dem von Nietzki gemachten Vorschlage in folgender Art:



¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **11**, 1119 (1878).

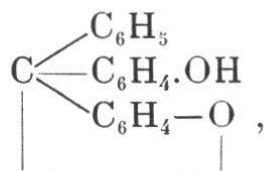
²⁾ Die Stellung der CH₃-Gruppe ist unsicher. Sie könnte sich auch in einem der beiden andern Kerne befinden.

Letzteres Schema entspricht der neuen Chinonformel (von Fittig), wie ersteres der alten Chinonformel :

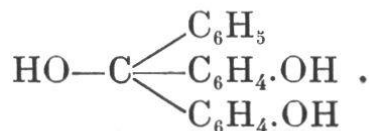


Die Chemie des Aurins und der Rosolsäure ist von verschiedenen Autoren eingehend durchforscht worden. Dabei wurden manche noch nicht erklärbare Beobachtungen gemacht, welche das Interesse an dieser Gruppe wach erhielten; z. B. ergab sich die Tatsache, daß das Aurin auch schwach basische Eigenschaften besitzt.

Die Entdeckung des p₂-Dioxytriphenylcarbinols, auch Benzaurin oder Phenolbenzeïn genannt, verdankt man Doebner¹⁾, der anfänglich glaubte, daß es eine aurinartige Konstitution besitze :



später jedoch²⁾ feststellte, daß es als nicht anhydriertes Dioxycarbinol zu betrachten sei :



Das p-Oxytriphenylcarbinol und sein Anhydrid :

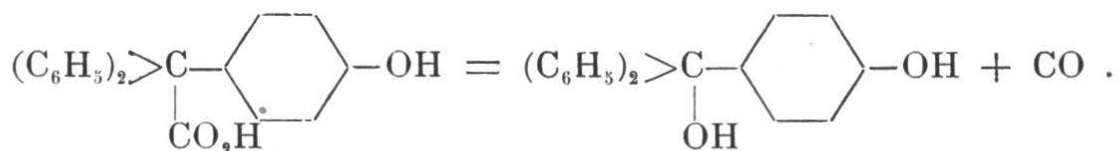


sind erst in neuester Zeit aufgefunden und studiert worden.

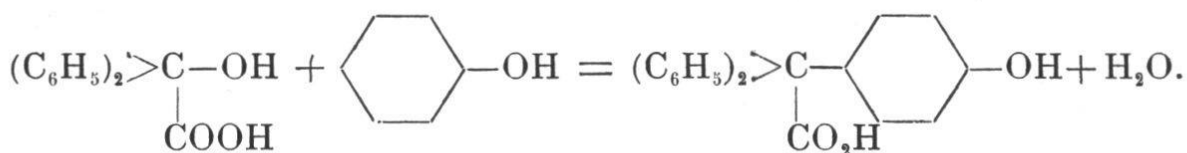
¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **12**, 1467 (1879), sowie Ann. d. Chem. **217**, 227 (1883) und **257**, 56 ff. (1890).

²⁾ Ann. d. Chem. **257**, 70, Anm. 1 (1890).

Bistrzycki und Herbst¹⁾ erhielten dieses Monooxycarbinol in unerwarteter Weise durch Lösen von p-Oxytriphenylessigsäure in konzentrierter Schwefelsäure, indem erstere dabei quantitativ Kohlenoxyd abspaltete:



Die p-Oxytriphenylessigsäure selbst ist nach Bistrzycki und Nowakowski²⁾ leicht darzustellen durch Kondensation von Benzilsäure mit Phenol:



Das nähere Studium des p-Oxytriphenylcarbinols hat zu Ergebnissen geführt, die nicht minder interessant sind als die beim Aurin erwähnten. Seitdem die Konstitution der Rosanilinfarbstoffe von A. von Baeyer und andern wieder diskutiert wird, ist überhaupt « das Studium der eine chinoïde Gruppe enthaltenden, sauerstoffhaltigen Verbindungen des Triphenylmethans wegen des Vergleiches mit den Rosanilinfarbstoffen von hohem Interesse »³⁾.

Da die vorliegende Arbeit an die Untersuchungen von Bistrzycki und Herbst anknüpft, sei es gestattet, die Resultate der letzteren Forscher etwas näher anzugeben, soweit dies zum Verständnis des Folgenden erforderlich ist.

Das p-Oxytriphenylcarbinol, wie es durch Eingießen der schwefelsauren Lösung von p-Oxytriphenylessigsäure in Wasser erhalten wird, stellt einen flockigen, orange gefärbten Niederschlag dar, der aus 50 prozentiger Essig-

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3073 (1901).

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3063 (1901).

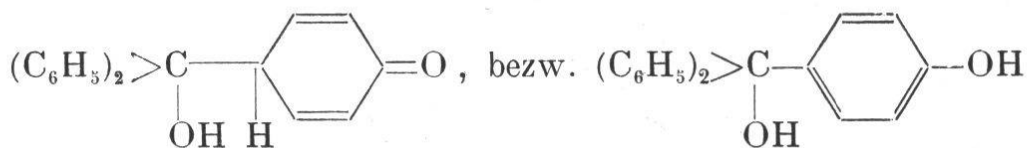
³⁾ v. Baeyer und Villiger, Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 1200 (1902).

säure auf Zusatz von viel heißem Wasser in glänzenden, orange gefärbten Täfelchen krystallisiert. Durch vielfaches Umkrystallisieren wird die Farbe immer heller, ohne jedoch ganz zu verschwinden. Das schließlich erhaltene Produkt stellt ein schwach gelbliches Pulver dar, vom Schmelzpunkt 138—139°.

Löst man jedoch dieses Carbinol in verdünnter Kalilauge und leitet in die Lösung Kohlendioxyd ein, so fällt eine nur schwach gelblich gefärbte Substanz aus, die nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus Benzol oder besser Chloroform ganz farblos wird¹⁾, bei etwa 165° schmilzt und ebenfalls die Zusammensetzung eines Oxytriphenylcarbinols besitzt. Dieses höher schmelzende Carbinol wurde fast gleichzeitig von Bistrzycki und Herbst, sowie von Auwers und Schröter²⁾ aufgefunden und von letzteren etwas genauer untersucht. Erstere Forscher haben das nähere Studium der beiden isomeren Oxytriphenylcarbinole noch nicht in Angriff genommen, weil sie schon vorher ein anderes, noch leichter zu fassendes Paar von isomeren Oxy-carbinolen aufgefunden hatten. Sie hatten nämlich bemerkt, daß das von Bistrzycki und Zurbriggen zuerst erhaltene *o*-Kresyldiphenylcarbinol in der gleichen Weise in ein farbloses Isomeres übergeht, das sich leichter als die entsprechende Verbindung aus dem *p*-Oxytriphenylcarbinol in reinem Zustande erhalten läßt. Auch hier liegt der Schmelzpunkt der farblosen Modifikation höher als derjenige der gelben. Während Auwers und Schröter geneigt waren, das niedriger schmelzende *p*-Oxytriphenylcarbinol als ein Hydrat von der Formel $C_{19}H_{16}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ und die höher schmelzende Form als das wasserfreie Carbinol $C_{19}H_{16}O_2$ aufzufassen, wiesen Bistrzycki und Herbst nach, daß diese Annahme unhaltbar wäre (vergl. Seite 71), und sprachen die Vermutung aus, daß die Konstitution der beiden Modifikationen durch die Formeln :

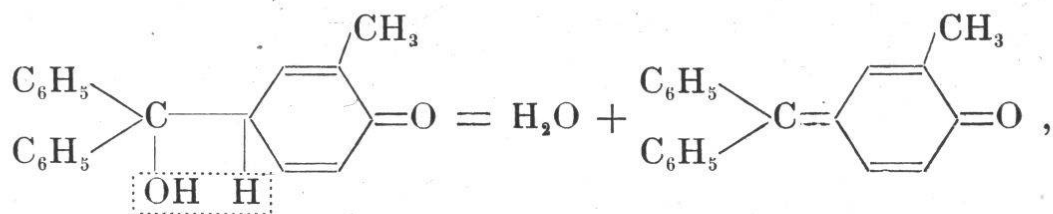
¹⁾ Gefl. Privatmitteilung des Hrn. Prof. Bistrzycki.

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3247 (1903).



auszudrücken sei. Sie neigen zu der Ansicht, daß die erstere Formel der niedriger schmelzenden, gelblich gefärbten Modifikation, welche sie die α -Form nennen, zukomme, während die zweite Formel der farblosen, höher schmelzenden β -Form entspreche. Diese Annahme stützt sich auf die Beobachtung, daß bei den beiden *o*-Kresyldiphenylcarbinolen die α -Form in kalter normaler Kalilauge sehr langsam löslich ist, während die β -Form, entsprechend ihrem aus der Formel ersichtlichen Phenolcharakter, von dieser Kalilauge fast momentan aufgenommen wird.

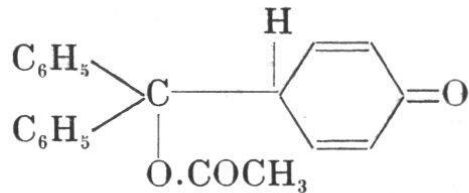
Die beiden Formel stehen ferner im Einklang mit der Beobachtung, daß die α -Formen eine gelbliche Färbung besitzen, die in ihrer chinoïden Struktur eine Erklärung findet, während die β -Formen farblos sind. Auch kann man beide Formeln verwenden zur Deutung der Tatsache, daß die α -Formen sich ungemein leicht anhydrisieren, indem sie — direkt oder indirekt — in chinoïde Verbindungen übergehen, z. B.



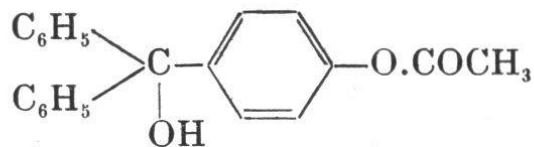
während diese Wasserabspaltung bei den β -Formen zwar gleichfalls, jedoch erst bei höherer Temperatur eintritt.

Krystallisirt man die β -Formen aus heißer Essigsäure um, so gehen sie in die α -Formen zurück. Diese Umwandlung ist durch eine Abspaltung und Wiedieranlagerung von Wasser leicht erklärbar.

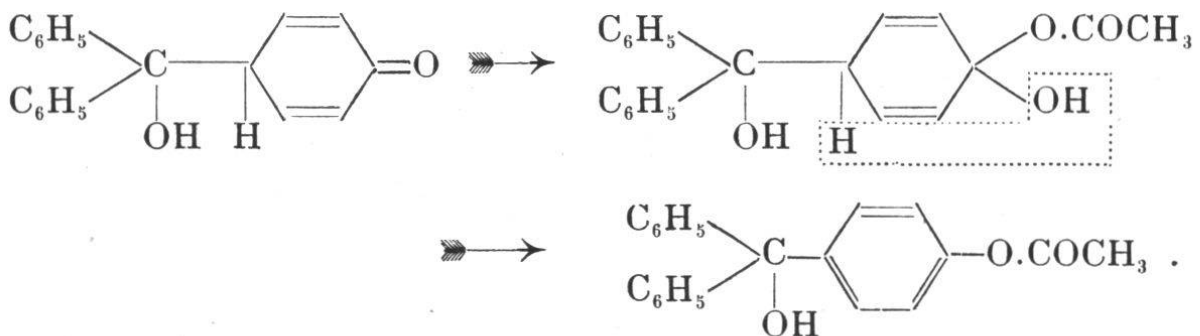
Bei der Acetylierung der beiden α -Verbindungen mit Hilfe von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat wurden Monoacetylverbindungen erhalten. Man könnte geneigt sein, diesen Acetylverbindungen Formeln wie



zuzuschreiben, da sie im Alkali unlöslich sind. Allein dem widerspricht erstens die Beobachtung, daß das Triphenylcarbinol selbst überhaupt nicht acetylierbar ist, und daß auch in ähnlichen Triphenylcarbinolen sich die Hydroxylgruppe als der Acetylierung unzugänglich erwiesen hat, zweitens die Tatsache, daß das beim Acetylieren der β -Form in alkalischer Lösung ¹⁾ erhaltene Acetylprodukt mit dem vorigen aus der α -Form identisch ist. Man wird also auch für das acetylierte α -p-Oxytriphenylcarbinol die Formel

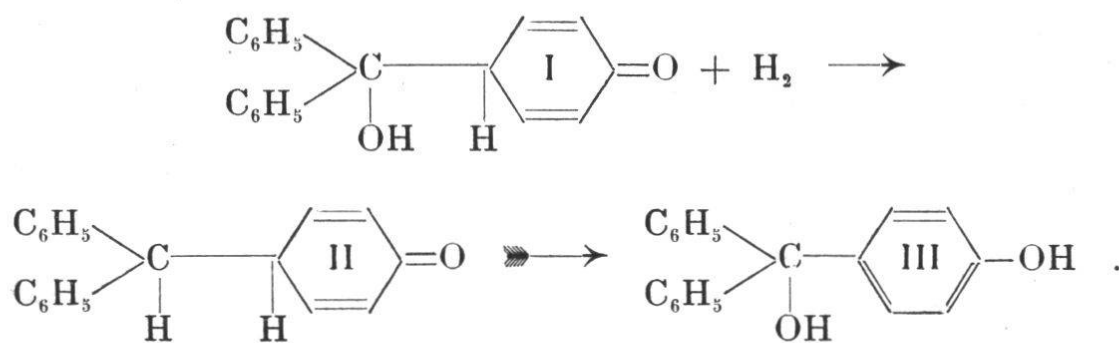


gelten lassen dürfen, indem man annimmt, daß die Acetylierung unter Bildung eines intermediären Zwischenproduktes im Sinne der folgenden Schemata verlaufen ist:

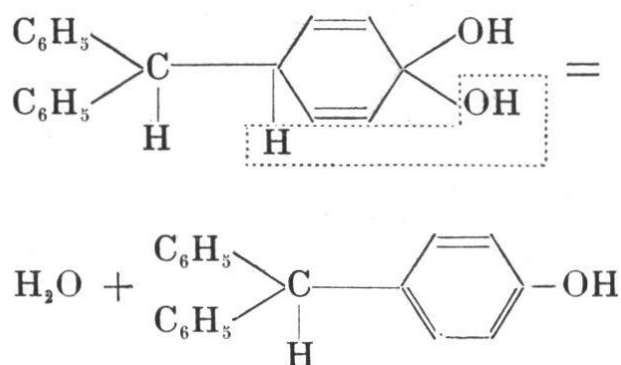


Die Reduktion von p-Oxytriphenylcarbinol mit Zink und Eisessig liefert das entsprechende p-Oxytriphenylmethan. Läßt man wieder die oben angegebene Formel der α -Verbindung gelten, so würde die Reaktion durch die folgenden Schemata ausgedrückt werden:

¹⁾ Mit Hilfe der neuen von Bistrzycki und Herbst angewandten Methode: Schütteln mit Essigsäureanhydrid und eiskalter, verdünnter Natronlauge. Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3567 (1903).

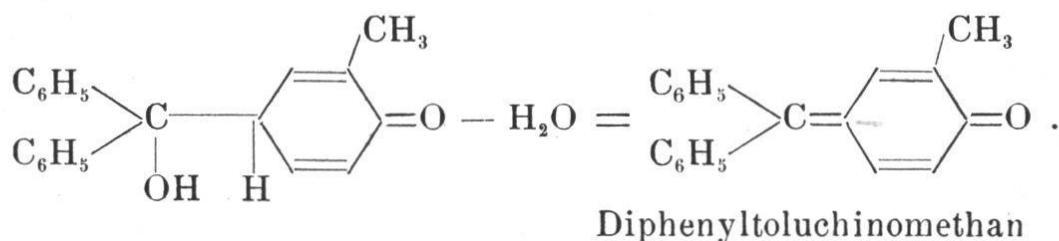


Dabei könnte der Übergang der Verbindung von der Formel II in die der Formel III durch eine direkte Atomverschiebung oder auch durch die Bildung eines intermediären Wasseradditionsproduktes :



erklärt werden.

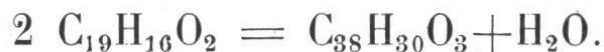
Von besonderer Bedeutung ist die Anhydrierung des p-Oxytriphenylcarbinols und des o-Kresyldiphenylcarbinols geworden. Sie ist in beiden Fällen mit den α -Formen durchgeführt worden und verläuft etwas verschieden. Das o-Kresylderivat verliert schon bei 55—60° Wasser und bildet direkt ein monomolekulares, inneres, chinoïdes Anhydrid¹⁾:



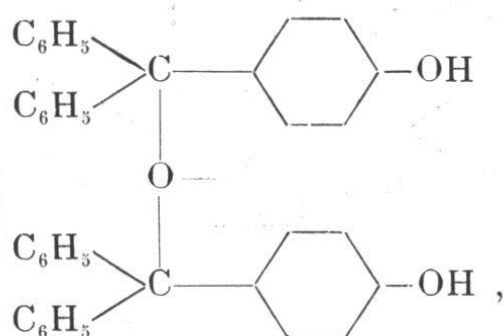
Diese Wasserabspaltung geht bei der angegebenen Temperatur sehr langsam vor sich, während sie bei 180° binnen 3—4 Stunden vollendet ist.

¹⁾ Bistrzycki und Zurbriggen, Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3563 (1903).

Das p-Oxytriphenylcarbinol beginnt zwar auch schon bei 70° Wasser abzuspalten; allein in diesem Falle verläuft die Reaktion extramolekular, d. h. unter Beteiligung von zwei Molekülen :



Das auf diesem Wege erhaltene Anhydrid soll in folgendem kurz als Semianhydrid bezeichnet werden. Was seine Konstitution betrifft, so faßten Bistrzycki und Herbst es ursprünglich ¹⁾ als einen Carbinoläther auf von der Formel



gestützt auf die Beobachtung, daß das Produkt in kochender Kalilauge langsam in Lösung ging und beim Acetylieren ein Diacetylprodukt lieferte. Dieses Verhalten schien auf die Anwesenheit von 2 Phenolhydroxylen hinzudeuten. v. Baeyer und Villiger ²⁾, die sich bald darauf gleichfalls mit diesem Semianhydrid beschäftigten, gelangten jedoch zu einer andern Auffassung seiner Natur durch den Nachweis, daß es sich auch erhalten läßt durch Mischen der Benzollösungen von je einem Molekül p-Oxytriphenylcarbinol und seinem innern chinoïden Anhydrid, dem Diphenylchinomethan, von dem gleich die Rede sein soll :

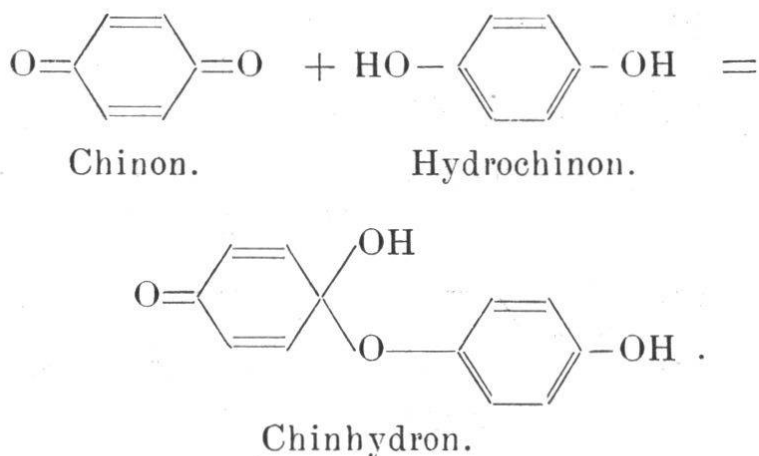


und durch die Beobachtung, daß das gebildete Semianhydrid schon beim Umkrystallisieren aus Äther in die beiden Komponenten zerfällt. Über die Konstitution dieses Semianhydrids sprechen v. Baeyer und Villiger sich nicht näher aus, sondern sagen nur, daß es eine den Chinhydrone

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3075 (1901); vergl. **36**, 3568 (1903).

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 2779 und 2793 (1903).

analoge Verbindung darstelle. Das gewöhnliche Chinhydrone ist bekanntlich ein Additionsprodukt von Chinon und Hydrochinon zu gleichen Molekülen; seine chemische Struktur ist nicht sicher bekannt. Es ist nur eine unbewiesene Annahme, daß sie dem Schema der folgenden Gleichung entspreche ¹⁾:



Die Annahme einer chinhydroneartigen Konstitution für das Semianhydrone macht es unwahrscheinlich, daß es in Alkali unverändert löslich wäre. Auwers und Schröter geben denn auch an, daß die Lösung in Alkalilauge unter einer Veränderung der Substanz erfolge ²⁾. Bistrzycki und Herbst haben ihrerseits später festgestellt, daß bei der Lösung des Semianhydrides in verdünnter Kalilauge unter Wasseraufnahme ein Oxycarbinol entsteht. Die Bildung eines Diacetylproduktes aus dem Semianhydrone, welche diese Autoren nur aus den Analysen der Substanz folgern konnten — dieselbe ist nämlich in ihren physikalischen Eigenschaften dem p-Acetoxytriphenylcarbinol;



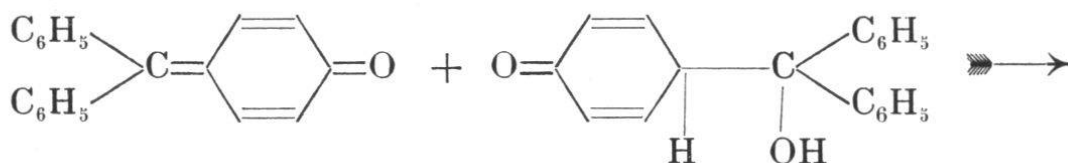
zum Verwechseln ähnlich — läßt sich indessen nach Bistrzycki ³⁾ wohl vereinigen mit der von v. Baeyer und

¹⁾ Die Abhandlung von Posner über die Konstitution der Chinhydrone (Ann. d. Chem. **336**, 85 [1904]) war zur Zeit, als die vorliegende Arbeit verfaßt wurde, noch nicht erschienen. Bistrzycki-

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3250 (1903).

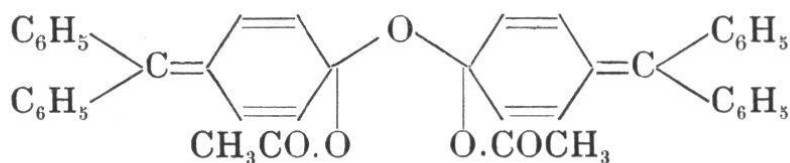
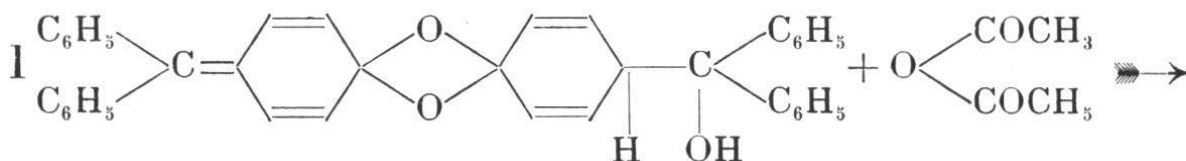
³⁾ Gefl. Privatmitteilung.

Villiger erwiesenen Auffassung des Semianhydrids als Additionsprodukt von Oxycarbinol und Chinoïd, wenn man dieser additionellen Verbindung die Formel I beilegt:



Diphenylchinomethan.

Oxytriphenylcarbinol (α -Form).



Wegen des theoretischen Interesses, das das Semianhydrid bietet, wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, eine Reihe von ähnlichen Produkten herzustellen unter Verwendung verschiedener Oxycarbinole und verschiedener Chinoïde; insbesondere war es erwünscht zu ermitteln, ob und in welchem Maße auch die β -Carbinole zur Bildung analoger Additionsprodukte befähigt wären. Das erste Kapitel dieser Arbeit gibt darüber Aufschluß.

Wird das Semianhydrid einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so verliert es abermals die einem halben Molekül entsprechende Menge Wasser ¹⁾ und liefert nunmehr ein chinoïdes Anhydrid,



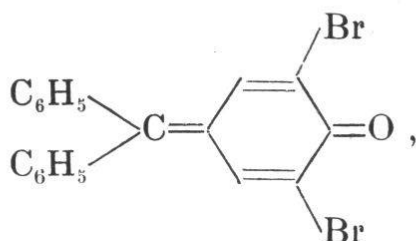
das Bistrzycki und Herbst schon vorher auf einem andern Wege (Seite 71) erhalten, näher untersucht und als Diphenylchinomethan bezeichnet hatten. Ganz neuerdings haben v. Baeyer u. Villiger ²⁾ diese ungemein wichtige

¹⁾ v. Baeyer und Villiger, Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 2778 und 2792 (1903), sowie Auwers und Schröter, ebenda S. 3253, und Bistrzycki und Herbst, ebenda S. 3569.

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 2856 (1904).

Verbindung Fuchson genannt und diesen Namen zur Grundlage einer neuen, allgemeinen, systematischen Nomenklatur für die Triphenylmethanfarbstoffe gemacht.

Auwers und Schröter¹⁾ haben gezeigt, daß beim Bromieren des α -p-Oxytriphenylcarbinols nicht ein bromiertes Carbinol, sondern sofort ein Anhydrid desselben und zwar das 7,7-Diphenyl-2,6-dibromchinomethan,



gebildet wird, das Bistrzycki und Herbst vorher auf einem andern, indirekten Wege erhalten und etwas näher untersucht hatten.

Bei dem Interesse, welches diese Abkömmlinge des Fuchsons beanspruchen dürfen, erschien es nicht überflüssig, auch noch weitere Substitutionsprodukte desselben darzustellen und genauer zu studieren. Aus diesem Grunde wird im zweiten Kapitel dieser Arbeit berichtet werden über einen Monobromabkömmling des Diphenyltoluchinomethans, der aus dem o-Kresyldiphenylcarbinol (von Bistrzycki und Zurbriggen) dargestellt wurde.

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3238 (1903).

EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung und Untersuchung der Ausgangsmaterialien.

Die für die vorliegende Untersuchung verwendete Benzilsäure, sowie das benötigte Phenol, bezw. *o*-Kresol entstammten der chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum in Berlin.

p-Oxytriphenylcarbinol, α -und β -Form.

Das *p*-Oxytriphenylcarbinol wurde aus der *p*-Oxytriphenylessigsäure ¹⁾ unter Kohlenoxydabspaltung mittels konzentrierter Schwefelsäure nach den Angaben von Bistrzycki und Herbst ²⁾ erhalten. Es schmolz, langsam erhitzt, bei 138—139°. Dieses primäre Produkt, von den genannten Autoren als die α -Form bezeichnet (vergl. Seite 63), wurde in der auf Seite 62 angegebenen Weise in die farblose β -Modifikation vom Schmelzpunkt 165° übergeführt.

Während die von Bistrzycki und Herbst mit der α -Verbindung ausgeführten Analysen scharf stimmende Zahlen lieferten, gelang es Auwers und Schröter ³⁾ nicht, be-

¹⁾ Bistrzycki und Nowakowski, Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3063 (1901).

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3073 (1901); **35**, 3133 (1902).

³⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3247 (1903).

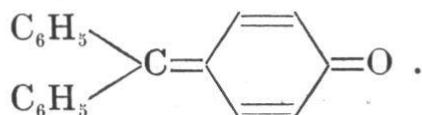
friedigende Analysenzahlen zu erhalten; sie gelangten vielmehr zu Werten, die weder untereinander, noch mit den von den Entdeckern des p-Oxytriphenylcarbinols angegebenen Zahlen übereinstimmten. Aus diesem Grunde wurde das rohe p-Oxytriphenylcarbinol aus « heißer 50 prozentiger Essigsäure auf Zusatz von viel heißem Wasser »¹⁾ kristallisiert, im Vakuum über (Paraffin und) Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und mit Bleichromat im Sauerstoffstrom verbrannt.

- I. 0,1992 g Substanz gaben
 0,6048 g Kohlendioxyd und
 0,1100 g Wasser.
- II. 0,2575 g Substanz gaben
 0,7783 g Kohlendioxyd und
 0,1409 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{19}H_{16}O_2$:
I.	II.	
C 82,78 %	82,43 %	82,61 %
H 6,13 %	6,08 %	5,80 %

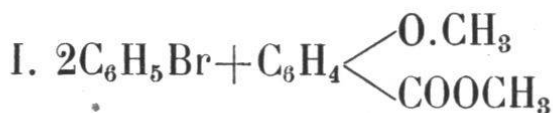
Wie man sieht, entsprechen die erhaltenen Werte, die sich auf Substanzen aus zwei verschiedenen Darstellungen beziehen, in befriedigender Weise der angenommenen Formel und schließen das Vorliegen eines Hydrates, $C_{19}H_{16}O_2 + \frac{1}{2} H_2O$, aus, welches Auwers und Schröter für möglich halten. Ein solches Hydrat würde nämlich 80,00 % C und 5,97 % H verlangen.

Diphenylchinomethan,



Das Diphenylchinomethan ist von Bistrzycki und Herbst zuerst auf dem aus folgendem Diagramm ersichtlichen Wege dargestellt worden (Reihe Nr. 1—6):

¹⁾ So lautet die Vorschrift von Bistrzycki und Herbst.



1. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 > \text{C}(\text{COOH}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$
2. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 > \text{C}(\text{OH}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$
3. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 > \text{C}(\text{OCH}_3) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$
4. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 > \text{C}(\text{OH}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$
5. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 > \text{CCl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$
6. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 > \text{C} = \text{C}_6\text{H}_4 = \text{O}$.

Bald darauf wurde von anderer Seite mitgeteilt, daß diese Verbindung auch durch direkte Wasserabspaltung erhalten werden könnte (vergl. Seite 65, ff.), im Sinne der Formeln I, 4, 2, 6 (v. Baeyer und Villiger¹⁾, bzw. 1, 2, 6 (Auwers und Schröter²⁾. Bistrzycki und Herbst bezeichneten hierauf³⁾ den durch die Formeln I, 4, 5, 6 angedeuteten Weg als den zur Zeit bequemsten für die Darstellung des Diphenylchinomethans. Man könnte meinen, daß die durch die Formeln 1, 2, 6 veranschaulichte Gewinnungsweise die vorteilhafteste wäre; doch liefert sie, wie mehrere im hiesigen Laboratorium, von anderen sowie von mir angestellte Versuche lehrten, eine minder gute Ausbeute an Chinomethan als die Methode I, 4, 5, 6, ganz abgesehen davon, daß letztere sich billiger stellen dürfte.

Bei der wiederholten Darstellung dieses Chinoïdes⁴⁾ wurden irgendwelche Abweichungen von den Angaben von Bistrzycki und Herbst nicht bemerkt.

α - und β -o-Kresyldiphenylcarbinol.

Das o-Kresyldiphenylcarbinol wurde aus der o-Kresyldiphenylessigsäure⁵⁾ in ganz analoger Weise erhalten, wie

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 3027 (1902).

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3253 (1903).

³⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3569, auch 2335 (1903).

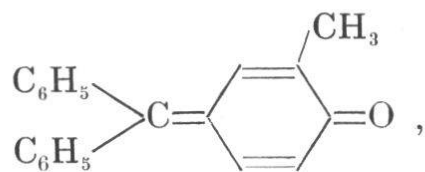
⁴⁾ Ein Chinoïd nennt Bistrzycki jeden Chinonabkömmling, in dem ein Chinonsauerstoffatom oder beide substituiert sind (Berichte, **36**, 3564, Anm. (1903).

⁵⁾ Bistrzycki und Nowakowski, Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3072 (1901).

das obige p-Oxytriphenylcarbinol und zwar genau nach den von Bistrzycki und Zurbriggen ¹⁾ gemachten Angaben, die von Bistrzycki und Herbst ²⁾ nachträglich ergänzt wurden. Das bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure direkt erhaltene Produkt vom Schmelzpunkt 108°, die α -Form (vergl. Seite 63), wurde in einer Ausbeute von 83 % der theoretisch möglichen gewonnen. Aus ihr wurde, wieder in bekannter Weise ³⁾, durch wiederholtes Lösen in Alkali und Ausfällen mit Kohlendioxyd, die β -Form des o-Kresyldiphenylcarbinols dargestellt, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 148—149° aufwies. Diese Umwandlung der α - in die β -Form ist leider recht verlustreich.

Diphenyltoluchinomethan

(7,7-Diphenyl-2-methyl-chinomethan),

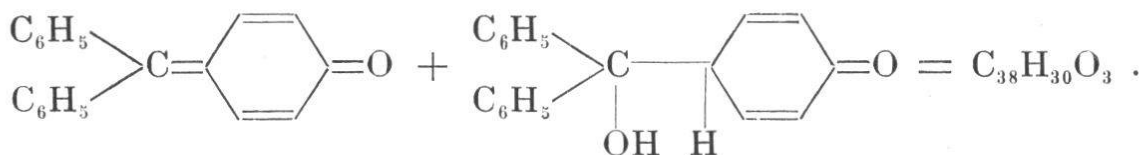


wurde aus dem o-Kresyldiphenylcarbinol durch Erhitzen auf 170—180° (Badtemperatur) dargestellt nach der Vorschrift von Bistrzycki und Zurbriggen ⁴⁾.

I. KAPITEL.

Additionsprodukte aus Oxytriphenylcarbinolen und Diphenylchinomethanen.

1. Diphenylchinomethan und p-Oxytriphenylcarbinol (α -Form),



¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3558 (1903).

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3565—66 (1903).

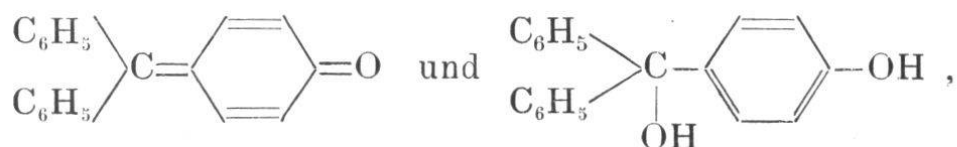
³⁾ Vergl. S. 62.

⁴⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3563 (1903).

Die Addition von Diphenylchinomethan an die α -Form des p-Oxytriphenylcarbinols haben bereits v. Baeyer, Villiger und Hallensleben ausgeführt, weshalb auf eine Wiederholung dieses Versuches verzichtet wurde. Dies konnte um so eher geschehen, als dieses Additionsprodukt im hiesigen Laboratorium noch von anderer Seite untersucht wird.

Dagegen wurde das Additionsvermögen der β -Form geprüft.

2. Diphenylchinomethan und p-Oxytriphenylcarbinol (β -Form),

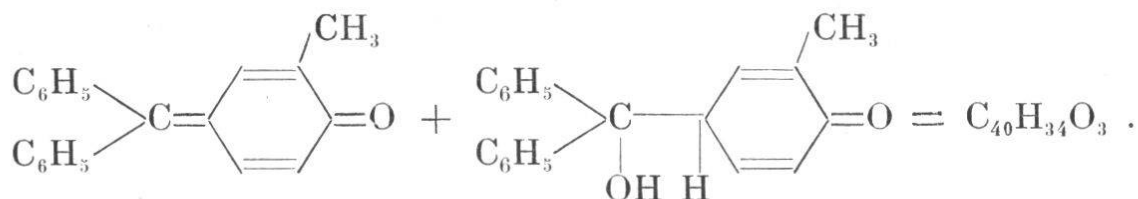


Äquimolekulare Mengen von Diphenylchinomethan (0,500 g) und β -p-Oxytriphenylcarbinol (0,535 g), beide fein zerrieben, wurden jede für sich in möglichst geringen Mengen wasserfreien Benzols in der Siedehitze gelöst. Diese Lösungen wurden miteinander vermischt, nach der Vereinigung aufgeköcht, filtriert, erkalten gelassen, erst dann mit wenig Ligroin versetzt und im verstopften Gefäße über Nacht stehen gelassen. Es schieden sich 0,63 g eines gelben Pulvers aus, das sich unter dem Mikroskop als aus rhombischen Täfelchen bestehend erwies. In Alkalien löste es sich sehr leicht und farblos auf, wobei ein kleiner Rest ungelöst zurückblieb. Aus dieser Lösung wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd ein fast rein weißes Pulver ausgefällt, das nach dem Trocknen auf Ton den Schmelzpunkt 164—165°, also den des β -Carbinols, zeigte. Der in Alkali nicht gelöste Teil erwies sich durch den Schmelzpunkt 166—167° als unverändertes Chinomethan.

Das β -Carbinol hatte sich unter den gewählten Bedingungen an das Chinoïd nicht addiert.

Die folgenden Kombinationsversuche wurden alle genau wie der eben beschriebene angestellt, weshalb weitere Angaben über die Ausführungsart unterlassen werden sollen.

3. Diphenyltoluchinomethan und Diphenyl-p-oxy-m-tolylcarbinol (α -Form),



Es lag nun nahe, zu untersuchen, ob sich die beiden Methylderivate des vorstehenden Chinoïdes, bzw. Oxycarbinols, das Diphenyltoluchinomethan, resp. die Diphenyl-p-oxy-m-tolylcarbinole ¹⁾, miteinander kombinieren ließen, d. h. ob die Methylgruppen dabei irgendwelchen Einfluß äußern würden.

Der Versuch lieferte ein aus der Benzol-Ligroïnlösung auskristallisierendes gelbes Produkt, das bei 108° unter Gasentwicklung sich zu zersetzen begann, ohne vollständig zu schmelzen. Der Rückstand schmolz bei weiterem Erhitzen allmählich, bis er bei 171° vollständig geschmolzen war. Unter dem Mikroskop erwies sich der Körper krystallinisch oder als aus Täfelchen bestehend. In Normalkalilauge löste sich die Substanz selbst beim Kochen nur langsam und unvollständig, was bereits darauf hindeutete, daß in ihr nicht das unveränderte Carbinol vorlag, da dieses sich nach Bistrzycki und Zurbriggen in Normalkalilauge beim Erwärmen schnell und vollständig löst. Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz ergab Zahlen, die dem erwarteten Additionsprodukt entsprechen.

Sämtliche Analysen wurden wegen der Schwerverbrennbarkeit der Substanzen, namentlich der Additionsprodukte, mit Hilfe von Bleichromat ausgeführt, indem das Gemisch desselben mit der Substanz von Anfang an im Sauerstoffstrome erhitzt wurde.

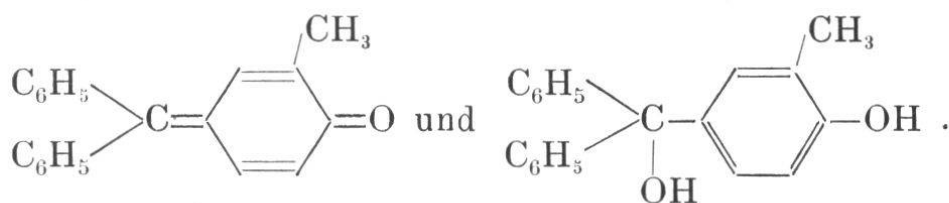
0,1386 g Substanz lieferten
0,4342 g Kohlendioxyd und
0,0770 g Wasser.

¹⁾ Aus o-Kresol. Vergl. S. 62

	Gefunden :	Berechnet für $C_{40}H_{34}O_3$:
C	85,44 %	85,41 %
H	6,17 %	6,05 %

Beim Erhitzen zersetzt es sich offenbar ähnlich wie das α -Oxycarbinol selbst, nämlich unter langsam eintretender Wasserabspaltung; daher der unscharfe Schmelzpunkt.

4. Diphenyltoluchinomethan und Diphenyl-p-oxy-m-tolylcarbinol (β -Form),



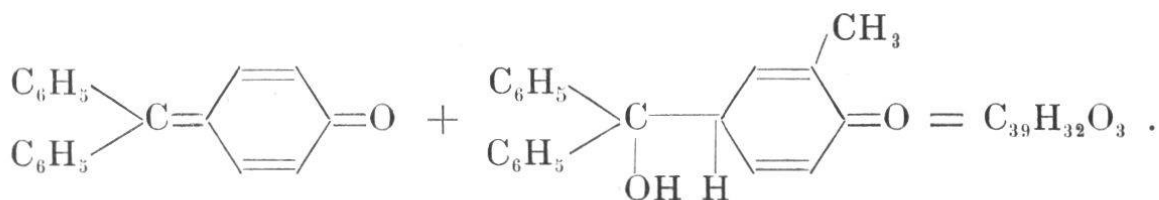
Der mit der β -Form des Diphenyl-p-oxy-m-tolylcarbinols unternommene Versuch lieferte ein gelbes Pulver, das auch hier, wie beim Kombinationsversuch mit der β -Form des p-Oxycarbinols, in Normal-Kalilauge sehr leicht löslich war und auch durch seinen Schmelzpunkt 146—148° auf das Vorliegen des β -Carbinols hinwies. Die mit dem Körper ausgeführte Kohlenwasserstoffbestimmung ergab die für das Carbinol geforderten Zahlen.

0,1654 g Substanz lieferten
0,5007 g Kohlendioxyd und
0,0943 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_2$:	Berechnet für $C_{40}H_{34}O_3$:
C	82,56 %	82,76 %	85,41 %
H	6,33 %	6,21 %	6,05 %

Auch in diesem Falle hat sich also die β -Form mit dem Chinoïd nicht kombiniert.

5. Diphenylchinomethan und Diphenyl-p-oxy-m-tolylcarbinol (α -Form),



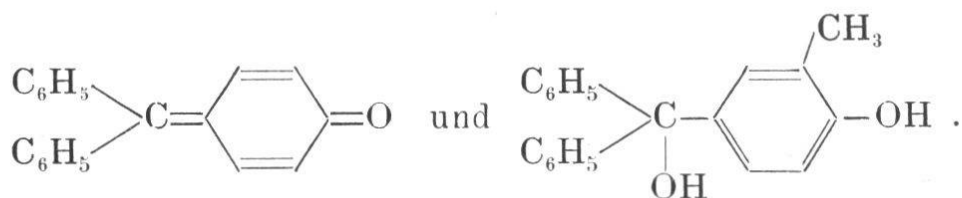
Aus 0,5 g Diphenylchinomethan und 0,562 g α -Diphenyl-p-oxy-m-tolylcarbinol wurde in der geschilderten Weise ein Produkt (0,67 g) erhalten, das aus Benzol-Ligroin in zu konzentrischen Büscheln vereinigten, mikroskopischen Nadelchen von orangegelber Färbung krystallisierte. Der Schmelzpunkt lag zwischen $135\frac{1}{2}$ und $137\frac{1}{2}^{\circ}$. Da der Körper in Normal-Kalilauge selbst beim Kochen unlöslich ist, liegt nicht mehr das Carbinol vor, vielmehr ist, wie die Analyse mit Sicherheit zeigt, wieder eine Addition erfolgt.

- I. 0,1618 g Substanz gaben
 0,5027 g Kohlendioxyd und
 0,0912 g Wasser.
- II. 0,1787 g Substanz gaben
 0,5574 g Kohlendioxyd und
 0,0981 g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{39}H_{32}O_3$:
	I.	II.	
C	84,87 %	85,07 %	85,40 %
H	6,26 %	6,10 %	5,84 %

Das Chinoïd enthält 88,37 % C und 5,42 % H und das Carbinol 82,76 % C und 6,21 % H ; sie sind also durch die obigen Analysen ausgeschlossen.

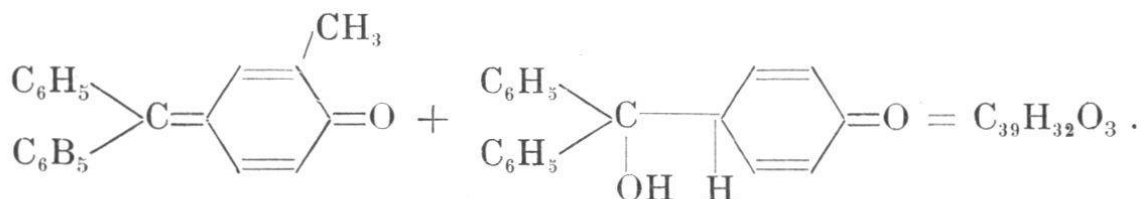
6. Diphenylchinomethan und Diphenyl-p-oxy-m-tolylcarbinol (β -Form),



In diesem Falle krystallisierten kleine, quadratische Täfelchen von intensiv gelber Farbe aus, welche nach vorherigem Erweichen bei $142-143^{\circ}$ schmolzen. In verdünnter Kalilauge waren sie, bis auf eine ganz geringe Trübung, schon in der Kälte löslich ; beim Erwärmen wurde unter Entfärbung eine ganz klare Lösung erhalten, aus welcher

Kohlendioxyd einen hellgelben Körper ausfällte, der, filtriert, ausgewaschen und auf Ton getrocknet, den Schmelzpunkt 141—142° besaß. Dieses Verhalten läßt erkennen, daß nurmehr die β -Form des Carbinols zurückerhalten worden war. Die erste benzol-ligroïnhaltige Mutterlauge gab bei weiterem Ligroïnzusatz nur noch eine minimale Ausscheidung.

7. Diphenyltoluchinomethan und p -Oxytriphenylcarbinol (α -Form),



Aus der Benzol-Ligroïnlösung schieden sich bei diesem Versuche mikroskopische, bräunlichgelbe, zu Warzen vereinigte Nadelchen aus; eine Probe davon zeigte den Schmelzpunkt 136—137°, nach kurz vorhergehendem Erweichen. Die übrige Menge wurde nun abermals in Benzol gelöst, aus welchem nach Zusatz von wenig Ligroïn (zu der erkalteten Benzollösung) und längerem Stehen Krystalle von gleicher Form ausfielen. Sie wurden abfiltriert, mit Ligroïn ausgewaschen und zeigten dann den Schmelzpunkt 143—144°. Die Mutterlauge schied auf weitem Ligroïnzusatz nur noch wenig Substanz und in gleicher Krystallform ab.

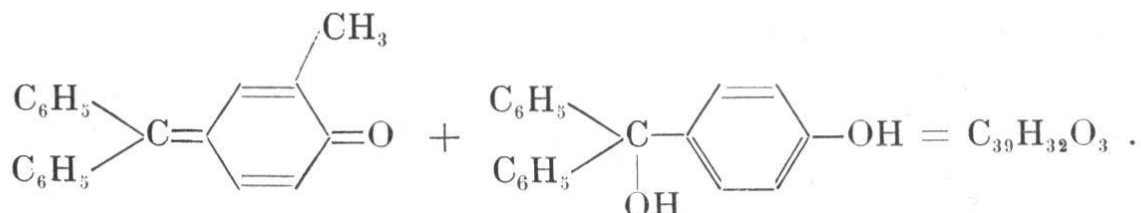
Der im Vakuum über Paraffin bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Körper lieferte bei der Analyse folgende Daten :

- I. 0,1760 g Substanz gaben
0,5486 g Kohlendioxyd und
0,0980 g Wasser.
- II. 0,1812 g Substanz gaben
0,5664 g Kohlendioxyd und
0,0994 g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{O}_3$:
	I.	II.	
C	85,01 %	85,25 %	85,40 %
H	6,19 %	6,09 %	5,84 %

Auch hier sprechen die Analysenzahlen sowie die Schwerlöslichkeit der Verbindung in heißer normaler Kalilauge dafür, daß die Addition eingetreten ist.

8. Diphenyltoluchinomethan und
p-Oxytriphenylcarbinol (β -Form),



Bei diesem Versuche wurden schwefelgelbe, stäbchenförmige Krystalle erhalten, welche bei 164—165° schmolzen. Sie waren in Normalkalilauge in der Kälte unlöslich; beim Kochen hinterblieb ein hochgelb gefärbter Rückstand, der den Schmelzpunkt des Chinoïdes (176—177°) besaß. Aus dem Filtrat davon ließ sich mit Kohlendioxyd ein fast rein weißer Körper vom Schmelzpunkt 139—140° ausfällen, der sich als (etwas verunreinigtes) β -Carbinol erwies.

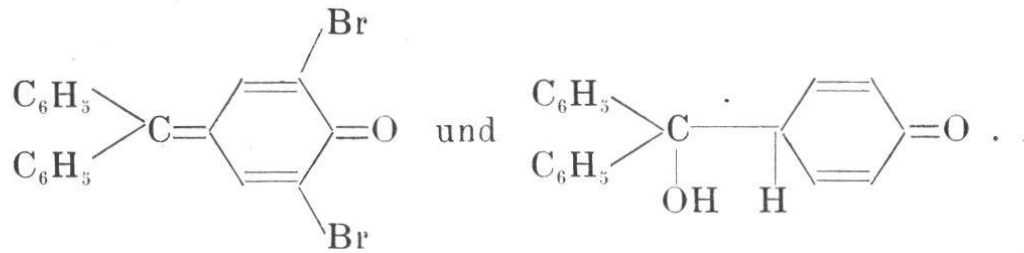
Analyse der im Vakuum getrockneten Verbindung :

- I. 0,2113 g Substanz gaben
0,6588 g Kohlendioxyd und
0,1121 g Wasser.
- II. 0,1846 g Substanz gaben
0,5769 g Kohlendioxyd und
0,1014 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{O}_3$:
I.	II.	
C 85,03 %	85,08 %	85,40 %
H 5,89 %	6,10 %	5,84 %

Wie sich aus der Analyse und der Unlöslichkeit der Verbindung in kalter Kalilauge ergibt, ist das β -Carbinol, abweichend von den oben genannten Fällen (Seite 74, 76 und 78), nicht unverändert geblieben, sondern es hat eine Addition stattgefunden.

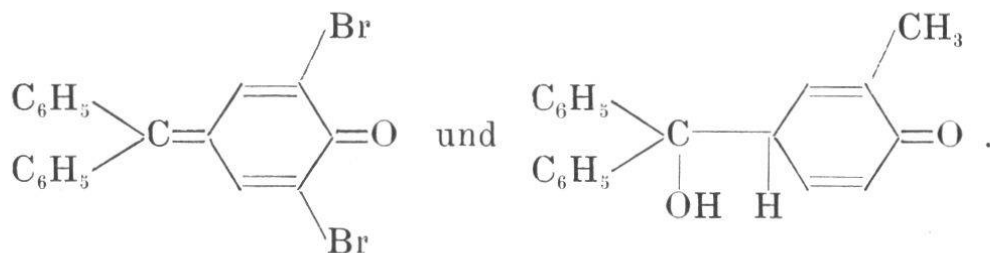
9. Diphenyl-2,6-dibromchinomethan und
p-Oxytriphenylcarbinol (α -Form),



Es wurde jetzt versucht, die beiden α -Carbinole mit dem 2,6-Dibromchinomethan zu kombinieren, indem auch hier äquimolekulare Mengen beider Komponenten (0,754 g Dibromchinoïd, 0,500 g Carbinol) zur Anwendung kamen.

Die sich ausscheidenden rötlichen Krystalle wurden abfiltriert, mit Benzol-Ligroïn ausgewaschen und auf den Schmelzpunkt geprüft, der sich zu 233—235° ergab. Somit war unverändertes Chinoïd zurückerhalten worden. Die Mutterlauge schied auf Ligroïnzusatz eine geringe Menge hellrot gefärbter Krystalle aus, die sich durch ihren Schmelzpunkt (140—142°) und ihre Löslichkeit in Alkali als unverändertes Oxycarbinol erkennen ließen.

10. Diphenyl-2,6-dibromchinomethan
und Diphenyl-p-oxy-m-tolylcarbinol (α -Form),



Die in gleicher Art mit dem Diphenyl-p-oxy-m-tolylcarbinol versuchte Kombination ergab eine rötlich gefärbte Verbindung vom Schmelzpunkt 227—229°. Zur Aufklärung ihrer Natur wurde eine Brombestimmung gemacht, welche folgendes Resultat lieferte :

	0,2355 g Substanz gaben (nach Carius)
	0,1816 g Silberbromid.
Gefunden :	Berechnet für C ₃₉ H ₃₀ O ₃ Br ₂ :
Br 32,81 %	22,63 %

Da 10 % Brom mehr gefunden wurden, als einem Additionsprodukt von der Formel $C_{39}H_{30}O_3Br_2$ entsprechen würde, ist die Entstehung eines solchen nicht anzunehmen. Es scheint vielmehr ein unreines Dibromchinoïd vorzuliegen, für dessen Bromgehalt sich 38.46 % berechnen würden. Auch der gefundene Schmelzpunkt deutet daraufhin; der des reinen Dibromchinoïdes ist 235° .

Das Ausbleiben der Addition ist nicht befremdend, wurde vielmehr von vornherein erwartet. Es dürfte zurückzuführen sein auf die Anwesenheit der beiden Bromatome in o-Stellung zum Chinoïd-Sauerstoff. Daß zwei o-Substituenten die Reaktion der zwischen ihnen stehenden Gruppen sehr stark beeinflussen können, ergibt sich aus den berühmten Arbeiten Viktor Meyer's¹⁾ über die Nichtesterifizierbarkeit der di-o-substituierten aromatischen Säuren und vielen ähnlichen Beobachtungen.

Mit den beiden β -Carbinolen konnten entsprechende Additionsversuche an das Dibromchinoïd, die der Vollständigkeit wegen erwünscht gewesen wären, nicht angestellt werden, da die Beschaffung von weiteren Mengen der reinen β -Carbinole ziemlich zeitraubend und kostspielig gewesen wäre.

Das Studium dieser Additionsprodukte ist überhaupt als noch nicht abgeschlossen zu betrachten; namentlich wäre die Wiederholung der Additionsversuche unter andern Bedingungen erwünscht.

Aus den vorstehenden Beobachtungen läßt sich schließen, daß die Anlagerung der β -Formen an das Diphenylchinomethan und sein Methylhomologon — falls überhaupt — so doch jedenfalls schwerer vor sich geht als die Anlagerung der isomeren α -Formen der Carbinole. Zur Aufstellung einer allgemeinen Regel bedarf es indessen der Untersuchung noch weiterer Kombinationen.

¹⁾ Vergl. die Zusammenstellung im Lehrbuch von V. Meyer und Jacobson, Bd. II, Teil 1, S. 542 ff.

II. KAPITEL.

Das 7,7-Diphenyl-2-methyl-6-brom-chinomethan und seine Derivate.

Bromierung des Diphenyl-p-oxy-m-tolylcarbinols.

Die Bromierung des Diphenyl-p-oxy-m-tolylcarbinols gelang nicht ohne weiteres; nach vielen Versuchen hat sich endlich die folgende Methode bewährt:

2 g des α -Diphenyl-p-oxy-m-tolylcarbinols (1 Mol.) vom Schmelzpunkt 108° werden in etwa 10 ccm Eisessig bei 80° gelöst; zu dieser ziemlich konzentrierten Lösung werden 0,4 ccm (etwas mehr als ein Molekül) Brom, mit dem 4fachen Volum Eisessig verdünnt, hinzugegeben und 1—1 $\frac{1}{2}$ Stunden auf einem 60 – 70° warmen Wasserbade belassen, bis keine Bromwasserstoffdämpfe mehr auftreten. Nach und nach fällt in fast quantitativer Ausbeute ein hochrot gefärbtes, krystallinisches Rohprodukt aus, das durch Umkrystallisieren aus Eisessig in rotbraunen, kantharidenglänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 202 – 203° erhalten werden kann. — Sollte die Ausscheidung des Rohproduktes nicht schon während des Erwärmens oder nicht krystallinisch, sondern ölig erfolgen, so sind die Wände des Gefäßes mit einem Glasstabe so lange zu reiben, bis eine Krystallabscheidung eben beginnt, worauf das Gefäß wieder auf das Wasserbad zurückgestellt wird.

Läßt man bei der Darstellung die Temperatur über die oben angegebene (60 – 70°) steigen, indem man etwa das Wasserbad bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich das Bromprodukt aus der Lösung nicht aus. Beim Verdunsten der letzteren erhält man einen verschmierten, fast schwarzen Rückstand, dessen Aufarbeitung sehr mühsam und wenig lohnend ist.

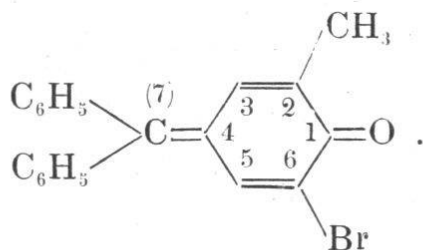
Die bei 100 – 110° zur Gewichtskonstanz getrocknete Verbindung wurde mit folgenden Resultaten analysiert:

- I. 0,1687 g Substanz lieferten
0,4221 g Kohlendioxyd und
0,0679 g Wasser.
- II. 0,1616 g Substanz lieferten
0,4043 g Kohlendioxyd und
0,0651 g Wasser.
- III. 0,1823 g Substanz ergaben
0,0969 g Silberbromid.

	Gefunden :			Berechnet für C ₂₀ H ₁₅ OBr :
	I.	II.	III.	
C	68,23 %	68,25 %	—	68,38 %
H	4,47 %	4,48 %	—	4,27 %
Br	—	—	22,62 %	22,79 %

Wie die Analysenzahlen zeigen, liegt ein Monobromid vor und zwar nicht ein bromiertes Carbinol, das nach der Formel C₂₀H₁₇O₂Br : 65,04 % C, 4,60 % H und 21,68 % Br verlangen würde, sondern ein inneres Anhydrid desselben. Dieser Befund stimmt mit den Angaben von Auwers und Schröter bezüglich der Bromierung des p-Oxytriphenylcarbinols überein (Seite 69).

Was die nähere Konstitution des vorliegenden Bromchinoïdes betrifft, so darf man annehmen, daß das Brom in die o-Stellung zum Phenolhydroxyl, bzw. Chinonsauerstoff getreten ist :



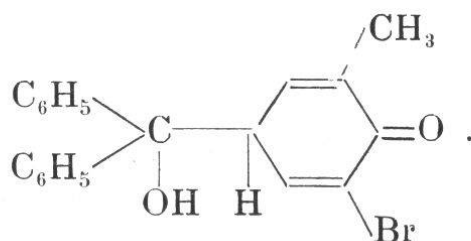
Unter Zugrundelegung der Bezifferung des Chinomethanschemas ¹⁾ ist das vorliegende Produkt demnach als : **7,7-Diphenyl-2-methyl-6-brom-chinomethan** (oder kürzer : **Diphenylbromtoluchinomethan**) zu bezeichnen.

¹⁾ Bistrzycki und Herbst, Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 2336 (1903).

Der Körper ist in Normal-Kalilauge selbst bei einigem Kochen unlöslich. Aus der abfiltrierten alkalischen Lösung ließ sich weder beim Einleiten von Kohlendioxyd, noch bei Zusatz von Essigsäure oder verdünnter Salzsäure ein Niederschlag ausfällen. Das Bromchinoïd löst sich schon in der Kälte leicht in Äthylalkohol und Benzol, sehr leicht in Äther, Methylalkohol und Chloroform, in Aceton fast momentan, in Toluol leicht erst bei gelindem Anwärmen, ebenso in Eisessig, aber etwas schwerer; in kochendem Ligroïn ist es schwer löslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es reichlich bei 60—70° und zwar mit orangeroter Farbe aufgenommen. Gießt man diese Lösung in Wasser, so fällt ein hochgelbes Produkt aus, das, auf Ton getrocknet, den Schmelzpunkt 192—193° zeigt, also im wesentlichen aus unverändertem Chinoïd bestehen dürfte.

Es wurde nun versucht, aus dem Chinoïd ein Carbinol zu gewinnen.

3-Methyl-4-oxy-5-brom-triphenylcarbinol, α -Form,



Zur Darstellung dieses Carbinols wurde die gleiche Methode benutzt, welche Auwers und Schröter ¹⁾ für die Gewinnung des Dibrom-p-oxy-triphenylcarbinols aus dem entsprechenden Chinoïd empfehlen :

Das Diphenylbromtoluchinomethan wurde in Aceton unter Zusatz von wenig Wasser gelöst und die Lösung an der Luft über Nacht verdunsten gelassen. Die ausgefallenen, größtenteils rot gefärbten Krystalle wurden nach dem Abpressen auf Ton aus Methylalkohol umkrystallisiert und dabei hellgelbe, kurze, vollkommen einheitliche Prismen vom Schmelzpunkt 98° erhalten. Sie waren in Benzol in

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3242 (1903).

der Kälte leicht, in Methyl- und Äthylalkohol ziemlich leicht löslich, wenig in Ligroin. In kalter oder ganz schwach erwärmter Normalkalilauge lösten sie sich ohne weiteres.

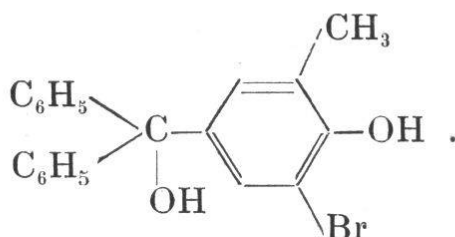
Die im Vakuum über Paraffin und Natronkalk getrocknete Verbindung ergab Zahlen, welche auf das Bromcarbinol stimmen :

0,2123 g Substanz lieferten
0,5073 g Kohlendioxyd und
0,0937 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{20}H_{17}O_2Br$:
C	65,17 %	65,04 %
H	4,90 %	4,60 %

Trotz vielfacher Bemühungen gelang es leider nie mehr, diese Form des Carbinols wiederzubekommen. An seiner Stelle wurde vielmehr stets das nachstehend beschriebene Bromcarbinol vom Schmelzpunkt 141° erhalten. Zur Unterscheidung von letzterem möge das Carbinol vom Schmelzpunkt 98° die α -Form genannt werden. Vrgl. S. 87.

3-Methyl-4-oxy-5-brom-triphenylcarbinol, β -Form,



Um dieses β -Carbinol zu erhalten, wurde in folgender Weise verfahren :

Eine Lösung des Bromchinoïdes in Aceton wurde mit Wasser versetzt und tüchtig geschüttelt, wobei die zuerst ölig ausfallenden Tropfen sich ziemlich schnell in fester Form absetzten. In kalter Normalkalilauge löst sich dieser Niederschlag fast vollständig; beim Anwärmen wurde diese Lösung völlig klar und nahezu farblos. Mit Kohlendioxyd gesättigt, ließ sie einen rein weißen, voluminösen Niederschlag ausfallen, der sich ziemlich rasch gelb färbte. Der Schmelzpunkt desselben lag bei $140-141^\circ$. Das aus Äthyl-

alkohol unter allmählichem, vorsichtigem Wasserzusatz umkrystallisierte Produkt bildete tafelförmige, hellorange gefärbte, stark irisierende Blättchen, welche wieder bei 140—141° schmolzen.

Die Analyse der bei 100–105° getrockneten Verbindung ergab ebenfalls die für das Carbinol geforderten Zahlen:

- I. 0,1725 g Substanz lieferten
0,4116 g Kohlendioxyd und
0,0755 g Wasser.
- II. 0,2047 g Substanz lieferten
0,1026 g Siberbromid.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{20}H_{17}O_2Br$:
	I.	II.	
C	65,08 %	—	65,04 %
H	4,86 %	—	4,60 %
Br	—	21,33 %	21,68 %

Der Körper ist auch nach dem Umkrystallisieren in Normal-Alkali sehr leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Kohlendioxyd unverändert wiederabgeschieden. Beim Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig geht er in das Bromchinoïd vom Schmelzpunkt 203° zurück, verhält sich also gerade so wie das Dibrom-p-oxytriphenylcarbinol von Auwers und Schröter¹⁾. Durch Auflösen in kaltem Eisessig wird er nicht verändert.

In der Kälte ist dieses Carbinol leicht löslich in Benzol und Toluol, sehr leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Chloroform und Aceton, in Ligroïn selbst beim Kochen sehr wenig. Bei etwa 1/2 stündigem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (auf 160—170°) färbt es sich braun und lieferte beim Erkalten eine ebenso gefärbte Krystallmasse, welche sich durch den Schmelzpunkt 202—203° als das Chinoïd erweist.

Vielfache Versuche, dieses Carbinol durch Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln in die vorstehend

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3243 (1903).

beschriebene α -Form überzuführen, blieben erfolglos. Ob die als α -Bromcarbinol bezeichnete Verbindung zu der oben beschriebenen in demselben Verhältnis steht, wie die beiden Diphenyl-*o*-Kresylcarbinole (Seite 62 ff.) muß vorläufig dahingestellt bleiben. Das Dibrom-*p*-oxy-triphenylcarbinol von Auwers und Schröter ist bisher nur in einer Modifikation bekannt.

Acetylierung der 3-Methyl-4-oxy-5-brom-triphenylcarbinole, α -Form (98°) und β -Form (141°).

A. Da das Diphenyl-*p*-oxy-*m*-tolylcarbinol sich der Acetylierung leicht zugänglich erwiesen hatte ¹⁾, wurde diese auch beim bromierten Derivate nach der bewährten Methode von Liebermann und Hörmann ²⁾ versucht.

1 g Bromcarbinol (α -Form) wurde mit 1 g frisch entwässertem Natriumacetat und 6 ccm Essigsäureanhydrid 2–3 Minuten auf dem Drahtnetze gekocht. Nach dem Erkalten wurde die breiige Masse zur Zersetzung des überschüssigen Anhydrides mit kaltem Wasser kräftig durchgeschüttelt und damit über Nacht stehen gelassen, wobei das ausgeschiedene Acetylierungsprodukt ziemlich fest wurde. Es wurde aus Eisessig unter Zusatz von heißem Wasser umkrystallisiert und in Form länglicher, beiderseits zugespitzter, meist zu Büscheln vereinigter Prismen erhalten, welche den konstanten Schmelzpunkt 166 – 167° aufwiesen.

Die bei 105 – 110° zur Gewichtskonstanz getrocknete Verbindung wurde sowohl der Brom- als auch der Kohlen- und Wasserstoffbestimmung unterworfen.

- I. 0,1966 g Substanz gaben
0,4609 g Kohlendioxyd und
0,0875 g Wasser.
- II. 0,1692 g Substanz gaben
0,3892 g Kohlendioxyd und
0,0731 g Wasser.

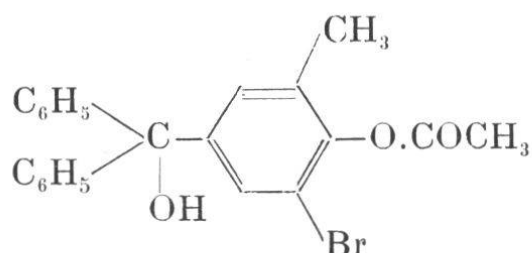
¹⁾ Bistrzycki und Zurbriggen, Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3559 (1903).

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **11**, 1619 (1878).

III. 0,2153 g Substanz gaben
0,0995 g Silberbromid.

	Gefunden :			Berechnet für $C_{22}H_{19}O_3Br$:
	I.	II.	III.	
C	63,94 %	64,19 %	—	64,23 %
H	4,94 %	4,80 %	—	4,62 %
Br	—	—	19,67 %	19,46 %

Die Analysen zeigen, daß auch bei diesem bromierten Carbinol die Acetylierung eingetreten ist und, wie zu erwarten, nur ein Hydroxyl daran teilgenommen hat. Da der Körper in verdünnten wässerigen Alkalien selbst bei gelindem Anwärmen unlöslich ist, ist anzunehmen, daß die Acetylierung das Phenolhydroxyl betroffen hat. Dieser Befund deckt sich auch mit den Angaben von Bistrzycki und Zurbriggen (l. c.). Somit besitzt die Verbindung die folgende Konstitutionsformel



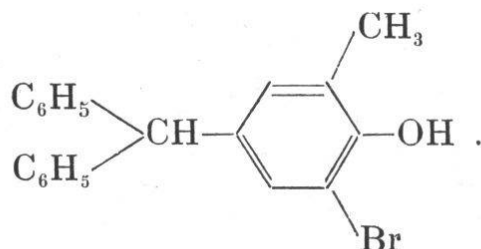
und ist als **3-Methyl-4-acetoxy-5-brom-triphenylcarbinol** zu bezeichnen.

Der Körper löst sich schon in der Kälte in Äther, Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzol, in Alkohol etwas schwerer, in Ligroin selbst beim Kochen nur schwer.

B. Die Acetylierung des β -Carbinols wurde in alkalischer Lösung vorgenommen in der Erwartung, es könnte ein von dem soeben beschriebenen verschiedenes Produkt erhalten werden. Zu diesem Behufe wurden 0,4 g des Carbinols (1 Molekül) in 11 ccm Normal-Kalilauge (10 Moleküle) gelöst und zu der mit Eis gekühlten Lösung 0,45 g (4 Moleküle) Essigsäureanhydrid unter Umschütteln allmählich hinzugegeben. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Lösung stets alkalisch bliebe. Hiernach wurde Wasser

hinzugefügt, das Acetylierungsprodukt abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Da beim Umkrystallisieren aus Eisessig unter Wasserzusatz zweierlei Krystalle — wasserhelle, sternförmig gruppierte Nadeln und gelbe, flache Prismen — ausfielen, wurde Normalkalilauge zugesetzt, die gelben Krystalle (wahrscheinlich unverändertes Bromcarbinol) durch kräftiges Schütteln in Lösung gebracht und die ungelöst gebliebenen Krystalle abfiltriert. Letztere schmolzen bei 162–166°; nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz weniger Tropfen heißen Wassers stieg der Schmelzpunkt auf 167°. Die erhaltenen Krystalle zeigten nicht nur fast denselben Schmelzpunkt und dieselbe Alkali-Unlöslichkeit, sondern auch dieselbe Krystallform wie vor dem Umkrystallisieren. Sie sind somit als identisch mit der aus dem α -Bromcarbinol erhaltenen Acetylverbindung zu betrachten.

3-Methyl-4-oxy-5-brom-triphenylmethan,



Das Diphenylbromtoluchinomethan wurde auch auf sein Verhalten bei der Reduktion untersucht, wobei in folgender Weise verfahren wurde :

Die tief rote Lösung von 1 g Bromchinoïd in 25 ccm Eisessig wurde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und allmählich 2 g geraspelt Zink zugesetzt. Nach und nach geht die Färbung in hellgelb über und ist nach 1—1¹/₂-stündigem Sieden ganz verschwunden. Die Flüssigkeit wird noch warm abfiltriert und unter Umrühren langsam mit Wasser versetzt, wobei ein rein weißes Produkt ausfällt in einer Ausbeute von etwa 90 % der theoretisch möglichen. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig unter vorsichtigem Zusatz von einigen Tropfen heißen Wassers fallen — oft bis zu

einem cm lange — Prismen aus, welche sich teilweise zu Büscheln vereinigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 116—117°.

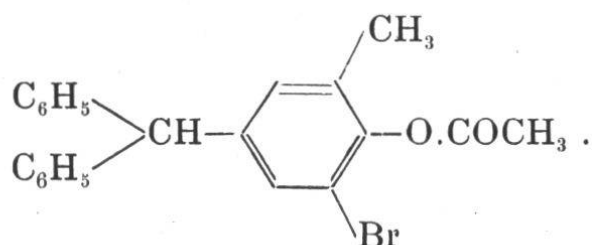
Analysen des bei 100—105° getrockneten Körpers :

- I. 0,1743 g Substanz lieferten
 0,4336 g Kohlendioxyd und
 0,0781 g Wasser.
- II. 0,1635 g Substanz gaben
 0,0866 g Silberbromid.

	Gefunden :		Berechnet für C ₂₀ H ₁₇ OBr :
	I.	II.	
C	67,85 %	—	67,99 %
H	4,98 %	—	4,81 %
Br	—	22,54 %	22,66 %

Die Analysenzahlen stimmen auf den erwarteten Methankörper. Er löst sich in Normalalkali, besonders beim Erwärmen; von Ammoniakwasser wird er nicht aufgenommen. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich, mit orangeroter Färbung, selbst beim Erwärmen nur schwer. Von Chloroform, Aceton und Benzol wird die Verbindung sehr leicht aufgenommen, leicht auch von Methyl- und Äthylalkohol, sowie von Eisessig; Äther löst sie schon in der Kälte, Ligroin erst in der Siedehitze.

3-Methyl-4-acetoxy-5-brom-triphenylmethan,



Der Methankörper wurde nun, gleich dem Carbinol, acetyliert, um ihn näher zu charakterisieren. — 1 g des ersteren wurde mit 1 g entwässertem Natriumacetat und 5 ccm Essigsäureanhydrid in einem Rundkölbchen auf dem Drahtnetze 1—2 Minuten erhitzt. Nach dem Erkalten wurde durch Zusatz von Wasser und kräftiges Schütteln ein Öl ausge-

schieden, das beim Stehenlassen mit Wasser über Nacht erstarrte. Aus Eisessig unter Wasserzusatz umkrystallisiert, wurde es in kurzen, wasserhellen, meist zu Rosetten gruppierten Prismen erhalten, welche bei 97—98° schmelzen.

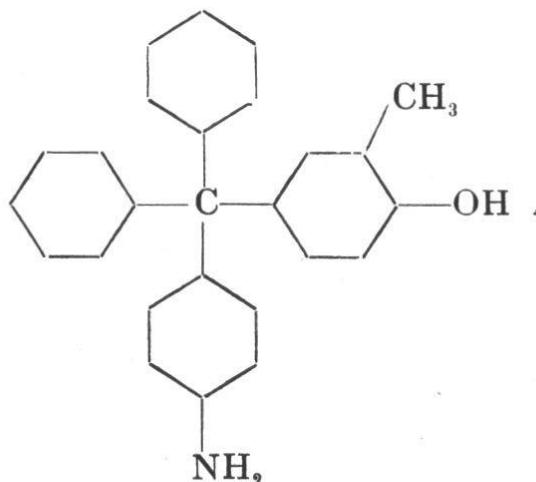
Von den üblichen Lösungsmitteln wird die Verbindung leicht schon in der Kälte oder bei ganz schwachem Anwärmen gelöst. Von Kalilauge wird sie, wie zu erwarten, nicht aufgenommen, auch beim Kochen nur langsam.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium und Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz bestätigten den Eintritt einer Acetylgruppe.

- I. 0,1669 g Substanz gaben
 0,4104 g Kohlendioxyd und
 0,0804 g Wasser.
- II. 0,1617 g Substanz gaben
 0,3972 g Kohlendioxyd und
 0,0753 g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für C ₂₂ H ₁₉ O ₂ Br :
	I.	II.	
C	67,06 0/0	66,99 0/0	66,83 0/0
H	5,35 0/0	5,17 0/0	4,81 0/0

3-Methyl-4-oxy-4'-aminotetraphenylmethan,



F. Ullmann und A. Münzhuber¹⁾ haben gezeigt, daß sich Triphenylcarbinol mit Phenolen und aromatischen

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 407 (1903).

Aminen unter Wasseraustritt zu Tetraphenylmethanderivaten kondensieren läßt. Es wurde nun versucht, eine Kondensation von Anilin mit α -Diphenyl-p-oxy-m-tolylcarbinol vorzunehmen, und dabei folgendermaßen verfahren :

Ein gut verriebenes Gemisch von 1 g Carbinol und 2,5 g Anilinchlorhydrat wurde unter Zugabe von 10 ccm Eisessig am Rückflußkühler während 10—15 Minuten zum Sieden erhitzt. Es entstand dabei ziemlich schnell eine braun gefärbte Lösung, aus der sich beim Erkalten einige braunrote Krystalle abschieden, wahrscheinlich das 3-Methyl-4-oxy-4'-amino-tetraphenylmethanchlorhydrat. Das Ganze wurde nun mit Natriumacetat-Lösung kräftig durchgeschüttelt und dabei ein dunkelgelber, flockiger Körper ausgeschieden, der auf Ton getrocknet und aus siedendem Toluol umkrystallisiert wurde. Die erhaltenen gelb gefärbten, rhomboëdrischen Täfelchen schmolzen bei 173—174°.

Der bei 100—105° getrocknete Körper lieferte bei der Analyse die auf das erwartete Kondensationsprodukt berechneten Zahlen :

0,1509 g Substanz gaben
 0,4732 g Kohlendioxyd und
 0,0895 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{26}H_{23}ON$:
C	85,52 %	85,48 %
H	6,59 %	6,30 %