

430. W. Hemilian: Ueber Diphenylparaxylylmethan und seine Oxydationsprodukte.

(Eingegangen am 23. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Verlauf meiner Untersuchungen der Homologe und Analoge des Triphenylmethans, welche mich zur Zeit beschäftigen, habe ich eine Reihe von schön krystallisirenden Kohlenwasserstoffen dargestellt und ich erlaube mir hiermit, die bei der Untersuchung von einem derselben, dem Diphenylparaxylylmethan, gewonnenen Resultate kurz mitzuthellen.

Bei der Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes wurde ganz wie bei der Darstellung seiner niederen Homologe verfahren¹⁾. Benzhydrol, in einem Ueberschusse von reinem synthetischen Paraxylo^l gelöst, wurde in einem Rundkolben mit Phosphorsäureanhydrid versetzt und die Mischung während 4 Stunden im Oelbade bis zum Sieden des Paraxylo^{ls} erwärmt. Die erkaltete Reaktionsmasse wurde mit Wasser und Natronlauge behandelt und das abgeschiedene Oel destillirt. Nach dem Versieden des überschüssigen Paraxylo^{ls}, sammelte sich in der Vorlage über 360° ein hellgelbes Oel, welches bald zu einer Krystallmasse erstarrte. Dieses Produkt wurde mehrmals aus einer Mischung von Alkohol und Aether umkrystallisirt und auf diese Weise eine reichliche Ausbeute an reinem Diphenylparaxylylmethan erhalten. Beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösungen krystallisirt dasselbe in grossen, glänzenden, vollständig durchsichtigen, prismatischen Krystallen, welche bei 92° schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig sich sehr leicht lösen. Nach einer im Laboratorium des Hrn. Prof. Lagorio vom Stud. Wulf ausgeführten krystallographischen Messung sind die Krystalle monosymmetrisch und zeigen die Combinationsformen:

$$+ P, \infty P, OP, \infty P \infty,$$

mit dem Axenverhältnisse:

$$a : \bar{b} : c = 0.91039 : 1 : 0.20248,$$

dem Neigungswinkel

$$(a : c) = 60^{\circ} 6' 30''$$

und dem Prismenwinkel

$$= 76^{\circ} 34'.$$

Zwei Elementaranalysen gaben zur Formel $C_{21}H_{20} = (C_6H_5)_2 : CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	92.65	92.44	92.37 pCt.
H	7.35	7.47	7.52 »

¹⁾ Diese Berichte VII, 1204.

Es ist mir nicht gelungen, krystallinische Brom- und Nitroderivate aus Diphenylparaxylylmethan darzustellen. Rauchende Salpetersäure löst den Kohlenwasserstoff zu einer hellgelben Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser amorphe, weisse Flocken von Nitroderivaten gefällt werden. Kocht man dieselben, in Eisessig gelöst, mit Chromsäure, so entsteht ein Oxydationsprodukt, welches, in Lösung mit Zinkstaub behandelt, einen intensiv rothen, dem Fuchsin ganz ähnlichen Farbstoff liefert. Es verhält sich also Diphenylparaxylylmethan beim aufeinanderfolgenden Nitriren, Oxydiren und Amidiren ganz ähnlich, wie es E. und O. Fischer¹⁾ für das Triphenylmethan gefunden haben, indem es hierbei dem Fuchsin ähnliche und vielleicht homologe rothe Farbstoffe liefert.

Das Verhalten des Diphenylparaxylylmethans bei der Oxydation ist wesentlich von der Natur und der Concentration der angewandten Oxydationsmittel abhängig. Eine alkalische Kaliumpermanganatlösung wirkt selbst beim Kochen nicht ein, verdünnte, kochende Salpetersäure liefert hauptsächlich harzartige Produkte, während Chromsäure und Kaliumpermanganat in einer Lösung in Eisessig den grössten Theil des Kohlenwasserstoffes zu Kohlensäure und Wasser verbrennen. Am glatteiten erfolgt die Oxydation beim andauernden Kochen mit der Fittig'schen Oxydationsmischung, jedoch ist auch hierbei das vollständige Verbrennen nicht gänzlich zu vermeiden und deshalb rathsam, nur in sehr kleinen Portionen zu arbeiten.

Nach einer Reihe von Vorversuchen blieb ich bei folgendem Verfahren stehen. Je 5 g Kohlenwasserstoff, 20 g Kaliumbichromat und 28 g Schwefelsäure, mit dem 1.5fachen Volum Wasser verdünnt, wurden in kleinen Rundkolben während 15—16 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Der anfangs geschmolzene Kohlenwasserstoff verwandelt sich hierbei in eine dunkle, harzartige, auf der grünen Lösung schwimmende Masse. Das aus mehreren Portionen gesammelte Produkt wurde mit Wasser ausgewaschen und mit einer concentrirten Lösung von Soda ausgekocht. Es löst sich hierbei nur ein Theil des Oxydationsproduktes in Soda, während ein beträchtlicher Theil, zusammen mit dem Chromoxydhydrat, ungelöst zurückbleibt.

I. Untersuchung des in Soda unlöslichen Produkts.

Der in Soda unlösliche Rückstand wurde ausgewaschen, getrocknet und mit kochendem Alkohol ausgelaugt. Beim Erkalten der alkoholischen Lösungen schieden sich derbe Nadeln aus, die zur Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Das so gewonnene

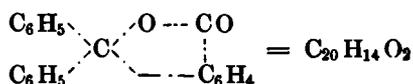
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 242.

Produkt besteht aus grossen, glänzenden, prismatischen Krystallen, welche schwer in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol, Aether und Eisessig löslich sind. In wässrigen Alkalien ist es selbst beim Kochen vollständig unlöslich. Es schmilzt constant bei 179° und sublimirt unverändert bei einer 360° übersteigenden Temperatur.

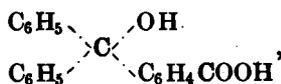
Die Analyse ergab für die Formel $C_{21}H_{16}O_2$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	84.00	83.93	83.79 pCt.
H	5.33	5.35	5.45 »

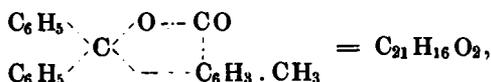
Die weiter beschriebene Untersuchung der Reaktionen dieses in Alkalien unlöslichen Oxydationsproduktes lässt keinen Zweifel, dass dasselbe das Methyl-diphenylphtalid, also das erste Homologe des von Friedel zuerst dargestellten und von Baeyer¹⁾ näher untersuchten Phtalophenons oder Diphenylphtalids ist. Es ist nämlich nach Baeyer das Diphenylphtalid:



und ist als inneres Anhydrid der im freien Zustande nicht existenzfähigen Triphenylcarbinolorthocarbonsäure,



aufzufassen, während in dem eben beschriebenen Körper sein erstes Homologe, das Methyl-diphenylphtalid,



vorliegt.

Die Bildung eines solchen Derivats bei der Oxydation von Diphenylparaxylylmethan ist leicht verständlich. Es geht zunächst bei der Oxydation der Wasserstoff der tertiär gebundenen Gruppe CH in ein alkoholisches Hydroxyl über, wodurch der tertiäre Alkohol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, entsteht. Gleichzeitig verwandelt sich in einem Theile dieses Alkohols die dem Methanreste benachbarte Methyl-Gruppe in COOH , was zu der Methyltriphenylcarbinolorthocarbonsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COOH} \cdot \text{CH}_3$, und weiter durch Wasseraustritt zu Methyl-diphenylphtalid führt:

¹⁾ Diese Berichte XII, 644 und Ann. Chem.-Pharm. 202, 36.

das Natriumsalz der Methyltriphenylcarbinolorthocarbonsäure reduciren beim Kochen mit Zinkstaub in einer alkalischen Lösung, und liefert hierbei das Natriumsalz der einbasischen Methyltriphenylmethancarbonsäure. Zur Darstellung dieses letzteren wurde die wässrige Lösung des Natriumsalzes während einer Stunde mit einem Ueberschusse von Natronlauge und Zinkstaub gekocht und die noch heisse Lösung vom ungelösten Zinkstaub abfiltrirt. Beim Erkalten erstarrte die filtrirte Lösung fast vollständig zu einer Masse von dünnen, blätterigen Krystallen des Natriumsalzes, welche in Natronlauge ziemlich schwer, dagegen leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Aus der wässrigen Lösung dieser Krystalle wurde die freie Methyltriphenylmethancarbonsäure mit Salzsäure in der Form eines weissen, käsigen Niederschlags ausgefällt, getrocknet und aus einer Mischung von Alkohol und Aether umkrystallisirt. Die so dargestellte Methyltriphenylmethancarbonsäure bildet grosse, durchsichtige, tafelförmige Krystalle, welche in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 217° und lässt sich ohne Veränderung destilliren.

Die Analyse der Säure gab zur Formel $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2 : CH.C_6H_3.CH_3.COOH$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	83.44	83.14	83.46 pCt.
H	5.96	6.13	6.09 »

Die Methyltriphenylmethancarbonsäure ist eine starke, einbasische Säure: sie löst sich unter Aufschäumen in einer Sodalösung und liefert schön krystallisirende Salze, von denen die meisten in Wasser unlöslich sind.

Das Baryumsalz wurde durch Fällen einer wässrigen Lösung des oben beschriebenen Natriumsalzes mit Baryumchlorid erhalten. Es ist in Wasser fast unlöslich, löst sich aber ziemlich leicht in kochendem 70procentigen Alkohol und krystallisirt beim Erkalten solcher Lösungen in grossen, farblosen Nadeln. Das Salz enthält Krystallwasser und verliert dasselbe theilweise über Schwefelsäure und vollständig bei 110° . Eine Baryum- und Krystallwasserbestimmung lieferten zur Formel $(C_{21}H_{17}O_2)_2Ba + 4H_2O$ stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Ba	16.89	16.76 pCt.
H ₂ O	8.88	9.16 »

Bemerkenswerth ist die Eigenschaft dieses Baryumsalzes, welches in Wasser fast unlöslich ist, sich leicht in Alkohol zu lösen. Ich beobachtete übrigens, dass auch andere Salze der Methyltriphenylmethancarbonsäure, sowie auch die in Wasser unlöslichen Salze der unten beschriebenen Säuren sich leicht in Alkohol lösen, was wohl

durch ihr hohes Molekulargewicht und das Vorwalten der Masse der organischen Substanz in ihnen gegenüber der Masse des Metalls bedingt ist.

Das Silbersalz wurde durch Fällung einer Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat erhalten. Es ist ein aus mikroskopischen Nadelchen bestehender, in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher und am Lichte sich schwärzender Niederschlag. Das bei 110° getrocknete Salz ist in hohem Grade elektrisch und zerstäubt beim Umrühren mit einem Glasstabe nach allen Richtungen.

Die Analyse des Salzes gab zur Formel $C_{21}H_{17}AgO_2$ stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden	
C	61.61	61.36	— pCt.
H	4.16	4.23	— „
Ag	26.40	26.38	26.44 „

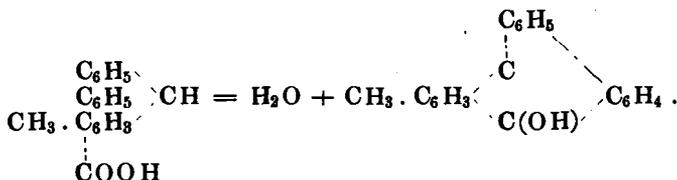
Die Calcium-, Magnesium- und Kupfersalze sind krystallinische, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Niederschläge.

Beim vorsichtigen Oxydiren liefert die Methyltriphenylmethancarbonsäure glatt das Methylphenylphtalid; es genügt hierzu ihre Lösung in Eisessig wenige Minuten mit Chromsäure zu erwärmen.

Methylphenylanthranol.

Bekanntlich hat Baeyer aus seiner Triphenylmethancarbonsäure durch Wasserentziehung ein Derivat des Phenylanthracens, das Phenylanthranol, dargestellt.

Ganz analog verwandelt sich die eben beschriebene Methyltriphenylmethancarbonsäure in das homologe Methylphenylanthranol:



Uebergießt man die Säure in der Form eines feinen Pulvers mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sie sich hochgelb und geht allmählich in Lösung. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade erhält man eine durchsichtige, grüngelbe Lösung. Dieselbe wurde in kaltes Wasser ausgegossen, die ausgeschiedene gelbe Masse zerrieben, mit einer kalten Sodalösung ausgewaschen, getrocknet, und mehrere Mal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Es schieden sich hellgelbe, tafelförmige, glänzende Krystalle aus, welche, über Schwefel-

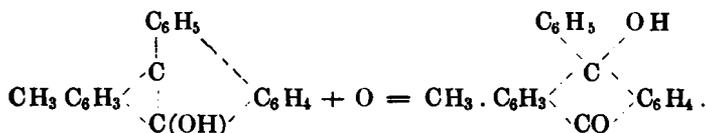
säure getrocknet, bei der Analyse zur Formel $C_{21}H_{16}O$ stimmende Zahlen lieferten:

	Berechnet	Gefunden
C	88.73	88.37 pCt.
H	5.63	5.80 »

Die Metalle des Methylphenylantranols schmelzen zwischen 156° bis 157° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit; schon vor dem Schmelzen, bei circa 130° , färben sie sich dunkelbraun. Beim Trocknen bei 110° verwandeln sie sich in eine rothbraune, harzartige Masse und nehmen hierbei an Gewicht zu. Sie lösen sich in Aether, siedendem Alkohol und Eisessig zuerst fast farblos; beim Kochen an der Luft werden aber diese Lösungen gelb. In kalten, kohlen-sauren Alkalien und in Alkalien ist das Methylphenylantranol unlöslich; beim Kochen löst es sich aber in Alkalien mit einer hochgelben Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Säuren in hellgelben Flocken ausgeschieden.

Methylphenyloxantranol.

Analog seinem niederen Homologen, wird das Methylphenylantranol durch Chromsäure leicht oxydirt und liefert hierbei das Methylphenyloxantranol:



Die Lösung des Methylphenylantranols in Eisessig kochte ich während circa 10 Minuten mit einem Ueberschusse von fein gepulvertem chromsauren Kali und goss die erhaltene grüne Flüssigkeit in kaltes Wasser. Der ausgeschiedene, weisse, flockige Niederschlag wurde mit Sodalösung ausgewaschen, getrocknet und zuerst aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt so farblose, rhombische Täfelchen mit einem starken Perlmutterglanz. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab zur Formel $C_{21}H_{16}O_2$ stimmende Werthe:

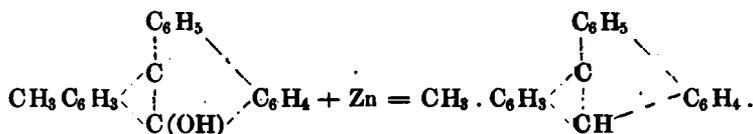
	Berechnet	Gefunden	
C	84.00	83.99	83.84 pCt.
H	5.33	5.56	5.53 »

Das Methylphenyloxantranol schmilzt ohne Veränderung bei 195° ; es ist leicht löslich in kochendem Alkohol, Aether und Eisessig. Alkalien lösen es selbst beim Kochen nicht; beim Schmelzen mit Aetzkali wird es roth gefärbt, ohne sich zu lösen. Ganz wie das Phenylloxantranol löst es sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv purpurrother Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung dunkelviolett

und fällt nun Wasserzusatz amorphe, dunkelbraune Flocken. Beim Kochen des Methylphenyloxanthranols in einer Lösung von Eisessig mit Zinkstaub wird es leicht in das gelbe Methylphenylantranol zurückverwandelt. Gegenüber den Oxydationsmitteln ist das Methylphenyloxanthranol sehr beständig und es ist mir nicht gelungen, seine Methylgruppe in COOH zu verwandeln; beim andauernden Kochen mit einem Ueberschuss von Chromsäure bleibt der grösste Theil unverändert, während ein Theil vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrennt.

Methylphenylantracen.

Durch Erhitzen des Methylphenylantranols mit Zinkstaub entsteht das dem Baeyer'schen Phenylantracen homologe Methylphenylantracen:



Ein inniges Gemenge von fein zerriebenem Methylphenylphenanthrol mit überschüssigem Zinkstaub wurde aus schwer schmelzbaren Glasretorten destillirt. Es gingen in die Vorlage gelbe Dämpfe über, welche sich zu einer zähen, dunkelbraunen Masse verdichteten. Das Produkt wurde in heissem Eisessig gelöst und die warme Lösung mit Wasser ausgespritzt. Beim Erkalten schieden sich gelbe Krystalle aus, die mehrmals in alkoholischer Lösung mit Thierkohle behandelt und zuletzt bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt wurden. Die Elementaranalyse der bei 110° getrockneten Krystalle gab zur Formel C₂₁H₁₆ stimmende Zahlen.

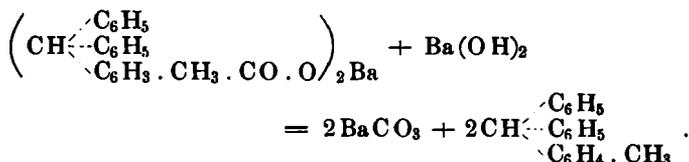
	Berechnet	Gefunden	
C	94.03	93.92	93.94 pCt.
H	5.97	6.29	6.21 ,

Das Methylphenylantracen scheidet sich aus Alkohol oder Eisessig in schönen, gelben, spiessartigen, zu Büscheln vereinigten Krystalldrusen aus. Diese Krystalle haben einen starken Glanz und zeichnen sich durch sehr starke Lichtbrechung aus. Sie schmelzen bei 119° und verwandeln sich bei sehr hoher Temperatur in dunkelgelben Dampf. Verdünnte ätherische und alkoholische Lösungen besitzen eine starke, grünblaue Fluorescenz. Versetzt man eine Lösung des Methylphenylantracens in Benzol mit einer Lösung von Pikrinsäure, so wird die Flüssigkeit tiefroth und liefert nach dem Verdunsten des Benzols dunkelrothe Krystalle einer Pikrinsäureverbindung. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure löst sich das Methylphenyl-

anthracen mit gelber Farbe und bildet hierbei in Wasser lösliche Sulfo-
säuren. Beim Kochen mit Chromsäure in Eisessig geht es glatt in
Methylphenyloxanthranol über.

Methyltriphenylmethan.

Unterwirft man das Baryumsalz der oben beschriebenen Methyl-
triphenylmethancarbonsäure einer Destillation mit überschüssigem
Baryumhydrat, so entsteht eine reichliche Menge eines Kohlenwasser-
stoffes, des Methyltriphenylmethans:



Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes wurde Methyltriphenyl-
methancarbonsäure mit einem Ueberschuss von Baryumhydrat in einer
Silberschale zusammengeschmolzen und die trockene Masse aus einer
Glasretorte über freiem Feuer destillirt. Das gelbe, ölige Destillat,
welches bald zu einer festen Masse erstarrte, wurde in Alkohol gelöst,
die Lösung mit Thierkohle gekocht und eingedunstet. Es schieden
sich nach einigen Krystallisationen lange dünne, zu kugeligen Aggre-
gaten vereinigte Nadeln aus.

Die Elementaranalyse der constant schmelzenden, ganz farblosen
Krystalle gab zur Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	93.02	92.81	92.73 pCt.
H	6.98	7.17	7.28 »

Das Methyltriphenylmethan schmilzt bei 62° und destillirt unver-
ändert über 360° . Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol
und Eisessig; die verdünnten Lösungen besitzen eine ungemein starke
bläuliche Fluorescenz, welche auch an den trockenen, nadeligen Kry-
stallen deutlich zu bemerken ist.

Besonders charakteristisch für die Krystalle dieses Kohlenwasser-
stoffes ist aber die merkwürdige Eigenschaft, beim Zerreiben in
trockenem Zustande ein intensiv blaues Licht auszustrahlen. Zerreibt
man die ganz trockenen Krystallnadeln in einer Glasschale mit einem
Stabe im Dunkeln, so leuchtet die ganze Masse derselben mit einem
intensiv blauen Lichte und selbst beim zerstreuten Tageslichte ist diese
auffällige Erscheinung deutlich bemerkbar. Diese Erscheinung erinnert
an das Leuchten beim Krystallisiren von glasartigem Arsenigsäure-
anhydrid, oder beim Zerkleinern von krystallinischem Zucker, ist aber
in dem vorliegenden Falle ausserordentlich intensiv.

Die geringe Menge des in meinem Besitze befindlichen Materials verhinderte eine erschöpfende Untersuchung der Derivate des eben beschriebenen Methyltriphenylmethans, so dass ich mich nur mit wenigen qualitativen Reaktionen begnügen musste.

Das Methyltriphenylmethan, gleich seinen Homologen, verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Mit Brom liefert es unkrystallinische Substitutionsprodukte, mit Schwefelsäure in Wasser lösliche Sulfosäuren. Rauchende Salpetersäure löst es leicht schon in der Kälte und aus der gelben Lösung fällt Wasser weisse Flocken von Nitroderivaten. Oxydirt man diese Nitroderivate durch Köchen mit Chromsäure in Eisessiglösung und reducirt dann das Produkt durch Zinkstaub, so entsteht, ganz wie aus Triphenylmethan oder Diphenylparaxylymethan, ein dem Fuchsin ganz ähnlicher rother Farbstoff.

Kocht man eine Eisessiglösung des Kohlenwasserstoffes mit Chromsäure, so entsteht eine grüne Flüssigkeit, aus welcher bei Wasserzusatz eine zähe, flüssige Masse ausfällt, die in Alkalien vollständig unlöslich ist. Kocht man dagegen dieses erste Oxydationsprodukt oder den Kohlenwasserstoff andauernd mit der Fittig'schen Oxydationsmischung, so entsteht eine feste, harzähnliche Masse, welche sich grösstentheils in einer siedenden Sodalösung auflöst. Aus der erhaltenen Lösung des Natriumsalzes fällt Salzsäure weisse Flocken einer Säure, welche sich leicht in heissem Alkohol auflöst und beim Erkalten in feinen, rhombischen Blättchen krystallisirt. Der Schmelzpunkt der zweimal unkrystallisirten Säure lag bei 160—162° und bei einer Elementaranalyse wurden zu der Formel einer Triphenylcarbinolcarbonsäure, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot COOH = C_{20}H_{16}O_3$, stimmende Werthe erhalten.

	Berechnet	Gefunden
C	78.94	78.30 pCt.
H	5.26	5.27 »

Das eben beschriebene Methyltriphenylmethan ist das dritte von den bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffen der Formel $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

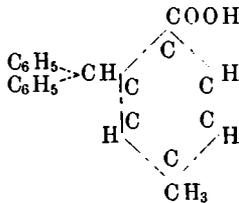
Ein Methyltriphenylmethan, in welchem die Methylgruppe bezüglich zum Methanrest die symmetrische (1, 4) Stellung einnimmt, wurde bekanntlich von E. und O. Fischer¹⁾ aus Phenylparatolylcarbinol und Benzol durch Wasserentziehung erhalten; es wurde auch von E. und O. Fischer aus der von mir²⁾ früher erhaltenen Mischung mehrerer Isomeren, welche aus Benzhydrol und Toluol durch Wasser Austritt entstehen, abgeschieden. Dasselbe schmilzt bei 71°, krystallisirt in Prismen und liefert bei der Oxydation erst ein unkrystallinisches Carbinol und dann eine krystallinische Säure.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 242.

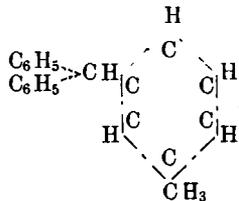
²⁾ Diese Berichte VII, 1209.

Ein zweites Methyltriphenylmethan wurde von E. und O. Fischer aus der Diazoverbindung des Leucanilins aus käuflichem Fuchsin erhalten. Es schmilzt bei 59—59.5°, krystallisiert nur äusserst schwierig und liefert bei der Oxydation ein schön krystallisierendes, bei 150° schmelzendes Carbinol. Die Constitution dieses Isomeren ist noch nicht festgestellt, obgleich E. und O. Fischer die Ansicht ausgesprochen haben, dass in ihm die gegenseitige Stellung der Methylgruppe und des Methanrestes eine unsymmetrische (1, 3) ist.

Nach den oben beschriebenen Eigenschaften ist das von mir erhaltene Methyltriphenylmethan von beiden bis jetzt bekannten Isomeren verschieden und seine Entstehungsweise lässt keinen Zweifel, dass eben in ihm die Lagerung der Methylgruppe zu dem Methanreste unsymmetrisch (1, 3) ist. Die aus Methyl-diphenylphtalid erhaltene Methyltriphenylmethancarbonsäure kann nur die Constitution:



haben, und das aus derselben durch Destillation mit Baryumhydrat entstehende Methyltriphenylmethan kann nur eine Meta-(1, 3)-Verbindung sein:



Die von den Hrn. E. und O. Fischer ausgesprochene Voraussetzung muss deshalb für nicht richtig angesehen werden: ihr bei 59—59.5° schmelzendes Methyltriphenylmethan kann nur eine Ortho-(1, 2)-Verbindung sein und das gewöhnliche Rosanilin, sowie seine Derivate sind Abkömmlinge eines Methyltriphenylmethans mit benachbarter (1, 2) Stellung der Methylgruppe und des Methanrestes.

II. Untersuchung der in die Sodalösung übergegangenen Säuren.

Die vom Methyl-diphenylphtalid und Chromoxydhydrat abfiltrirte gelbe Lösung wurde mit Thierkohle längere Zeit digerirt und dann mit Salzsäure übersättigt. Der hierbei ausgeschiedene, weisse, käsige

Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und einer fraktionirten Krystallisation aus Eisessig unterworfen. Nach einer mehrere Mal wiederholten Krystallisation ist es mir gelungen, aus dem Produkte zwei verschiedene Säuren auszuscheiden.

Methyltriphenylcarbinolmetacarbonsäure.

Beim Erkalten der heissen Eisessiglösungen scheiden sich zuerst sehr schwer lösliche kleine blätterige Krystalle aus, die sich in warzenförmigen Aggregaten an den Gefässwänden ansetzen. Sie wurden von den Mutterlaugen abfiltrirt, mit kaltem Eisessig und mit Alkohol ausgewaschen und mehrere Male aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Zuletzt wurde diese schwerlösliche Säure in das Baryumsalz übergeführt, das Salz durch Umkrystallisiren gereinigt und aus dem ganz reinen schön krystallisirten Salze die freie Säure nochmals abgetrennt. Vor der Analyse wurde die Säure aus einer grossen Menge siedenden Alkohols umkrystallisirt. Die Elementaranalyse des so gereinigten Produkts lieferte zur Formel



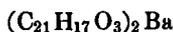
stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden	
C	79.24	79.09	79.14 pCt.
H	5.66	5.88	5.84 »

Die Methyltriphenylcarbinolmetacarbonsäure ist sehr schwer löslich selbst beim Kochen in Alkohol und Eisessig; kalter Alkohol, Aether und Benzol lösen sie fast gar nicht. Sie schmilzt bei 250—255°, wobei sie sich zersetzt, aufschäumt und unter Wasserausscheidung sich in ein gelbes unkrystallinisches Produkt verwandelt. Ein ähnliches gelbes Condensationsprodukt liefert sie bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure. Aus Mangel an Material konnte dieses Condensationsprodukt bis jetzt nicht näher untersucht werden.

Die Methyltriphenylcarbinolmetacarbonsäure liefert krystallinische grösstentheils in Wasser unlösliche Salze.

Das Baryumsalz wurde durch Fällung einer Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak mit $BaCl_2$ und Umkrystallisiren des Niederschlages aus 70 procentigem Alkohol erhalten. Es bildet derbe Nadeln, welche in Wasser fast gar nicht löslich sind, und enthält Krystallwasser, welches es theilweise im Exsiccator und vollständig bei 110° verliert. Eine Baryumbestimmung im trockenen Salze gab zur Formel



stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Ba	17.68	17.77 pCt.

Das Calciumsalz, ganz wie das Baryumsalz dargestellt, ist gleichfalls in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus 70 procentigem Alkohol in feinen, dünnen Nadeln, welche Krystallwasser enthalten. Bei 110° getrocknet lieferte es bei der Analyse zur Formel $(C_{21}H_{17}O_3)_2Ca$ stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Ca	5.93	5.94 pCt.

Das Silbersalz ist sehr unbeständig; frisch dargestellt ist es ein weisser unlöslicher Niederschlag, welcher sich schon unter der Flüssigkeit sehr schnell schwärzt.

Gegenüber verschiedenen Reduktionsmitteln ist die Methyltriphenylcarbinolmetacarbonsäure sehr widerstandsfähig; sie wird weder durch Natriumamalgam, noch durch Kochen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung verändert.

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und wenigstens theilweise auch bei langem Kochen mit Eisessig, liefert die Methyltriphenylcarbinolmetacarbonsäure eine Acetylverbindung. Es entwickeln in der That die aus Eisessig gewonnenen und bei 130° getrockneten Krystalle beim Schmelzen Dämpfe von Essigsäure; kocht man sie anhaltend mit Natronlauge, so gelingt es in der Lösung durch bekannte Reaktionen (Kakodylbildung, Aetherbildung etc.) Essigsäure nachzuweisen. Bei den Verbrennungen solcher aus Eisessig krystallisirter Präparate habe ich Werthe erhalten, welche in der Mitte zwischen den für die Formeln $C_{21}H_{18}O_3$ und $C_{21}H_{17}(C_2H_3O)O_3$ berechneten Werthen liegen:

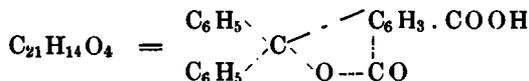
	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{21}H_{18}O_3$	$C_{21}H_{17}(C_2H_3O)O_3$
C	77.87	78.19	79.24	76.66 pCt.
H	5.85	5.84	5.66	5.55 »

und nur nach dem Ausscheiden der Säure aus dem ganz reinen Baryumsalze und Umkrystallisiren vor der Analyse aus kochendem Alkohol erhielt ich die oben angeführten für die Formel $C_{21}H_{18}O_3$ stimmenden Werthe.

Triphenylmethananhydrocarbonsäure.

Dampft man die Mutterlaugen von der eben beschriebenen schwer löslichen Säure ein, so erhält man beim Erkalten derselben feine lange Nadeln, welche in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind. Eine vollständige Reinigung und Trennung dieser leicht löslichen Säure von der schwer löslichen gelingt aber erst nach sehr vielen Krystallisationen und ist mit grossem Substanzverlust verbunden. Ich erhielt die leicht lösliche Säure ganz rein und in grösserer Quantität erst nachdem ich mich überzeugte, dass dieselbe das Endprodukt

der Oxydation des Diphenylparaxylylmethans ist. Sie entsteht nämlich im ganz reinen Zustande beim Erwärmen der Methyltriphenylmethan-carbonsäure, der Methyltriphenylcarbinolmetacarbonsäure und auch des Methyltriphenylphtalids mit einem Ueberschuss einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat. Ich bereitete deshalb die leicht lösliche Säure in grösseren Mengen auf folgende Weise. Die essigsuren Mutterlaugen von den Krystallen der Methyltriphenylcarbinolmeta-carbonsäure wurden nach dem Eindampfen mit Wasser versetzt, das ausgefallene Säuregemisch abfiltrirt, in überschüssiger Natronlauge gelöst und zu der alkalischen, auf dem Wasserbade erwärmten Lösung eine Lösung von KMnO_4 so lange zugegeben, bis auch nach längerem Erwärmen die Flüssigkeit die rothe Färbung beibehielt. Hierauf wurde der Ueberschuss des Oxydationsmittels durch einige Tropfen Alkohol zerstört, die farblose Flüssigkeit von dem Manganhyperoxyd abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Der ausgeschiedene weisse flockige Niederschlag wurde getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle sind ganz einheitlich und mit den früher aus den Mutterlaugen von der Methyltriphenylcarbinol-säure erhaltenen identisch. Nach dem Trocknen bei 110° lieferten sie für die Formel



stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden	
C	76.36	76.10	76.18 pCt.
H	4.24	4.37	4.37 »

Die Triphenylmethananhydrocarbonsäure schmilzt ohne Veränderung bei $244\text{--}246^\circ$ und destillirt ohne Rückstand bei hoher Temperatur. Sie ist leicht löslich selbst in der Kälte in Alkohol und Eisessig. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösungen bildet sie undeutliche körnige Krystalle. Aus Eisessig krystallisirt sie, je nach den Bedingungen in zwei verschiedenen Formen; beim schnellen Erkalten heisser gesättigter Lösungen erhält man feine seideglänzende Nadeln; während beim langsamen Abkühlen der mehr verdünnten Lösungen sich derbe durchsichtige Tafeln ausscheiden. Diese beiden Formen haben denselben Schmelzpunkt und dieselbe procentische Zusammensetzung (Analyse 1 ist mit Nadeln, Analyse 2 mit den Tafeln gemacht) und lassen sich ineinander überführen. Bringt man in die noch warme Lösung der Säure einen fertigen Krystall, so scheiden sich, je nach der Form dieses Krystalls, Nadeln oder Tafeln aus; jedoch scheint die Tafelform mehr beständig zu sein. Lässt man die mit feinen

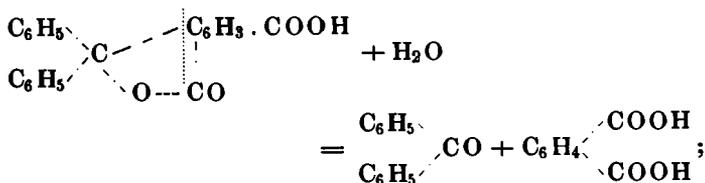
Nadeln durchsetzte Flüssigkeit bei Zimmertemperatur längere Zeit stehen, so lösen sich die Nadeln allmählich auf und am Boden des Gefässes setzen sich grosse durchsichtige Tafeln an.

Die Triphenylmethananhydrocarbonsäure ist einbasisch und liefert grösstentheils in Wasser lösliche Salze. Die Baryum- und Calciumsalze krystallisiren schwierig und scheiden sich beim Eindampfen ihrer Lösungen in der Form von undeutlich krystallinischen weissen Krusten aus. Das Silbersalz wurde durch Fällung einer Lösung der Säure in Ammoniak mit AgNO_3 erhalten. Der mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde aus 50 procentigem siedendem Alkohol umkrystallisirt; es entstanden feine nadelige, am Lichte sich schwärzende Krystalle, die bei 110° getrocknet einen zur Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{AgO}_4$ stimmenden Silbergehalt erwiesen:

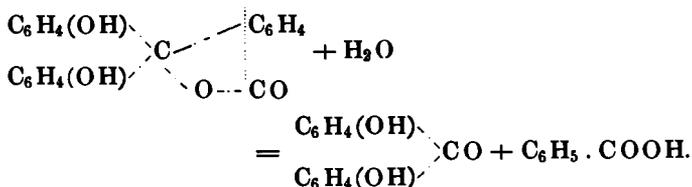
	Berechnet	Gefunden
Ag	24.71	24.84 pCt.

Sehr charakteristisch ist die Zersetzung der Triphenylanhydrocarbonsäure bei der Destillation mit überschüssigen Alkalien. Die Säure wurde mit Baryumhydrat zusammengeschmolzen und die trockene Masse aus einer Retorte destillirt; es sammelte sich in der gut gekühlten Vorlage ein flüssiges, hellgelbes Oel, welches beim Fraktioniren leicht in zwei Theile geschieden wurde. Zunächst ging zwischen 80 bis 85° reines Benzol über, welches zur Identificirung in Nitrobenzol und Anilin umgewandelt wurde; über 250° destillirte eine beim Erkalten leicht erstarrende Flüssigkeit, welche sich als reines Benzophenon erwies. Es schmolz bei 48° und krystallisirte aus Alkohol in dicken, glasglänzenden, quadratischen Prismen. Das bei dieser Zersetzung erhaltene Benzol ist aber ein weiteres Zersetzungsprodukt der Terephtalsäure und Benzoësäure, welche zuerst aus der Triphenylmethananhydrocarbonsäure entstehen, wie es nachstehender Versuch lehrte. Es wurde die Säure mit Aetzkali in einer Silberschale bei allmählich steigender Temperatur geschmolzen, bis die Masse sich braun zu färben und aufzuschäumen begann. Die erkaltete Schmelze wurde darauf in Wasser gelöst, die Lösung von den bald erstarrenden Oeltropfen des Benzophenons abfiltrirt und mit Salzsäure übersättigt. Es entstand ein weisser Niederschlag, welcher gesammelt und mit Wasser ausgekocht wurde. Ein Theil löste sich im kochenden Wasser und krystallisirte beim Erkalten in den für die Benzoësäure charakteristischen, bei 120° schmelzenden Blättchen. Ein anderer grösserer Theil blieb ungelöst und wurde an allen Eigenschaften: der Unschmelzbarkeit bei 300° , der Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln, der Sublimirbarkeit u. s. w. als reine Terephtalsäure erkannt.

Die gleichzeitige Bildung von Benzophenon und Terephtalsäure wird leicht durch die oben angeführte Constitution der Triphenylmethananhydrocarbonsäure erklärt:

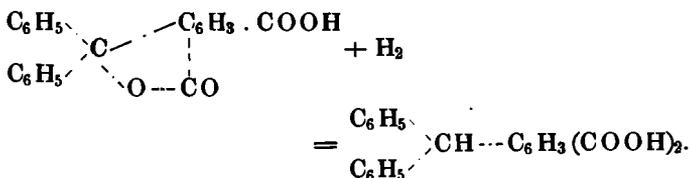


und diese Reaktion ist analog der von Baeyer beobachteten Bildung von Benzoësäure und Dioxybenzophenon beim Schmelzen von Phenolphthaleïn mit Aetzkali:



Triphenylmethandicarbonsäure.

Analog der Umwandlung des Phenolphthaleïns in Phenolphthalin, geht die Triphenylmethananhydrocarbonsäure bei der Reduktion in alkalischer Lösung in die zweibasische Triphenylmethandicarbonsäure über:



Um diese zweibasische Säure darzustellen, wurde eine Lösung der Triphenylmethananhydrocarbonsäure in überschüssiger Natronlauge andauernd mit Zinkstaub gekocht, dann abfiltrirt und mit Salzsäure angesäuert. Der entstandene weisse, käsige Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus kochendem Eisessig einige Male umkrystallisirt. Es entstanden feine, nadelförmige Krystalle, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig lösten. Sie schmolzen bei 278—280° ohne Zersetzung und lieferten bei der Elementaranalyse zur Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	75.90	75.66 pCt.
H	4.82	5.08 »

Die Triphenylmethandicarbonsäure ist zweibasisch; ihre Salze sind grösstentheils löslich in Wasser. Die Baryum- und Calcium-Salze krystallisiren in zu Büscheln vereinigten, feinen, seidenglänzenden Nadeln. Das Baryumsalz enthält Krystallwasser und verliert dasselbe theilweise schon im Exsiccator und vollständig bei 110°. Die Analyse des lufttrockenen Salzes gab der Formel $C_{21}H_{14}BaO_4 + 5 H_2O$ entsprechende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Ba	24.59	24.56 pCt.
H ₂ O	16.15	16.28 >

Das Silbersalz wurde durch Fällung einer Lösung der Säure in Ammoniak mit Silbernitrat erhalten. Es ist ein weisser, unkrystallinischer, in Wasser und in Alkohol fast unlöslicher Niederschlag, welcher am Lichte sich bald schwärzt. Die Silberbestimmung gab der Formel $C_{21}H_{14}Ag_2O_4$ entsprechende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Ag	39.56	39.77 pCt.

Beim Destilliren mit überschüssigen Alkalien liefert die Triphenylmethandicarbonsäure ohne Nebenprodukte Triphenylmethan. Es wurde die Säure in einer Schale mit Baryumhydrat bis zum Trockenwerden zusammengesmolzen und die trockene Masse aus einer Retorte destillirt. In der Vorlage sammelte sich eine reichliche Menge eines sofort erstarrenden Oels. Das Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wobei es in der Form von farblosen, bei 92° schmelzenden Krystallen sich aus den Lösungen ausschied. Zur Identificirung wurde das so erhaltene Triphenylmethan durch Oxydation mit Chromsäure in das bei 157° schmelzende Triphenylcarbinol und durch auf einander folgendes Nitriren, Oxydiren und Amidiren in Salze des Rosanilins übergeführt.

Oxydationsmittel wirken leicht auf die Triphenylmethandicarbonsäure ein, indem sie dieselbe in die einbasische Triphenylmethanhydrocarbonsäure überführen. Am schnellsten vollzieht sich in dieser Weise die Oxydation, wenn man die Lösung der zweibasischen Säure in überschüssiger Natronlauge mit Kaliumpermanganatlösung versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.

Die Triphenylmethandicarbonsäure verhält sich sehr charakteristisch zu concentrirter Schwefelsäure und anderen Wasser entziehenden Substanzen. Concentrirte Schwefelsäure löst die Säure in der Kälte zu einer grüngelben Flüssigkeit; erwärmt man diese Lösung vorsichtig und sehr allmählich, so kann man eine interessante Farbenänderung beobachten: zunächst wird die Lösung smaragdgrün, dann indigoblau,

dann violett und schliesslich intensiv purpurroth. Aus der erkalteten purpurrothen Flüssigkeit werden nun bei Wasserzusatz amorphe, dunkelbraun gefärbte Flocken ausgefällt. Der Mangel an Material verhinderte leider eine genauere Untersuchung dieses Condensationsproduktes, welches wahrscheinlich mit den von Baeyer aus Phtalin erhaltenen Condensationsprodukten in einer nahen Beziehung steht.

Warschau, chemisches Universitätslaboratorium, August 1883.

431. R. Anschütz: Ueber unsymmetrisches Tetraphenyläthan verschiedener Herkunft.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Gemeinschaft mit Herrn F. Eltzbacher habe ich gezeigt, dass aus Acetylentetrbromid, Benzol und Aluminiumchlorid das Anthracen¹⁾, aus dem unsymmetrischen Tetrabromäthan, Benzol und Aluminiumchlorid dagegen unsymmetrisches Tetraphenyläthan²⁾ entsteht. In der Absicht, das symmetrische Tetraphenyläthan zu erhalten, liess ich in Gemeinschaft mit Herrn J. Klein auf in Benzol gelöstes Stilbenbromid, Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid einwirken. Bei dieser Reaktion entsteht indess, manchmal in quantitativer Ausbeute, ein Tetraphenyläthan, welches in Schmelzpunkt, Löslichkeit in Benzol und Alkohol vollkommen identisch erschien mit dem aus dem unsymmetrischen Tetrabromäthan gewonnenen Produkt.

Es gelang mir nun erstens von Tetraphenyläthan aus unsymmetrischem Tetrabromäthan, zweitens von Tetraphenyläthan aus β -Benzopinakolin, welches Präparat ich der Güte von Herrn Professor Zincke verdanke, und drittens von Tetraphenyläthan aus Stilbenbromid messbare Krystalle aus Benzollösung zu züchten. Diese Krystalle gehören dem monosymmetrischen System an, sie krystallisiren mit einem Molekül Benzol und obgleich sie sehr rasch verwittern, konnte Herr Dr. Hintze doch die vollständige krystallographische Messung ausführen, wodurch sich die Identität der drei genannten Präparate unzweifelhaft nachweisen liess.

Die drei Reaktionen, nach denen das unsymmetrische Tetraphenyläthan gewonnen wird, lassen sich durch folgende Gleichungen versinnlichen:

¹⁾ Diese Berichte XVI, 623.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1435.