

640. W. Hemilian: Ueber Diphenylmetaxylylmethan und Diphenylorthoxylylmethan.

(Eingegangen am 29. November.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich das aus Benzhydrol und Paraxylyl erhaltene Diphenylparaxylylmethan beschrieben; im Folgenden erlaube ich mir über die Eigenschaften und das Verhalten zweier isomeren aus Benzhydrol und Metaxylyl, resp. Orthoxylyl entstehenden Kohlenwasserstoffe, $C_{21}H_{20}$, zu berichten.

I. Diphenylmetaxylylmethan.

Bei der Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes wurde ganz wie bei der Darstellung seines Isomeren und seiner niederen Homologen verfahren. Benzhydrol, in einem Ueberschusse von reinem, nach dem Verfahren von Jacobsen²⁾ abgeschiedenem Metaxylyl gelöst, wurde in einem Rundkolben mit Phosphorsäureanhydrid versetzt und die Mischung während 4 Stunden im Oelbade bis zum Sieden erwärmt. Die erkaltete Reactionsmasse wurde mit Wasser und Natronlauge behandelt und das abgeschiedene Oel destillirt. Nach dem Versieden des überschüssigen Metaxylyls, sammelte sich in der Vorlage über 360° ein hellgelbes Oel, welches lange flüssig blieb und erst nach mehreren Tagen in der Kälte Krystalle abzuscheiden begann. Die einmal begonnene Krystallisation vollendet sich ziemlich schnell, besonders bei fortwährendem Umrühren der Masse; sie wird hierbei allmählich immer dickflüssiger und erstarrt endlich vollständig. Eine vollkommene Reinigung des Kohlenwasserstoffes gelingt jedoch nicht leicht, wegen seiner geringen Neigung zur Krystallisation; aus warmen Lösungen in Alkohol oder Eisessig fällt der selbst völlig reine Kohlenwasserstoff in Form einer öligen Flüssigkeit, welche erst allmählich beim Umrühren zu einer harten Krystallmasse erstarrt. Am leichtesten gelingt die Krystallisation, wenn man eine warm gesättigte Lösung in Eisessig mit dem doppelten Volum Aether versetzt und letzteren bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunsten lässt. Man erhält auf diese Art eine reichliche Ausbeute von schön ausgebildeten, gleichartigen Krystallen von constantem Schmelzpunkte, und nur die allerletzten Mutterlaugen liefern eine sehr geringe Menge ölartiger Beimengungen. Die Condensation des Benzhydrols mit Metaxylyl liefert also wesentlich einen krystallinischen Kohlenwasserstoff, Isomere bilden sich hierbei nicht, wenigstens nicht in nennenswerthen Mengen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2360.

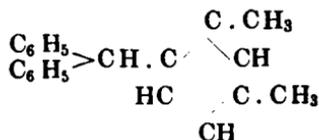
²⁾ Diese Berichte X, 1009 und XI, 19.

Das Diphenylmetaxylylmethan ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Ligroin. Beim Abkühlen seiner warmen Lösungen fällt es in Form von Oeltropfen, welche erst allmählich erstarren, beim langsamen Verdunsten der Lösungen krystallisiert es in ziemlich grossen, sechsseitigen, unter einander verwachsenen Prismen. Es schmilzt bei 61.5° und destilliert über 360°. Der einmal geschmolzene Kohlenwasserstoff bleibt flüssig selbst bei starkem Abkühlen und erstarrt erst beim Umrühren oder in Berührung mit einem fertigen Krystall. Die Lösungen des reinen Kohlenwasserstoffes zeigen eine schwach bläuliche Fluorescenz.

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

	Berechnet	Gefunden	
C	92.65	92.84	92.47 pCt.
K	7.35	7.46	7.37

Gemäss den herrschenden theoretischen Ansichten können dem Diphenylmetaxylylmethan drei verschiedene Constitutionsformeln zukommen. Der einen Benzolwasserstoff im Metaxylyl vertretende Benzhydrolyrest, $(C_6H_5)_2CH-$, kann den zwei Methylgruppen gegenüber eine benachbarte (1, 2, 6), symmetrische (1, 3, 5) oder unsymmetrische (1, 2, 4 = 1, 4, 6) Lage einnehmen. Die Untersuchung der Oxydationsproducte des Kohlenwasserstoffes lässt keinen Zweifel, dass derselbe ein unsymmetrisches Triderivat des Benzols ist und dass ihm folglich die Constitutionsformel:



zukommen muss.

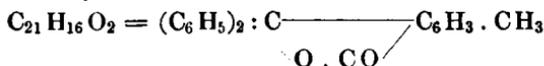
Das Verhalten des Diphenylmetaxylylmethans bei der Oxydation ist, je nach der Natur des angewandten Oxydationsmittels, ein verschiedenes. Eine alkalische Kaliumpermanganatlösung wirkt selbst beim Kochen äusserst langsam ein, Chromsäure und Kaliumpermanganat in einer Lösung in Eisessig verbrennen dagegen den grössten Theil des Kohlenwasserstoffes zu Kohlensäure und Wasser. Am glatteaten erfolgt die Oxydation beim andauernden Kochen mit der Fittig'schen Oxydationsmischung. Je 5 g Kohlenwasserstoff, 20 g Kaliumbichromat und 28 g Schwefelsäure, mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt, wurden während 15—16 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Um das sehr heftige Stossen, besonders zu Anfang der Reaction, wo der geschmolzene Kohlenwasserstoff die wässrige Lösung mit einer sehr zähen Schicht gleichförmig überdeckt, möglichst zu mässigen, leitet man während des Kochens durch die Flüssigkeit einen fortwährenden

langsamen Luftstrom. Der geschmolzene Kohlenwasserstoff verwandelt sich allmählich in eine dunkle, harzartige, auf der grünen Lösung schwimmende Masse. Das aus mehreren Portionen gesammelte Product wurde mit Wasser ausgewaschen und mit einer concentrirten Lösung von Soda ausgekocht. Nur ein Theil des Oxydationsproductes löste sich hierbei in Soda, während ein beträchtlicher Theil, zusammen mit dem Chromoxydhydrat, ungelöst zurückblieb. Ganz dieselben Producte: ein Gemisch von Säuren und ein in wässerigen Alkalien unlöslicher Körper, bilden sich auch beim andauernden Kochen des Diphenylmetaxylylmethans mit einem Ueberschusse verdünnter Salpetersäure (1 Volum Säure vom spec. Gewicht 1.4 und 2 Volum Wasser); nur sind hierbei die entstehenden Producte durch eine Beimengung von schwer zu entfernenden Nitroderivaten gelblich gefärbt.

Untersuchung des in Soda unlöslichen Products.

Der in Soda unlösliche Rückstand wurde mit Aether ausgelaugt, die ätherische Lösung zur Entfernung der letzten Spuren von Säuren mit Natronlauge durchgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Die zurückbleibende feste Krystallmasse wurde aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Die so gereinigte Verbindung ist, wie ihre Untersuchung zeigte, ein Diphenylmethylphtalid, $C_{21}H_{16}O_2$, isomer mit der bei der Oxydation des Diphenylparaxylylmethans erhaltenen Verbindung.

Bei ihrer Analyse wurden zur Formel:



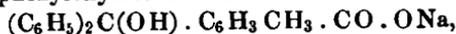
stimmende Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden	
C	84.00	83.98	83.93 pCt.
H	5.33	5.49	5.34 »

Das durch Oxydation des Diphenylmetaxylylmethans erhaltene Methylphenylphtalid ist ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter löst es sich in Aether, Benzol, heissem Alkohol und Eisessig. Wässrige Lösungen der Alkalien lösen es nicht, selbst beim Kochen. Aus heißen alkoholischen Lösungen krystallisirt es in glänzenden, centimeterlangen gewöhnlich kreuzartig verwaschenen Prismen. Es schmilzt bei 147° und destillirt über 360° ohne Veränderung.

Methyltriphenylmethancarbonsäure.

Kocht man das oben beschriebene Diphenylmethylphtalid mit concentrirter alkoholischer Natronlauge, so geht es in Lösung und bildet analog seinem Isomeren aus Diphenylparaxylylmethan das Natriumsalz einer Methyltriphenyloxymethanorthocarbonsäure:



welches nach dem Abdunsten des Alkohols in Form einer weissen, undeutlich krystallinischen, in kaltem Wasser klar löslichen Masse zurückbleibt. Aus wässrigen Lösungen dieses Salzes fällt Salzsäure einen in Alkalien unlöslichen Niederschlag von reinem Diphenylmethylphtalid. Beim Kochen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit überschüssiger Natronlauge und Zinkstaub bildet sich das Natriumsalz einer beständigen einbasischen Methyltriphenylmethanorthocarbonsäure, welches sich beim Erkalten der filtrirten alkalischen Lösung in feinen, seidenglänzenden, in überschüssiger Natronlauge schwer löslichen Nadeln ausscheidet. Die aus der Lösung des Salzes mit Salzsäure ausgefällte und aus Alkohol umkrystallisirte Säure lieferte zur Formel $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot OH$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	83.44	83.43 pCt.
H	5.96	5.92 »

Die aus Diphenylmetaxylylmethan erhaltene Methyltriphenylmethanorthocarbonsäure bildet grosse, diamantglänzende, tafelartige Krystalle. Sie schmilzt bei 203° und destillirt ohne Veränderung bei hoher Temperatur. Sie löst sich ziemlich leicht in heissem Alkohol, Aether und Eisessig. Die Säure ist einbasisch, sie bildet krystallinische, meist in Wasser schwer lösliche Salze.

Das Baryumsalz wurde durch Fällen einer Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak mit Baryumchlorid erhalten. Es ist in Wasser fast unlöslich, löst sich ziemlich leicht in kochendem 70 procentigen Alkohol und krystallisirt beim Erkalten solcher Lösungen in feinen Nadeln. Es enthält Krystallwasser und verliert dasselbe vollständig bei 110° . Eine Baryum- und Krystallwasserbestimmung lieferten zur Formel $(C_{21}H_{17}O_2)_2Ba + 3H_2O$ stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Ba	17.28	17.14 pCt.
H ₂ O	6.81	6.71 »

Das Silbersalz, $(C_{21}H_{17}O_2)Ag$, ist unlöslich in Wasser und krystallisirt aus kochendem 70 procentigen Alkohol in haarfeinen Nadelchen, die sich am Lichte langsam schwärzen.

	Berechnet	Gefunden
Ag	26.40	26.35 pCt.

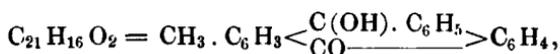
Die Calcium-, Magnesium- und Kupfersalze sind in Wasser unlösliche, in Alkohol ziemlich leicht lösliche Niederschläge.

Beim vorsichtigen Oxydiren durch kurzes Erwärmen einer Lösung in Eisessig mit Chromsäure wird die Säure glatt in das bei 147° schmelzende Diphenylmethylphtalid zurückverwandelt.

Unter dem Einflusse wasserentziehender Substanzen liefert die Methyltriphenylmethanorthocarbonsäure aus Diphenylmetaxylylmethan,

analog ihrem Isomeren, Derivate eines Methylphenylanthracens. Wird die fein zerriebene Säure mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so färbt sie sich gelb und löst sich allmählich zu einer grüngelben Flüssigkeit. Giesst man das Product in kaltes Wasser, so entsteht ein flockiger, gelber Niederschlag. Durch Krystallisation des mit Wasser und kalter Sodalösung gut ausgewaschenen Niederschlags aus kochendem Alkohol erhält man kleine gelbe Krystallblättchen mit allen ein Anthranolderivat charakterisirenden Eigenschaften. Die Substanz ist unlöslich in verdünnten wässrigen Alkalien; beim Kochen mit concentrirter Natronlauge löst sie sich mit dunkelgelber Farbe und wird aus der Lösung durch Säuren in gelben Flocken gefällt. Beim Erwärmen an der Luft bräunt sie sich und verharzt, im Capillarröhrchen beginnt die Bräunung und das Erweichen gegen 150° , bei circa 170° ist alles zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit geschmolzen. Die Ausbeute an reiner Substanz ist sehr gering, es bilden sich sehr viel harzartige Nebenproducte und in Wasser lösliche Sulfosäuren, so dass ich nach Verarbeitung von 15 g Säure nur circa 2 g der ziemlich reinen krystallinischen Substanz erhielt. Eine vollständige Reinigung war deshalb unmöglich, und die Analyse lieferte nur annähernd zur Formel eines Methylphenylanthranols, $C_{21}H_{16}O$, stimmende Werthe.

Kocht man die gelbe Lösung des eben beschriebenen Körpers in Eisessig wenige Minuten mit gepulvertem chromsauren Kali, so werden aus der erhaltenen grünen Lösung durch Wasserzusatz weisse Flocken gefällt. Der mit Wasser und Sodalösung gut ausgewaschene Niederschlag krystallisirt aus heissem Eisessig in farblosen, grossen Prismen, welche bei 213° schmelzen. Eine Elementaranalyse dieses Products lieferte zur Formel eines Methylphenyloxanthranols,



stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	84.00	84.02 pCt.
H	5.33	5.46 »

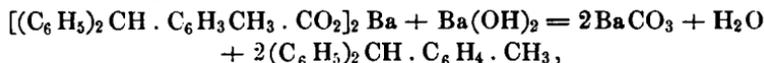
Das so erhaltene Methylphenyloxanthranol ist seinem Isomeren aus Diphenylparaxylylmethan, sowie seinem niederen Homologen sehr ähnlich. Es ist ganz unlöslich in wässrigen Alkalien, löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte mit intensiv purpurrother Farbe und wird durch Zinkstaub in essigsaurer Lösung zu dem gelben Methylphenylanthranol reducirt.

Von einer näheren Untersuchung der angeführten Verbindungen, sowie eines bei der Destillation des Methylphenylanthranols mit Zinkstaub entstehenden krystallinischen Kohlenwasserstoffes musste ich vorläufig aus Mangel an Material Abstand nehmen.

Die Constitution der aus Diphenylmetaxylylmethan erhaltenen Methyltriphenylmethanorthocarbonsäure ergibt sich aus ihrem Verhalten bei der Destillation mit überschüssigen Alkalien. Wird die Säure mit überschüssigem Baryhydrat zusammengeschmolzen und die braune Masse aus einer Retorte destillirt, so sammelt sich in der Vorlage ein hellgelbes Oel, welches sehr bald zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Durch Krystallisation dieses Productes aus warmem Alkohol erhält man reichliche Mengen einheitlicher glänzender Nadeln, welche constant bei 71° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}$ besitzen:

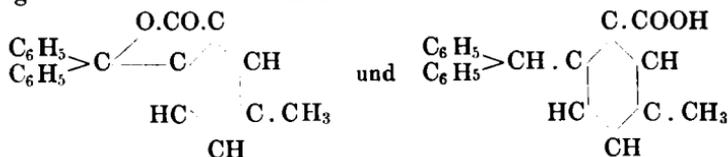
	Berechnet	Gefunden
C	93.02	93.09 pCt.
H	6.98	6.96 »

Der also gemäss der Gleichung:



entstandene Kohlenwasserstoff ist reines Paramethyltriphenylmethan. Eine sorgfältige Vergleichung ergab in der That seine Identität mit dem nach E. und O. Fischer¹⁾ aus Phenylparatolyloxyalcohol und Benzol durch Wasserentziehung erhaltenen Kohlenwasserstoffe.

Die Bildung des Paramethyltriphenylmethans bei der beschriebenen Zersetzung beweist, dass in der Methyltriphenylmethanorthocarbonsäure und also auch in dem Methyltriphenylmethanorthocarbonsäure und also auch in dem Methyltriphenylmethanorthocarbonsäure die Methylgruppe dem Benzhydrolrest gegenüber die Parastellung einnimmt. Es kommen also den genannten Verbindungen die Constitutionsformeln:



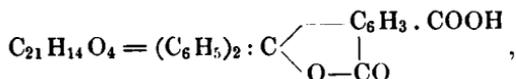
zu, und es muss das Diphenylmetaxylylmethan, aus welchem sie durch Oxydation entstanden sind, ein unsymmetrisches Triderivat des Benzols sein.

Untersuchung der in die Sodalösung übergegangenen Säuren.

Die vom Methyltriphenylmethanorthocarbonsäure und Chromoxydhydrat abfiltrirte gelbe alkalische Lösung wurde mit Thierkohle möglichst entfärbt und dann mit Salzsäure übersättigt, wobei ein reichlicher flockiger Niederschlag entstand. Durch wiederholte fractionirte Krystallisation dieses Niederschlages aus Eisessig und Alkohol erhielt ich eine geringe

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 263.

Menge einheitlicher bei 228° schmelzender Krystalle von der Zusammensetzung $C_{21}H_{14}O_4$, in den Mutterlaugen befand sich aber ausserdem eine bedeutende Quantität eines Säuregemenges, dessen Trennung mir nicht gelungen ist. Löst man dieses Säuregemenge in überschüssiger Natronlauge und behandelt die Lösung mit genügenden Mengen von Kaliumpermanganat, so resultirt das Natriumsalz der bei 228° schmelzenden Säure, des Endproductes der Oxydation des Diphenylmetaxylylmethans, welches ich allein näher untersucht habe. Zur Darstellung dieser Säure in grösseren Mengen, wurde das rohe Säuregemenge in überschüssiger Natronlauge gelöst und zu der auf dem Wasserbade erwärmten Lösung eine gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat solange portionsweise zugesetzt, 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, käsige Niederschlag wurde ausgewaschen, getrocknet und einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen, vollkommen gleichartigen Krystalle lieferten bei den Analysen zur Formel einer Diphenylphtalidcarbonsäure,



stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden	
C	76.36	76.48	76.42 pCt.
H	4.24	4.15	4.28 »

Die Diphenylphtalidcarbonsäure aus Diphenylmetaxylylmethan ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Beim Abkühlen der warmen alkoholischen Lösungen bildet sie grosse, tafelfartige, zu Drusen vereinigte Krystalle. Diese Krystalle sind vollkommen durchsichtig und enthalten Krystallalkohol. Beim Liegen an der Luft werden sie bald matt, verwirren und nehmen einen Perlmutterglanz an; in einer mit Alkoholdämpfen gesättigten Atmosphäre halten sie sich ohne Veränderung. Diese Verbindung ist sehr unbeständig, an der Luft zersetzt sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und entwickelt fortwährend Alkoholdämpfe. Die frisch bereiteten, vollkommen durchsichtigen Krystalle verlieren nach zweitägigem Liegen an der Luft 11.63 pCt. an Gewicht, was der Formel $C_{21}H_{14}O_4 + C_2H_6O$ entspricht. Die bei 110° getrocknete Säure schmilzt constant bei 228° und destillirt ohne Veränderung bei hoher Temperatur. Sie ist einbasisch und bildet meist ziemlich schwer in Wasser, leichter in 70 procentigem Alkohol lösliche Salze.

	Berechnet	Gefunden	
C	75.90	75.76	75.80 pCt.
H	4.82	5.02	5.03 »

Die erhaltene Säure ist äusserst ähnlich ihrem Isomeren aus Diphenylparaxylylmethan; sie schmilzt bei derselben Temperatur und verhält sich ganz ähnlich zu verschiedenen Lösungsmitteln; verschieden sind nur die Eigenschaften der Salze, welche hier grösstentheils schwer löslich in Wasser und Alkohol sind. Die Baryum- und Calcium-Salze sind krystallinische Niederschläge und werden durch Fällung einer Lösung der Säure in Ammoniak mit Baryum- resp. Calciumchlorid erhalten.

Das Baryumsalz bildet perlmutterglänzende, mikroskopische Blättchen, es ist wasserfrei.

Das Calciumsalz bildet verfilzte, mikroskopische Nadelchen; es enthält Krystallwasser und hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{14}CaO_4 + 2H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Ca	9.85	9.84 pCt.
H ₂ O	8.87	8.92 »

Das Silbersalz ist ein käsiger, in Wasser und in Alkohol unlöslicher Niederschlag, es hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{14}Ag_2O_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ag	39.56	39.47 pCt.

Beim Destilliren mit überschüssigem Baryhydrat liefert die Säure glatt, ohne Nebenproducte, Triphenylmethan; bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat wird sie in die bei 228° schmelzende Diphenylphthalidcarbonsäure zurückverwandelt.

Auch zu wasserentziehenden Substanzen verhält sich die eben beschriebene zweibasische Säure ganz wie ihr Isomeres aus Diphenylparaxylylmethan. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte mit grüngelber Farbe; beim vorsichtigen Erwärmen wird die Lösung erst dunkelgrün, dann indigoblau und endlich purpurroth; aus der erkalteten rothen Flüssigkeit werden bei Wasserzusatz amorphe, dunkelbraune Flocken complicirter Condensationsproducte gefällt.

II. Diphenylorthoxylylmethan.

Bei der Darstellung von grösseren Mengen reinen Orthoxylyls, welche zu meinen Versuchen nöthig waren, stiess ich auf bedeutende Schwierigkeiten. Drei verschiedene käufliche Xyloisorten, welche ich nach dem Verfahren von Jacobsen¹⁾ auf Orthoxylyl verarbeitete,

¹⁾ Diese Berichte X, 1009.

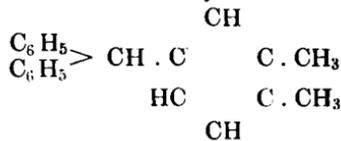
gaben nur äusserst geringe Mengen dieses Kohlenwasserstoffes, weshalb ich vorläufig aus käuflichem, flüssigem Orthobromtoluol synthetisch ein an Orthoxylol reiches Gemenge darstellte und dann aus diesem den reinen Kohlenwasserstoff nach Jacobsen abschied. In der letzten Zeit wandte ich bei meinen Versuchen auch das aus der Fabrik von Langfeld und Reuter bezogene reine Orthoxylol an.

Die Condensation von Benzhydrol mit reinem Orthoxylol wurde ganz wie bei der Anwendung seiner Isomeren vermittelt Phosphorsäureanhydrid ausgeführt. Nach zweimaliger Destillation des Productes erhielt ich ein hellgelbes Oel, welches sehr bald zu einer festen Krystallmasse erstarrte und bei der Krystallisation aus Alkohol sofort eine reichliche Ausbeute an vollkommen gleichartigen Krystallen lieferte. Auch hier bildet sich wesentlich nur ein Kohlenwasserstoff, aus 50 g Benzhydrol erhielt ich leicht über 50 g einheitliche Krystalle und nur ganz geringe Mengen öligere Beimengungen aus den letzten alkoholischen Mutterlaugen. Die Analyse des Kohlenwasserstoffes ergab zur Formel $C_{21}H_{20} = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	92.65	92.44	92.60 pCt.
H	7.35	7.29	7.21 »

Das Diphenylorthoxylylmethan ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Beim Eindampfen seiner alkoholischen Lösungen krystallisirt es leicht in langen, glänzenden Nadeln, die sich zu Büscheln vereinigen. Es schmilzt bei 68.5° und destillirt über 360° . Aus seinen Lösungen, sowie aus dem geschmolzenen Zustande krystallisirt es viel leichter, als sein Isomeres aus Metaxylol.

Dem Diphenylorthoxylylmethan können theoretisch zwei Constitutionsformeln zukommen, indem der Rest $(C_6H_5)_2CH$ — den zwei Methylgruppen des Orthoxylols gegenüber entweder eine benachbarte (1, 2, 3 = 1, 5, 6), oder eine unsymmetrische (1, 3, 4 = 1, 4, 5) Lage einnehmen kann. Die Untersuchung der Oxydationsproducte des Kohlenwasserstoffes hat für seine unsymmetrische Constitution:



entschieden.

Die Oxydation des Diphenylorthoxylylmethans verläuft verschieden, je nach der Natur des angewandten Oxydationsmittels. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wirkt nur äusserst langsam ein, Chromsäure oder Kaliumpermanganat in einer Lösung in Essigsäure verbrennen den grössten Theil des Kohlenwasserstoffes zu Kohlensäure und Wasser, während kochende verdünnte Salpetersäure ein dunkles,

harzartiges, viel Nitroverbindungen enthaltendes Product liefert. Die Anwendung der Fittig'schen Oxydationsmischung erwies sich auch im vorliegenden Falle am bequemsten. Je 5 g Kohlenwasserstoff, 20 g Kaliumbichromat und 28 g Schwefelsäure, mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt, wurden während 16 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die entstandene dunkelbraune, fast feste Masse wurde hierauf von der grünen Lösung abfiltrirt und mit einer kochenden Sodalösung behandelt, wobei sich ein grosser Theil derselben löste, ein Theil zusammen mit dem Chromoxyhydrat ungelöst zurückblieb.

Der in Soda unlösliche Rückstand ist von einem ähnlichen, bei der Oxydation des Diphenylparaxylylmethans oder des Diphenylmeta-xylylmethans erhaltenen Rückstande wesentlich verschieden, da in ihm keine Verbindung mit dem Charakter eines Phtalidderivates enthalten ist. Extrahirt man denselben mit Aether, schüttelt die ätherische Lösung zur Entfernung der letzten Säurespuren mit Natronlauge aus, so erhält man nach dem Abdestilliren des Aethers ein hellgelbes, dickflüssiges Oel, welches unter keinen Bedingungen krystallisirt. Dieses ölige Product liefert auch bei andauerndem Kochen mit alkoholischer Kalilösung keine Spur eines in Wasser löslichen organischen Salzes und bleibt bei dieser Behandlung ganz unverändert. Dasselbe Resultat erhielt ich bei verschiedenen Versuchen, in welchen verschiedene Mengen des Oxydationsgemisches angewandt wurden und die Dauer der Reaction verschieden variirt wurde; unter keinen Bedingungen konnte aus Diphenylortho-xylylmethan ein in wässrigen Alkalien lösliches Phtalidderivat erhalten werden. Wird das ölige, indifferente Product mit einer frischen Oxydationsmischung gekocht, so entstehen neue Mengen von Säuren, während wiederum eine gewisse Menge eines indifferenten Oeles zurückbleibt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Behandlung: Kochen mit einem Ueberschusse des Oxydationsgemisches und Extraction des Productes mit einer wässrigen Alkalilösung erhielt ich schliesslich im Rückstande eine sehr geringe Menge eines Oeles, welches bei starker Abkühlung krystallinisch erstarrte und sich als reines Benzophenon¹⁾ erwies.

Das Fehlen eines indifferenten Phtalidderivates unter den Oxydationsproducten des Diphenylortho-xylylmethans wird durch die oben angeführte Constitutionsformel dieses Kohlenwasserstoffes einfach erklärt. Im Molekül desselben fehlt die Orthostellung des Restes

¹⁾ Wie ich mich neuerdings überzeugt habe, bilden sich geringe Mengen von Benzophenon auch bei der Oxydation von Triphenylmethan und von allen seinen von mir untersuchten Homologen als Nebenproduct; namentlich bei der Anwendung eines grossen Ueberschusses des Oxydationsmittels und bei lange andauernder Einwirkung.

$(C_6H_5)_2CH$ — zu einer der beiden Methylgruppen, was ja die Möglichkeit der Bildung von Phtalidderivaten bedingt und wodurch das Diphenylorthoxylylmethan sich wesentlich von seinen beiden Isomeren unterscheidet.

Die bei der Behandlung des rohen Oxydationsproductes mit Soda erhaltene Lösung enthält die Salze mehrerer Säuren. Beim Ansäuern mit Salzsäure liefert sie einen klebrigen, harzartigen Niederschlag, aus welchem ich auf keine Art einheitliche Verbindungen isoliren konnte. Behandelt man dieses offenbar complicirte Säuregemisch in alkalischer Lösung mit einem Ueberschusse von Kaliumpermanganat, so resultirt das Salz einer einzigen wohlcharakterisirten Säure — des Endproductes der Oxydation von Diphenylorthoxylylmethan, welches ich allein näher untersucht habe. Es wurde das unkrystallinische Säuregemisch in überschüssiger Natronlauge gelöst und zu der auf dem Wasserbade erwärmten Lösung eine concentrirte Kaliumpermanganatlösung so lange zugesetzt, bis ihre rothe Färbung sich nur langsam veränderte. Der Ueberschuss des Oxydationsmittels wurde durch etwas Alkohol zerstört, die farblose Lösung von dem Mangansuperoxydhydrat abfiltrirt und mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich ein deutlich krystallinischer, weisser Niederschlag aus, der einige Male aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurde. Die Analysen dieses bei 110^0 getrockneten Productes lieferten zur Formel einer Triphenylcarbinoldicarbonsäure, $C_{21}H_{16}O_5 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_5(COOH)_2$, stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	72.41	72.20	72.56 pCt.
H	4.59	4.75	4.76 »

Die Triphenylcarbinoldicarbonsäure, als Endproduct der Oxydation des Diphenylorthoxylylmethans, unterscheidet sich wesentlich von den aus den isomeren Kohlenwasserstoffen entstehenden einbasischen Anhydrosäuren. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt sie nicht, sondern hinterbleibt beim Verdunsten in der Form eines zähen Syrups, welcher nur allmählich zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarrt. In Benzol ist sie schwer löslich und fast gar nicht löslich in Ligroin. In kochendem Wasser löst sie sich ziemlich leicht; beim Erkalten werden die wässerigen Lösungen erst milchig trübe und scheiden dann eine seideglänzende, aus feinen, verfilzten Nadeln bestehende Masse ab. Die Salze der Triphenylcarbinoldicarbonsäure sind, mit Ausnahme der Salze der Alkalien, sehr schwer löslich in Wasser und in Alkohol und werden durch Fällung einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat, Chlorcalcium, Chlorbaryum etc., erhalten. Es sind meist amorphe Niederschläge, deren Metallgehalt den Salzen einer zweibasischen Säure entspricht.

Das Silbersalz, $C_{21}H_{14}Ag_2O_5$, ist amorph; es schwärzt sich bald am Tageslichte.

	Berechnet	Gefunden	
C	44.84	44.89	— pCt.
H	2.49	2.79	— »
Ag	38.43	38.34	38.49 »

Das Baryumsalz, $C_{21}H_{14}BaO_5$, und das Calciumsalz, $C_{21}H_{14}CaO_5$, enthalten Krystallwasser und verlieren dasselbe theilweise im Exsiccator und vollständig bei 110° .

	Berechnet	Gefunden	
Ba	28.36	28.29	pCt.
Ca	10.36	10.43	»

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten der Triphenylcarbinoldicarbonsäure beim Erwärmen. Sie beginnt bei 178° zu erweichen und schmilzt bei 180° , indem sie hierbei aufschäumt und sich glatt gemäss der Gleichung:

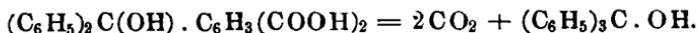


in Wasser und ihr Anhydrid zersetzt. Es verliert hierbei die Säure 4.98 pCt. Wasser (die obige Gleichung fordert 5.17 pCt. Wasser), welches in Dampfform entweicht, und die zurückbleibende geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten zu einem durchsichtigen, glasartigen, sehr spröden Körper. Das so erhaltene Anhydrid löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol; beim Verdunsten der Lösungen hinterbleibt es in Form einer amorphen, durchsichtigen Masse, welche bei hoher Temperatur sich bräunt und zersetzt. Wasser wirkt auf dasselbe selbst bei langem Kochen nicht ein und löst es nicht. Beim Kochen mit einer concentrirten wässerigen oder alkoholischen Aetzkalklösung wird es gelöst und liefert hierbei das Salz der Triphenylcarbinoldicarbonsäure. Die leichte Zersetzung der Triphenylcarbinoldicarbonsäure in Wasser und ein Säureanhydrid beim blossen Erwärmen erinnert an eine ähnliche Eigenschaft der Phtalsäure, mit welcher die Säure die relative Orthostellung beider Carboxylgruppen gemein hat.

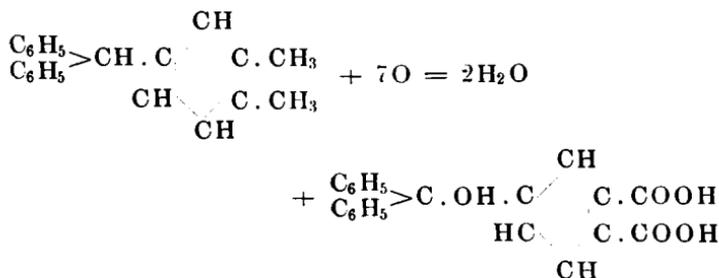
Gegen Reductionsmittel ist die Triphenylcarbinoldicarbonsäure sehr beständig, sie wird weder durch Natriumamalgam, noch durch Kochen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung verändert und, ähnlich wie im Triphenylcarbinol, gelingt es nicht, in ihr das alkoholische Hydroxyl durch ein Wasserstoffatom zu ersetzen.

Das Vorhandensein eines alkoholischen Hydroxyls in der Triphenylcarbinoldicarbonsäure ergiebt sich aus ihrem Verhalten bei der Destillation mit Alkalien. Wird die Säure mit überschüssigem Barythydrat zusammengeschmolzen und die trockene Masse aus einer Retorte destillirt, so erhält man in der Vorlage eine bedeutende Menge

von reinem bei 158° schmelzendem Triphenylcarbinol, gemäss der Gleichung:

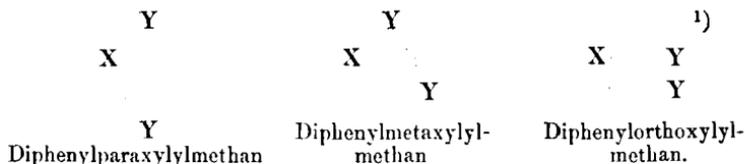


Wie aus Obigem ersichtlich, ist das Endproduct der Oxydation des Diphenylorthoxylylmethans eine zweibasische Alkoholsäure. Bei ihrer Bildung sind unter dem Einflusse des Oxydationsmittels in dem Kohlenwasserstoffe beide Methylgruppen in Carboxyle und das Radical :CH . in $\text{:C} \cdot \text{OH}$ übergegangen:



Die entstandene Säure ist existenzfähig und liefert entsprechende Salze; sie geht nicht, wie ihre Isomeren aus Diphenylparaxylylmethan und Diphenylmetaxylylmethan, in eine Anhydrosäure über, da sie keine Carboxylgruppe in einer Orthostellung zum Radical $\text{:C} \cdot \text{OH}$ enthält.

Alle drei von mir untersuchten Diphenylxylylmethane sind also unsymmetrische Triderivate des Benzols:



Bei der Condensation des Benzhydrols mit den drei isomeren Xylole nimmt also der einen Benzolwasserstoff ersetzende Rest $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$ — den zwei Methylgruppen gegenüber stets eine unsymmetrische Stellung ein. Es wiederholt sich hier also die bemerkenswerthe, zuerst von Körner²⁾ und Wroblewsky³⁾ an einfachen Triderivaten des Benzols beobachtete Regelmässigkeit: bei der directen Einführung eines Substituenten an Stelle eines Wasserstoffatoms in irgend ein Biderivat des Benzols entsteht vorzüglich ein unsymmetrisches Triderivat.

¹⁾ Wenn $\text{X} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$., $\text{Y} = \text{CH}_3$.

²⁾ Gazz. chim. 1874, 305.

³⁾ Diese Berichte VII, 1060.

Trotz vieler Versuche ist es mir nicht gelungen, einheitliche Verbindungen aus den Einwirkungsproducten von Brom, concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure auf die isomeren Diphenylxylylmethane zu isoliren. Alle drei isomeren Kohlenwasserstoffe verhalten sich ganz ähnlich zu den genannten Reagentien und liefern stets complicirte Gemische mehrerer Verbindungen.

Bei der Einwirkung von Brom auf eine Lösung in Schwefelkohlenstoff entwickelt sich reichlich, besonders unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes, Bromwasserstoff, und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt eine klebrige, Brom enthaltende, dickflüssige Masse.

In concentrirter Schwefelsäure bei andauerndem Erwärmen und in rauchender Schwefelsäure schon in der Kälte lösen sich die isomeren Kohlenwasserstoffe mit gelber Farbe und bilden hierbei complicirte Gemische von mehreren in Wasser löslichen unkrystallinischen Sulfosäuren.

Rauchende Salpetersäure löst die Kohlenwasserstoffe zu einer hellgelben Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser amorphe, weisse Flocken von Nitroderivaten gefällt werden. Kocht man dieselben, in Eisessig gelöst, mit Chromsäure, so entstehen Oxydationsproducte, welche in Lösung mit Zinkstaub behandelt, intensiv rothe, dem Fuchsin ähnliche Farbstoffe liefern. Es verhalten sich also die drei isomeren Diphenylxylylmethane beim aufeinanderfolgenden Nitriren, Oxydiren und Amidiren ähnlich, wie es E. und O. Fischer für das Triphenylmethan gefunden haben, indem sie hierbei dem Fuchsin ähnliche und vielleicht homologe Farbstoffe liefern.

St. Petersburg, November 1886.
