

Das zum Vergleich dargestellte γ -Methylmorphimethinbenzoat unterschied sich von dem Benzoat der δ -Verbindung durch die leichtere Löslichkeit in Wasser und durch die geringere Rechtsdrehung. Wir fanden bei einer Lösung des Salzes in 99-procentigem Aethylalkohol:

$$[\alpha]_D^{15} = + 41.3^{\circ} \text{ (c = 0.8685).}$$

Das γ -Benzoat schmilzt ebenfalls unscharf um 100° .

0.163 g Sbst.: 4.3 ccm N (21° , 750 mm).

$C_{26}H_{29}NO_3$. Ber. N 3.22. Gef. N 2.96.

Wir beabsichtigen, das Studium der isomeren Methylmorphimethine fortzusetzen.

Um den Vergleich der vier isomeren Methylmorphimethine zu erleichtern, stellen wir die Eigenschaften der Basen mit einigen ihrer Derivate in einer Tabelle (S. 3012) übersichtlich zusammen.

509. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Dibenzalaceton und Triphenylmethan.

[II. ¹⁾ Mitth., aus d. chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. August 1902.)

Die vorliegende Untersuchung ist im Anschluss an unsere Arbeiten über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs ursprünglich zu dem Zwecke unternommen worden, die auffallende Thatsache zu erklären, dass das Dibenzalaceton intensiv gefärbte Salze liefert, während die Salze farbloser Sauerstoffverbindungen sonst ebenfalls farblos sind. Im Laufe unserer Beschäftigung mit diesem Gegenstand erschien die Abhandlung von Kehrman und Wentzel über die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs²⁾, worin diese Forscher über die Fähigkeit des Triphenylcarbinols, gefärbte salzartige Verbindungen zu liefern, berichteten. Die Aehnlichkeit im Verhalten des Dibenzalacetons und des Triphenylcarbinols veranlasste uns dann, auch letzteren Körper in den Bereich der Untersuchung zu ziehen, welcher schliesslich so in den Vordergrund des Interesses trat, dass die vorliegende Arbeit eigentlich im Wesentlichen eine Untersuchung über das Triphenylcarbinol ist.

Der Inhalt unserer ersten Mittheilung ist ungefähr folgender. Kehrman und Wentzel haben die Bildung gefärbter Salze in der Triphenylmethanreihe auf die Entstehung einer chinoïden Gruppe zurückgeführt, der sie basische Eigenschaften zuschrieben. Zur

¹⁾ I. Mittheilung, diese Berichte 35, 1189 [1902].

²⁾ Diese Berichte 34, 3815 [1901].

Prüfung der Richtigkeit dieser Ansicht haben wir darauf die Methylgruppe in das Dibenzalacetone und das Triphenylcarbinol eingeführt, und gefunden, dass die so erhaltenen Substanzen ebenfalls gefärbte Salze liefern, jedoch dabei keinen Methylalkohol abspalten. Die Bildung einer chinoïden Gruppe schien damit ausgeschlossen. Was die Basicität des Triphenylcarbinols betrifft, so erklärten wir sie durch die von Gomberg entdeckte Fähigkeit des Triphenylmethyls, im isolirten Zustande zu existiren, und verglichen Letzteres mit einem Metallatom. Das Triphenylcarbinol verdankt daher seine basischen Eigenschaften einer besonderen Configuration des Moleküls.

In der vorliegenden Abhandlung bringen wir nun zunächst den experimentellen Beweis, dass das Triphenylcarbinol nicht nur basische Eigenschaften besitzt, sondern dass sein Hydroxyl auch nach anderen Richtungen hin chemisch activ ist, sodass das Verhalten der Substanz an das der Aldehyde und Ketone erinnert.

Daran knüpfen sich sehr bemerkenswerthe Ergebnisse über den basisch machenden Einfluss der Methoxygruppe, der in hohem Grade von der Stellung derselben im Benzolring abhängig ist. Es folgt dann eine Untersuchung über den Zusammenhang zwischen Basicität und chemischer Activität bei den Derivaten des Triphenylcarbinols, und den Schluss bildet ein theoretisches Kapitel.

Was die Halochromie des Triphenyl- und des Trianisyl-Methans, d. h. die Fähigkeit dieser farblosen Substanzen, gefärbte Salze zu geben, betrifft, so haben wir dagegen unsere in der ersten Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen zu corrigiren und die daraus abgeleiteten Schlüsse zurückzunehmen. Reines Triphenylmethan wird von concentrirter Schwefelsäure nicht gefärbt¹⁾ und ist daher nicht halochrom, und ebenso scheint das Trianisylmethan diese Eigenschaft nicht zu besitzen, da die Rothfärbung, welche auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure eintritt, auf einer Oxydation zu Carbinol zu beruhen scheint. Die Verschiedenheit im Verhalten des Trianisylmethans und des Leukanilins, von der wir in der ersten Abhandlung sprachen, fällt damit fort, und die von uns geäußerte Vermuthung, dass das verschiedene optische Verhalten der Lösung der beiden Substanzen in concentrirter Schwefelsäure auf einem generellen Unterschiede zwischen Ammonium- und Oxonium-Salzen beruhen könne, wird gegenstandslos.

Durch diesen Umstand wird übrigens die von uns aufgestellte Theorie der Färbung der Triphenylcarbinolsalze im Wesentlichen nicht berührt, sie erleidet nur die Einschränkung, dass die Farbe erzeugende Eigenschaft nicht schon dem Triphenylmethan zukommt, sondern dem durch Ablösung des Methanwasserstoffs entstehenden Ion, welches im

¹⁾ Diese Berichte 35, 1754, 1811 [1902].

freien Zustand das Triphenylmethyl Gomberg's darstellt. Der Unterschied zwischen den Salzen des Triphenylmethyls und denen des Dibenzalacetons ist daher, wenn Letzteres wirklich bei der Salzbildung intact bleibt, dem Unterschiede zwischen den Kalium- und den Ammonium-Salzen vergleichbar.

Erstes Kapitel.

Das Verhalten der Hydroxylgruppe im Triphenylcarbinol.

Die bisher bekannten Reactionen des Triphenylcarbinols lassen, mit Ausnahme der leichten Reducirbarkeit durch Zinkstaub und Eisessig¹⁾, diesen Körper als ein Mittelding zwischen Alkohol und Säure erscheinen, wie folgende, von Herzig herrührende Zusammenstellung seiner Eigenschaften zeigt:

Die Substanz giebt mit Alkohol und verdünnten Säuren äusserst leicht Alkyläther, dagegen wirken Alkalien darauf nicht ein. Mit Zink und Eisessig lässt sich das Carbinol leicht zu Triphenylmethan reduciren. Der Aethyläther wird durch verdünnte Säuren leicht verseift, ist aber gegen Alkalien vollkommen resistent. Das Acetylderivat kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol quantitativ in den Aethyläther verwandelt, Letzterer durch Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in die Acetylverbindung übergeführt werden. Das Carbinol kann nur mit Acetylchlorid, aber nicht mit Essigsäureanhydrid acetylirt werden.

Diesen Eigenschaften des Triphenylcarbinols, welche Letzteres mehr den Säuren als den Alkoholen nabestehend erscheinen lassen, ist noch hinzuzufügen, dass das Carbinol nach Knoevenagel²⁾ sich unter keinen Umständen mit Phenylisocyanat verbindet, und dass das Triphenylchlormethan beim Kochen mit Wasser fast augenblicklich wie ein Säurechlorid in Carbinol und Chlorwasserstoff zerfällt.

Die leichte Reducirbarkeit tritt aus dem Rahmen dieser Erscheinungen heraus, da uns kein Alkohol und auch keine Säure bekannt ist, welche durch kurzes Kochen mit Eisessig und Zinkstaub reducirt wird. Sie weist auf eine grosse chemische Activität hin und lässt das Triphenylcarbinol als ein Analogon der salpetrigen Säure erscheinen, welche schon durch verdünnten Jodwasserstoff zu Stickoxyd reducirt wird.

Diese Betrachtung hat uns veranlasst, das Triphenylcarbinol in Bezug auf die Activität seines Hydroxyls einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, deren Ergebniss unsere Vermuthung in überraschender Weise bestätigt hat. Die am Schlusse dieses Kapitels ge-

¹⁾ Herzig und Wengraf, Monatsch. 22, 604 [1901].

²⁾ Ann. d. Chem. 297, 140 [1897].

gebene Zusammenstellung des Verhaltens des Carbinols und der salpetrigen Säure zeigt eine Uebereinstimmung, wie man sie in Anbetracht der ganz verschiedenen Natur dieser Verbindungen kaum für möglich halten sollte.

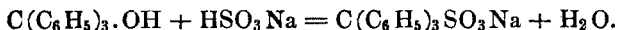
Triphenylcarbinol und Natriumbisulfit.

Das Carbinol verbindet sich nur langsam mit Bisulfit. Ein Gemisch von 3 g fein gepulvertem Triphenylcarbinol mit 40 ccm 35-procentiger Bisulfitlösung und demselben Volumen Alkohol wurde nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure einen Monat unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Der Alkohol wurde dann mit Wasserdampf entfernt und das 0.9 g betragende, unveränderte Carbinol abfiltrirt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und wiederholt mit absolutem Alkohol extrahirt. Das alkoholische Extract wurde nach dem Verdunsten schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so grosse, glänzende Blätter des triphenylmethylsulfonsauren Natrons. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Natronkalk bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.2911 g Sbst.: 0.6375 g CO₂, 0.1363 g H₂O. — 0.2884 g Sbst.: 0.1732 g BaSO₄. — 0.2400 g Sbst.: 0.0444 g Na₂SO₄.

C₁₉H₁₅SO₃Na + 2H₂O. Ber. C 59.69, H 4.97, S 8.38, Na 6.02.
Gef. » 59.73, » 5.20, » 8.25, » 5.99.

Die Reaction ist also im folgenden Sinne verlaufen:



Das Salz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Mit Chlorbaryum giebt die Lösung einen feinkrystallinischen Niederschlag, mit Chlorcalcium farnkrautartig verwachsene Nadelchen. In neutraler und alkalischer Lösung ist das Salz sehr beständig, wird aber beim Kochen mit Salzsäure unter Bildung von Triphenylcarbinol und schwefliger Säure zersetzt. Die freie Sulfonsäure krystallisirt aus heissem Wasser in büschelförmig verwachsenen, ziemlich schwer löslichen Nadelchen.

Triphenylcarbinol und Anilin.

Bei kurzem Kochen einer mit Anilin versetzten Eisessiglösung des Carbinols bildet sich das Anilid, welches schon von Elbs¹⁾, sowie Hemilian und Silberstein²⁾ durch Einwirkung von Anilin auf Triphenylbrommethan dargestellt worden ist.

5 g Carbinol, 10 g Anilin und 25 g Eisessig wurden 5 Minuten lang gekocht, dann mit Wasser gefällt, mit Aether aufgenommen und dieser

¹⁾ Diese Berichte 17, 703 [1884].

²⁾ ibid. 746.

erst mit Essigsäure, dann mit Natronlauge gewaschen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine krystallinische Masse, die wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

0.3052 g Sbst.: 0.9996 g CO₂, 0.1754 g H₂O. — 0.3261 g Sbst.: 13 ccm N (22°, 713 mm).

C₂₅ H₂₁ N. Ber. C 89.56, H 6.27, N 4.18.

Gef. » 89.32, » 6.39, » 4.25.

Die Reaction ist also in folgendem Sinne verlaufen.



Die Substanz schmolz bei 149—150°; Elbs giebt 146°, Hemilian 144.5° an, während Gomberg¹⁾ denselben Schmelzpunkt fand wie wir.

Erhitzt man das Carbinol längere Zeit mit Anilin und Eisessig, so entsteht eine andere, ebenfalls krystallisirende Verbindung vom Schmp. 224—226°, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

Triphenylcarbinol und Phenylhydrazin.

Lässt man eine mit Phenylhydrazin versetzte Eisessiglösung des Carbinols in einem offenen Kolben eine Woche lang stehen, so scheiden sich grosse, gelbe, glänzende Krystalle ab, die aus Aether umkrystallisirt wurden. Die Substanz schmilzt bei 108.5° unter stürmischer Gasentwicklung. Diese Eigenschaften machen es wahrscheinlich, dass der Körper mit dem Triphenylmethylazobenzol Gomberg's²⁾ identisch ist, das dieser Forscher durch Einwirkung von Triphenylbrommethan auf Phenylhydrazin gewonnen hat. Gomberg erhielt auf diesem Wege zunächst die Hydrazoverbindung, welche sich schon an der Luft zur Azoverbindung oxydirte.

Für Letztere fand er den Schmp. 111°. Der von uns niedriger gefundene Schmelzpunkt scheint von einem Gehalt an unverändertem Triphenylcarbinol herzuführen, da die Stickstoffbestimmung einen um 1 pCt. zu niedrigen Stickstoffgehalt ergab.

Triphenylcarbinol und Hydroxylamin.

Das Carbinol wirkt leicht auf Hydroxylamin ein, indessen scheint die Reaction keine einfache zu sein. Als das Carbinol mit essigsäurem Hydroxylamin, welches durch Behandeln von salzsaurem Hydroxylamin mit einer Lösung von Kaliumacetat in Eisessig und Abfiltriren des gebildeten Chlorkaliums dargestellt war, eine Woche stehen gelassen wurde, schieden sich ziemlich grosse Blätter aus, die aus Chloroformlösung mit Methylalkohol gefällt wurden. Die Analyse der bei 182—184° schmelzenden Verbindung ergab Zahlen, welche auf die

¹⁾ Diese Berichte 35, 1822 [1902].

²⁾ Diese Berichte 30, 2044 [1897].

Formel $C_{38}H_{52}NO_2$ führen. Da die Untersuchung dieser Substanz noch nicht beendet ist, begnügen wir uns hier damit, zu constatiren, dass Hydroxylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Carbinol einwirkt. In der Mutterlauge finden sich noch andere Körper.

Triphenylcarbinol und Phenol.

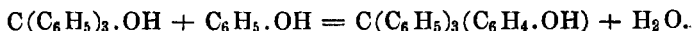
3 g Carbinol und 9 g Phenol wurden in 90 g Eisessig gelöst und 15 g concentrirte Schwefelsäure zugetropft. Nach wenigen Stunden begann die braune Lösung, Krystalle abzuscheiden. Als diese sich nach einigen Tagen nicht mehr vermehrten, wurde die Masse mit Wasser versetzt und das Product nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisirt. Die so erhaltene Substanz bildet Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 282° . Sie ist schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, am leichtesten noch in siedendem Benzol, Chloroform und Eisessig.

0.2546 g Sbst.: 0.8312 g CO_2 , 0.1382 g H_2O .

$C_{25}H_{20}O$. Ber. C 89.29, H 5.95.

Gef. » 89.04, » 6.03.

Die Substanz ist also nach folgender Gleichung entstanden:



Das Oxytetraphenylmethan ist ein Hydroxyderivat des von Gomberg durch Erhitzen der Benzolazoverbindung in geringer Menge erhaltenen Tetraphenylmethans. Die beschriebene Bildung des Oxytetraphenylmethans ist bemerkenswerth, weil man auf diesem Wege ein Derivat des Kohlenwasserstoffs von Gomberg in quantitativer Ausbeute erhält.

Das Oxytetraphenylmethan verhält sich wie ein Phenol. Versetzt man die ätherische Lösung mit Kalilauge, so scheiden sich Nadeln des in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslichen Kaliumsalzes ab. Das Oxytetraphenylmethan sublimirt beim Erhitzen unzersetzt in concentrisch vereinigten Nadeln.

Triphenylcarbinol und Anisol.

Die Darstellung geschah genau wie bei der Verbindung mit Phenol. Schon nach einem Tage begann die Abscheidung von Krystallen, die nach 5 Tagen beendet war. Zur Reinigung wurde das mit Wasser versetzte, mit Aether aufgenommene Product nach dem Waschen mit Dampf vom überschüssigen Anisol befreit und aus Chloroformlösung mit Methylalkohol gefällt. Das Triphenyl-*p*-anisylmethan krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 194° , es ist in Lösungsmitteln etwas leichter löslich als die Phenolverbindung.

0.2497 g Sbst.: 0.8135 g CO_2 , 0.1405 g H_2O .

$C_{26}H_{22}O$. Ber. C 89.14, H 6.29.

Gef. » 88.85, » 6.25.

Die in den vorstehend beschriebenen Reactionen zu Tage tretende starke Activität des Triphenylcarbinols, welche bei den aliphatischen, tertiären Alkoholen nicht beobachtet wird, kommt übrigens nicht erst beim Eintritt des dritten Phenyls in das Carbinol zum Vorschein, sondern findet sich, wenn auch in schwächerem Grade, schon bei dem Monophenyl- und dem Diphenyl-Carbinol. So giebt Ersteres, der Benzylalkohol, mit Benzol und concentrirter Schwefelsäure Diphenylmethan, und die Fähigkeit des Letzteren, des Benzhydrols, auf verschiedene Substanzen einzuwirken, ist allgemein bekannt.

Was die Erklärung der Activität des Triphenylcarbinols betrifft, so verweisen wir auf das theoretische Schlusskapitel. Es wird dort gezeigt werden, dass dieselbe nicht auf einer tautomeren Umlagerung oder auf der Mitwirkung einer einzelnen Phenylgruppe beruht, sondern dass sie der Hydroxylgruppe ihren Ursprung verdankt, welche durch den ganzen, mit ihr in Verbindung stehenden Complex activirt wird.

In der Einleitung zu diesem Kapitel haben wir das Triphenylcarbinol der salpetrigen Säure zur Seite gestellt. Wie ähnlich sich diese beiden Körper verhalten, geht aus folgender Tabelle hervor:

1. Das Triphenylmethyl Gombert's entspricht dem Stickoxyd.
2. Das Triphenylcarbinol esterificirt sich leicht mit Alkoholen wie die salpetrige Säure.
3. Die Verbindung des Carbinols mit concentrirter Schwefelsäure ist wahrscheinlich den Bleikammerkrystallen entsprechend.
4. Wie Nitrosylchlorid, so verbindet sich auch das Triphenylchlormethan mit Metallchloriden zu Doppelsalzen.
5. Triphenylcarbinol und salpetrige Säure verbinden sich mit schwefliger Säure zu Sulfonsäuren.
6. Triphenylcarbinol giebt mit Anilin ein Anilid wie die salpetrige Säure, mit secundären Basen Nitrosamine.
7. Salpetrige Säure liefert mit Phenolen unter Wasserabspaltung Nitrosophenole, das Carbinol Oxytetraphenylmethan.

Zweites Kapitel.

Die Basicität der methoxylirten Derivate des Dibenzalacetons und des Triphenylcarbinols.

In dem vorhergehenden Kapitel haben wir gezeigt, dass das Hydroxyl im Triphenylcarbinol eine grosse chemische Activität besitzt. Ferner haben wir in der ersten Abhandlung den Beweis erbracht, dass das Carbinol eine schwache Base ist, indem wir es durch Einführung von drei Methoxylgruppen in der Parastellung in eine ziemlich starke

Base verwandelten. In diesem Kapitel soll nun untersucht werden, ob diese gesteigerte Basicität nur von dem Vorhandensein der Methoxylgruppen oder zugleich auch von ihrer Stellung abhängt. Als Vorarbeit haben wir die methoxylirten Derivate des Dibenzalacetons in Bezug auf ihre Basicität mit dem Letzteren verglichen.

Im Folgenden sollen die Derivate des Dibenzalacetons und ³des Triphenylcarbinols so bezeichnet werden, dass nur die Stellung der Methoxylgruppen angegeben wird. Wir haben die Stärke der Basicität folgender Verbindungen untersucht:

Gruppe des Dibenzalacetons:

Dibenzalaceton, mono-*p*; *p-p*; *o-o*; *m-m*.

Gruppe des Triphenylcarbinols.

Triphenylcarbinol, mono-*p*; *d-p*; *p-p-p*; *o-o-o*; *m-m-m*; *p-o-o*.

Die Methode gründet sich darauf, dass die gefärbten Lösungen der Substanzen in Eisessig-Schwefelsäure durch verschieden grosse Mengen von verdünntem Alkohol entfärbt werden. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden äquimolekulare Mengen (0.1 g Trianisylcarbinol, 0.0743 g Triphenylcarbinol etc. — 0.1 g Dianisalaceton, 0.0796 g Dibenzalaceton etc.) in 5 ccm Eisessig aufgelöst und mit 1 ccm einer 10-procentigen Lösung von concentrirter Schwefelsäure in Eisessig versetzt. Dann wurde aus einer Bürette 75-procentiger Alkohol zugesetzt, bis die Flüssigkeit nahezu die Farbe der ursprünglichen Substanz in Eisessig Alkohol angenommen hatte, d. h. bis das schwefelsaure Salz vollständig hydrolysiert war. Da der Endpunkt der Reaction schwer genau zu beobachten ist, können die erhaltenen Zahlen nur als grobe Annäherungen gelten. Die Differenzen sind aber so gross, dass man doch ein klares Bild von dem Verhältniss der Basicität erhält.

Gruppe des Dibenzalacetons.

	Dibenzalaceton	mono- <i>p</i>	<i>p-p</i>	<i>o-o</i>	<i>m-m</i>
Farbe der Lösung nach dem Zusatz der Schwefelsäure	hellorange	dunkel-orangeroth	dunkel-blutroth mit viel auskrystallisirtem Sulfat	blutroth	orangeroth
Verbrauchte Alkoholmenge pro mg-Molekül Substanz	16.9 ccm	66.1 ccm	227.6 ccm	62.5 ccm	21.0 ccm
Basicität, Dibenzalaceton = 1 gesetzt	1	3.9	13.5	3.7	1.2

Gruppe des Triphenylcarbinols.

	Tri-phenyl-carbinol	mono- <i>p</i> -	di- <i>p</i> -	<i>p-p-p</i> -	<i>o-o-o</i> -	<i>m-m-m</i> -	<i>p-o-o</i> -
Farbe der Lösung nach dem Zusatz der Schwefelsäure	citronengelb	orange	rothorange	orange-roth	intensiv blauviolett	hell kirschroth	intensiv kirschroth
Verbrauchte Alkoholmenge pro mg-Molekül Substanz	4.3 ccm	26.9 ccm	146.1 ccm	1230 ccm	32.5 ccm	7.2 ccm	117.6 ccm
Basicität, Triphenylcarbinol = 1 gesetzt	1	6.3	34.0	286	7.6	1.7	27.3

Wenn man die verbrauchte Alkoholmenge als Maass der Basicität annimmt, so ergeben sich aus der ersten Tabelle für das Verhältniss Dibenzalaceton: mono-*p* : *p-p* die Zahlen 1 : 3.9 : 13.5. Es geht daraus hervor, dass der Vorgang kein additiver ist, weil sonst das Verhältniss 1 : 3.9 : 6.8 sein würde, wenn die Zunahme der Basicität beim Ersatz von einer Phenyl- durch die Anisyl-Gruppe immer die gleiche wäre, also 2.9 betrüge. Die erhaltenen Zahlen nähern sich vielmehr der Potenzenreihe:

Gefunden: 1 : 3.9 : 13.5.

Nach dem Potenzengesetz berechnet: 1 : 3.9 : 15.2.

In Bezug auf den Einfluss der Stellung der Methoxylgruppe er giebt sich, dass dieselbe in der *p*-Stellung am stärksten, in der *m*-Stellung am schwächsten wirkt.

Dibenzalaceton: *m-m* : *o-o* : *p-p* = 1 : 1.2 : 3.6 : 13.5.

Aus der zweiten Tabelle folgt für das Triphenylcarbinol, dass beim Ersatz einer Phenyl- durch die *p*-Anisyl-Gruppe die Basicität ebenfalls nach dem Potenzengesetz steigt:

Triphenylcarbinol: mono-*p* : di-*p* : *p-p-p* = 1 : 6.3 : 34.0 : 286.

Nach dem Potenzengesetz berechnet: 1 : 6.5 : 42.2 : 275.

Zu der berechneten Columne haben wir die Zahl 6.5 anstatt 6.3 eingesetzt, weil diese Zahl mit den gefundenen Werthen besser übereinstimmt.

Was den Einfluss der Stellung der Methoxylgruppe betrifft, so er giebt sich folgendes Verhältniss:

Triphenylcarbinol: *m-m-m* : *o-o-o* : *p-p-p* = 1 : 1.7 : 7.6 : 286.

Die verhältnissmässig enorme Basicität der Tri-*p*-Verbindung ;erklärt sich nach dem Potenzengesetz sehr einfach.

Um die Probe auf die Richtigkeit des Potenzengesetzes zu machen, haben wir die *p-o-o*-Verbindung dargestellt und ihre Basicität gemessen. Dieselbe war 27.3-mal grösser als die des Triphenylcarbinols. Um die Vermehrung der Basicität durch den Eintritt einer Methoxylgruppe in der *o*-Stellung zu ermitteln, braucht man dem Potenzengesetz zufolge nur die dritte Wurzel aus der Zahl auszuziehen, welche der Basicität der Tri-*o*-Verbindung entspricht. Diese beträgt 1.97. Hierdurch berechnet sich für die Basicität der *p-o-o*-Verbindung:

$$\text{Ber. } 6.5 \cdot 1.97 \cdot 1.97 = 25.2, \text{ gef. } 27.3.$$

Das Potenzengesetz hat sich also in diesem Falle bewährt. Wollte man eine weitere Controlle haben, so brauchte man, ausser den von uns untersuchten Derivaten des Triphenylcarbinols, nur die dreizehn noch fehlenden darzustellen, was nach den angegebenen Methoden gar keine Schwierigkeiten hat.

Bemerkenswerth ist endlich noch, dass die Einführung einer Methoxylgruppe in der Parastellung die Basicität des Dibenzalacetons weniger steigert als die des Triphenylcarbinols, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Dibenzalaceton: mono-*p*- : di-*p*- = 1 : 3.9 : 13.5.

Triphenylcarbinol: mono-*p*- : di-*p*- = 1 : 6.3 : 34.0.

Es dürfte dies vielleicht so zu erklären sein, dass bei dem Triphenylcarbinol sich der basisch machende Einfluss der *p*-Methoxylgruppe auf ein Kohlenstoffatom concentrirt, während sich derselbe in dem Dibenzalacetonderivat auf einen grösseren Complex vertheilt.

Experimentelles.

a) Abkömmlinge des Dibenzalacetons.

Von den vier in Frage kommenden Verbindungen des Dibenzalacetons haben wir das Di-*p*-anisalaceton in der ersten Mittheilung (S. 1192) beschrieben. Die Di-*o*-Verbindung ist zuerst von Petrenko-Kritschenko¹⁾ durch Behandlung des aus Methylsalicylaldehyd und Acetondicarbonsäure erhaltenen Di-*o*-methoxyldiphenyltetrahydropyrone mit Salzsäure gewonnen und ganz kurz beschrieben worden. Die Di-*m*-verbindung und die Mono-*p*-verbindung sind neu.

Benzal-*p*-anisalaceton (*p*-Methoxydibenzalaceton).

Die Verbindung bildet sich mit grosser Leichtigkeit, wenn man nach der Claisen'schen Methode eine verdünnt-alkoholische Lösung gleicher Moleküle Benzalaceton und *p*-Anisaldehyd mit wenig Natronlauge versetzt. Das zuerst ausfallende Oel erstarrt nach kurzer Zeit. Nach 12-stündigem Stehen wurde die Substanz in gewohnter Weise isolirt und aus Methylalkohol umkrystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1508 [1898].

0.2212 g Subst.: 0.6617 g CO₂, 0.1221 g H₂O.
 C₁₈H₁₆O₂. Ber. C 81.82, H 6.06.
 Gef. » 81.58, » 6.13.

Der Körper krystallisiert in warzenförmig vereinigten gelben Nadeln vom Schmp. 96.5°. Er ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von kalten Alkoholen und Ligroin.

Di-*o*-anisalaceton.

Das Di-*o*-anisalaceton wurde ebenfalls nach der Methode von Claisen aus Aceton und Methylsalicylaldehyd (*o*-Anisaldehyd) dargestellt. Zur Gewinnung des Letzteren bedienten wir uns, wie in allen ähnlichen Fällen, des Dimethylsulfats. Salicylaldehyd wurde mit der äquivalenten Menge doppelt normaler Kalilauge und etwas mehr als einem Molekül Dimethylsulfat bei 30–40° geschüttelt, bis die Lösung farblos geworden war, was nach etwa ¼ Stunde eintrat. Dann wurde ½ Mol. Kalilauge und die entsprechende Menge Dimethylsulfat zugefügt, geschüttelt, und dies mit abnehmenden Mengen wiederholt, bis die Lösung sich auf Zusatz von Alkali nicht mehr erheblich gelb färbte. Zum Schluss schüttelt man mit einem kleinen Ueberschuss von Kalilauge so lange, bis kein Dimethylsulfat mehr vorhanden ist, was leicht durch Aufkochen einer mit Aether isolirten Probe mit alkoholischem Kali, Eindampfen mit starker Salzsäure und Prüfung mit Chlorbaryum ermittelt wird. Der methyilirte Aldehyd wurde dann mit Aether aufgenommen, einige Male mit Natronlauge ausgeschüttelt und wie gewöhnlich weiter behandelt. Er siedete unter 12 mm Druck bei 114–115°.

Zur Darstellung des Dianisalacetons wurde zuerst das Monoanisalaceton aus dem Aldehyd mit einem grossen Ueberschuss von Aceton bereitet. Dieses schied sich ölig ab und wurde nicht weiter gereinigt. Bei der Behandlung mit einem zweiten Mol.-Gew. *o*-Anisaldehyd und stark verdünnter, alkoholisch-wässriger Natronlauge schied sich das Dianisalaceton als ein in kurzer Zeit krystallinisch erstarrendes Oel ab.

Das Di-*o*-anisalaceton krystallisiert aus verschiedenen Lösungsmitteln in leuchtend gelben, rhombischen Blättern vom Schmp. 125° (Petrenko-Kritschenko 123°). Zur Analyse wurde die Substanz in Chloroform gelöst und mit Methylalkohol gefällt.

0.2779 g Subst.: 0.7883 g CO₂, 0.1540 g H₂O.
 C₁₉H₁₈O₃. Ber. C 77.55, H 6.12.
 Gef. » 77.36, » 6.16.

Di-*m*-anisalaceton.

Die *m*-Verbindung besitzt ein viel geringeres Krystallisationsvermögen als die *o*- und *p*-Isomeren. Es empfiehlt sich daher, das Mono-*m*-anisalaceton vor der weiteren Verarbeitung durch fractionirte

Destillation zu reinigen. Im Weiteren wurde verfahren wie oben. Der *m*-Oxybenzaldehyd wurde nach der Tiemann'schen ¹⁾ Methode aus *m*-Nitrobenzaldehyd dargestellt und wie oben beschrieben methy- lirt. Der *m*-Anisaldehyd ist schon von Tiemann beschrieben worden (loc. cit. S. 2048).

Da das als Oel abgeschiedene Dianisalaceton auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen war, reinigten wir es durch Ueber- führung in das jodwasserstoffsäure Salz. Zur Darstellung des Letzte- ren wurde die Benzollösung der rohen Substanz mit so viel wässriger Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.7 geschüttelt, bis eine abfil- trirte Probe der Benzollösung mit Jodwasserstoffsäure nicht mehr die schwarzen Krystalle des Jodhydrats abschied. Die abgesaugten Krystalle wurden darauf mit Benzol gewaschen, in Aether aufge- nommen und die Aetherlösung mit Bisulfit und Natronlauge behan- delt. Das ätherische Extract liefert dann mit Methylalkohol langsam Krystalle. Zur Analyse wurde die Substanz in wenig Chloroform ge- löst und auf Zusatz von Methylalkohol in Eiswasser gestellt. Sie krystallisirt dann in gelben Nadeln vom Schmp. 52—54°.

0.1936 g Stbst.: 0.5489 g CO₂, 0.1078 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₃. Ber. C 77.55, H 6.12.

Gef. » 77.32, » 6.19.

Die Substanz ist in allen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Ligroin; sie ist weniger stark gelb gefärbt als die *o*-Verbindung.

Gegen Säuren verhalten sich das Dibenzalaceton und die Meth- oxylderivate desselben ganz ähnlich. Das Dibenzalaceton und das Di-*m*-anisalaceton geben mit Chlorwasserstoff nur dann die ro- then, krystallinischen Salze, wenn man mit trockenem Chlorwasser- stoff und Aether arbeitet, das Di-*o*-anisalaceton und das Benzal-*p*-ani- salaceton dagegen schon bei Anwendung von concentrirter, wässriger Salzsäure und Eisessig, das Di-*p*-anisalaceton thut dies noch leichter. Mit wässriger Jodwasserstoffsäure geben die Eisessiglösungen sämt- licher fünf Verbindungen die schwarzen Jodhydrate in Form von mehr oder weniger feinen Nadeln.

b) Abkömmlinge des Triphenylcarbinols.

Die zu diesen Versuchen nothwendigen Methoxylderivate des Tri- phenylcarbinols haben wir nach der ausgezeichneten Methode von Grignard ²⁾ dargestellt, welcher das Triphenylcarbinol durch Behand- lung von Benzoësäuremethylester mit der Magnesiumverbindung des Brombenzols in sehr guter Ausbeute erhalten hat. Das Tri-*p*-anisyl- carbinol ist schon in der ersten Mittheilung beschrieben worden.

¹⁾ Diese Berichte 15, 2045 [1882].

²⁾ Compt. rend. 132, 1182 [1901].

Tri-*o*-anisylcarbinol.

Das zu der Darstellung dieses Körpers nothwendige *o*-Jodanisol wurde aus *o*-Anisidin nach der bekannten Methode durch Diazotiren gewonnen. Das *o*-Jodanisol ist schon von Reverdin¹⁾, Hirtz²⁾, sowie Jannasch und Hinterskirch³⁾ beschrieben worden.

Der Salicylsäuredimethyläther (*o*-Anissäuremethylester) wurde aus dem käuflichen Monomethylester durch Behandlung mit Dimethylsulfat nach der oben angegebenen Methode dargestellt.

Nach dem Vorgange von Grignard wurde zur Darstellung des Carbinols folgendermaassen verfahren. In einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben wurden 5.82 g Magnesiumspähne mit 250 g trockenem Aether übergossen und 65 g Jodanisol in folgender Weise hinzugefügt. Zur Einleitung der Reaction lässt man etwa den zehnten Theil der Substanz zufließen, setzt etwas Jod hinzu und erhält den Aether im Sieden, bis die Flüssigkeit farblos geworden und sich weisse Flocken abgeschieden haben, was in der Regel 2 Stunden erfordert. Dann wird das übrige Jodanisol portionenweise derart zugesetzt, dass die Flüssigkeit von selbst in schwachem Sieden bleibt. Schliesslich wird im Oelbade bis zur vollständigen Auflösung des Magnesiums erwärmt, was etwa 3 Stunden in Anspruch nimmt. Hierauf werden 15.6 g *o*-Anissäuremethylester tropfenweise zugegeben. Jeder Tropfen bewirkt starke Erwärmung unter Abscheidung einer festen Substanz. Schliesslich wurde noch einige Stunden zum Sieden erhitzt. Die Zersetzung der Masse erfolgte durch allmählichen Zusatz von Wasser und Essigsäure; die ausgeschiedene pulvrige Substanz wurde abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und aus Chloroformlösung durch Methylalkohol ausgefällt.

Das so erhaltene Tri-*o*-anisylcarbinol bildet farblose, glänzende, längliche Tafeln vom Schmp. 181°. Es ist ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol und heissem Eisessig, in Alkoholen sehr schwer löslich. Die Eisessiglösung ist in der Hitze violett gefärbt, in der Kälte farblos, durch concentrirte Schwefelsäure wird sie intensiv blauviolett gefärbt. Die Ausbeute betrug 21 g, also 65 pCt. der aus der Menge des angewendeten Salicylsäuredimethyläthers berechneten.

0.2314 g Sbst.: 0.6377 g CO₂, 0.1348 g H₂O.

C₂₂H₂₂O₄. Ber. C 75.43, H 6.29.

Gef. » 75.16, » 6.47.

Tri-*m*-anisylcarbinol.

Zur Darstellung dieses Körpers dienten der Methylester der *m*-Anissäure und das *m*-Jodanisol.

1) Diese Berichte 29, 997 [1896].

2) Diese Berichte 29, 1409 [1896].

3) Diese Berichte 31, 1710 [1898].

m-Jodanisol. Das *m*-Jodanisol ist schon von Hirtz¹⁾ durch Behandlung der Diazoverbindung des *m*-Nitranilins mit Jodwasserstoff und Ersatz der Nitrogruppe im Jodnitrobenzol durch Methoxyl in der üblichen Weise erhalten werden. Wir verwandelten das *m*-Nitranilin nach der Vorschrift von Bantlin²⁾ zuerst in das Nitrophenol, methylirten dieses mit Methylsulfat, reducirten, diazotirten und behandelten schliesslich mit Jodwasserstoff. Bei dieser Darstellungsmethode ist ein Uebelstand, dass die Salze des *m*-Anisyldiazoniums sehr unbeständig sind; man muss deshalb die Lösung der Diazosubstanz aus einem Kältgemisch in die warme Jodwasserstofflösung einfliessen lassen. Im Uebrigen wurde diese Operation nach der Vorschrift von Ullmann³⁾ ausgeführt. Das *m*-Jodanisol wurde nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf als beinahe farbloses, bei 110—110.5° unter 11 mm Druck siedendes Oel erhalten. Hirtz giebt den Sdp. 244—245° corr. unter gewöhnlichem Druck an.

0.2151 g Sbst.: 0.2176 g AgJ.

C₇H₇OJ. Ber. J 54.27. Gef. J 54.67.

m-Anissäuremethylester. Dieser Körper ist von Hübner⁴⁾ durch Esterification von *m*-Anissäure dargestellt worden. Wir verfahren umgekehrt, esterificirten *m*-Oxybenzoësäure und methylirten den Ester mit Methylsulfat. Der Dimethyläther ist ein Oel, welches bei 239—241° uncorr. unter 718 mm Druck siedet; Hübner giebt den Sdp. 236—238° an. Da der *m*-Oxybenzoësäuremethylester zwar von Wegscheider⁵⁾ dargestellt, aber nicht analysirt worden ist, haben wir eine Analyse ausgeführt.

0.2811 g Sbst.: 0.6515 g CO₂, 0.1322 g H₂O.

C₈H₈O₃. Ber. C 63.16, H 5.26.

Gef. » 63.21, » 5.23.

Wir fanden den Schmelzpunkt bei 71.5°, Wegscheider giebt 69° an. Den Siedepunkt fanden wir bei 280—280.5° unter 709 mm Druck.

Tri-*m*-anisylcarbinol. Zur Darstellung dieses Körpers wurde genau so verfahren, wie es bei der *o*-Verbindung angegeben ist. Nach Beendigung der Reaction wurde das Product mit Wasser und Schwefelsäure behandelt und mit Aether aufgenommen. Die flüchtigen Beimengungen wurden darauf mit Wasserdampf entfernt, der Rückstand mit Aether übergossen und stehen gelassen. Die so erhaltenen Krystalle wurden wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz krystallisirt in Täfelchen vom Schmp. 119.5°. Sie ist etwas leichter löslich als die Tri-*o*-Verbindung.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1409 [1896]. ²⁾ Diese Berichte 11, 2100 [1878].

³⁾ Diese Berichte 29, 1880 [1896]. ⁴⁾ Monatsh. für Chem. 15, 720 [1894].

⁵⁾ Monatsh. für Chem. 21, 651 [1900].

0.2706 g Sbst.: 0.7467 g CO₂, 0.1532 g H₂O.

C₂₂H₂₂O₄. Ber. C 75.43, H 6.29.

Gef. » 75.26, » 6.29.

In Eisessig ist das Tri-*m*-anisylcarbinol farblos löslich, die Lösung färbt sich auch nicht beim Erhitzen, wie die des Tri-*o*-anisylcarbinols, wohl in Folge der geringeren Basicität. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie aber weinroth gefärbt.

o-o-p-Trianisylcarbinol.

Die Darstellung geschah in der beschriebenen Weise aus *o*-Jodanisol und *p*-Anissäuremethylester. Die Substanz krystallisirte nach der Entfernung der flüchtigen Verunreinigungen beim Uebergiessen mit Aether und wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol, worin sie schwer löslich ist, gereinigt. Sie krystallisirt in grossen, glänzenden Prismen vom Schmp. 109—110°. In Eisessig löst sie sich bereits in der Kälte mit kirschrother Farbe, deren Intensität beim Erhitzen zunimmt. Man kann daraus schon ungefähr die Stärke der Basicität ersehen, da die Tri-*o*-Verbindung sich in kaltem Eisessig farblos löst.

0.2663 g Sbst.: 0.7362 g CO₂, 0.1528 g H₂O.

C₂₂H₂₂O₄. Ber. C 75.43, H 6.29.

Gef. » 75.40, » 6.38.

Diphenyl-*p*-anisylcarbinol.

Zur Darstellung dieses Körpers liessen wir nach Grignard's Methode die Magnesiumverbindung des Brombenzols auf *p*-Anissäuremethylester in der oben beschriebenen Weise einwirken. Die Substanz krystallisirt schwierig und ist in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroïn, leicht löslich. Um sie krystallisirt zu erhalten, wurde die ätherische Lösung in einem offenen Kolben stehen gelassen, bis sich an den Wänden oberhalb der Flüssigkeit Krystalle bildeten, dann wurde Ligroïn bis zur beginnenden Trübung zugesetzt und die Flüssigkeit mit den Krystallen geimpft. Allmählich scheidet sich die Substanz dann beim Verdunsten des Lösungsmittels in Krystallkrusten ab, die zur Reinigung aus Aether-Ligroïn umkrystallisirt werden. Das Carbinol krystallisirt in zu Krusten verwachsenen Prismen vom Schmp. 58—61°. Gegen Eisessig verhält es sich wie die Tri-*o*-Verbindung, in der Kälte löst es sich farblos, in der Wärme mit orange Farbe.

0.2528 g Sbst.: 0.7639 g CO₂, 0.1447 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₂. Ber. C 82.76, H 6.21.

Gef. » 82.41, » 6.36.

Phenyldi-*p*-anisylcarbinol.

Die Darstellung und die Eigenschaften dieser Verbindung werden an anderer Stelle beschrieben werden. In Eisessig ist dieses Carbinol schon in der Kälte mit orange Farbe löslich.

Drittes Kapitel.

Mit der Steigerung der Basicität ist auch eine Zunahme der chemischen Activität der Hydroxylgruppen in den Carbinolen verbunden.

Nachdem jetzt nachgewiesen ist, dass die Steigerung der Basicität von der Anwesenheit der Methoxygruppe herrührt, welche in der *p*-Stellung am stärksten, in der *m*-Stellung am wenigsten wirkt, bleibt noch die Frage zu erörtern, ob die Steigerung der Basicität auch eine Zunahme der Activität zur Folge hat. Von vornherein kann man hierüber nichts Bestimmtes aussagen, da alle Körper vom Typus des Tetramethylammoniumhydroxyds zwar sehr stark basisch sind, aber im Uebrigen keine Activität des Hydroxyls zeigen. Die in diesem Kapitel niedergelegten Erfahrungen haben nun gezeigt, dass in der That die Steigerung der Activität mit derjenigen der Basicität Hand in Hand geht. Das Trianisylcarbinol hat daher in dieser Beziehung eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Diazobenzol. Bekanntlich hat man letzterer Substanz verschiedene Formeln gegeben, die nach dem Stande unserer Kenntnisse dem Verhalten angepasst sind. Es bleibt abzuwarten, ob die Analogie dieses Körpers mit den Trianisylcarbinolen nicht eine Revision dieses Kapitels nothwendig macht, da bei Letzteren nicht an eine Umlagerung, wie sie beim Diazobenzol angenommen wird, gedacht werden kann.

Versuche in dieser Richtung sind hauptsächlich nur mit dem Tri-*p*-anisylcarbinol angestellt worden.

Reduction.

Während Herzig (l. c.) angiebt, dass Triphenylcarbinol durch Erhitzen mit Eisessig und Zinkstaub sehr leicht zur Methanverbindung reducirt wird, haben wir gefunden, dass das Tri-*p*-anisylcarbinol unter gleichen Bedingungen noch viel leichter in das Methanderivat übergeht. Zahlenverhältnisse können wir indessen nicht angeben.

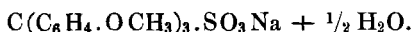
Tri-*p*-anisylmethylsulfonsäure.

Oben ist gezeigt worden, dass Triphenylcarbinol mit Natriumbisulfit triphenylmethylsulfonsaures Natrium giebt. Während diese Reaction aber äusserst langsam erfolgt und erst nach Wochen beendet ist, verläuft sie beim Tri-*p*-anisylcarbinol beinahe momentan.

2 g Tri-*p*-anisylcarbinol, 10 g Alkohol und 10 g concentrirte Bisulfitlösung wurden zusammengebracht und einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugefügt. Es tritt hierbei Rothfärbung ein, die aber nach ganz kurzer Zeit wieder verschwindet. Auf Zusatz von 25 ccm Wasser löste sich alles klar auf. Hierauf wurde Natronlauge bis zur beginnenden Trübung zugesetzt und die Flüssigkeit mit Eis gekühlt,

wobei das Natriumsalz in langen Blättern auskrystallisirte. Die abgessaugten Krystalle wurden darauf zur Entfernung von anhaftender Natronlauge mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, auf Thon getrocknet und mit absolutem Alkohol extrahirt. Das Extract wurde im Vacuum eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen und letzteres in einem Schälchen über concentrirter Schwefelsäure eingedampft. Das Natriumsalz scheidet sich dabei in grossen, farblosen Blättern ab, die nach dem Trocknen im Vacuum über Natronkalk bis zur Gewichtsconstanz analysirt wurden.

Die Analyse führte zu der Formel:



0.2419 g Sbst.: 0.5251 g CO_2 , 0.1144 g H_2O . — 0.2374 g Sbst.: 0.1220 g BaSO_4 . — 0.2184 g Sbst.: 0.0347 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{SNa} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 59.33, H 4.94, S 7.19, Na 5.17.

Gef. » 59.20, » 5.25, » 7.06, » 5.15.

Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und färbt sich im trockenen Zustande, namentlich im Licht, schnell röthlich. Auf Zusatz von Chlorbaryum zur wässrigen Lösung scheiden sich schwer lösliche lange Blätter des Baryumsalzes ab. Versetzt man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich ein rothes Oel ab, das sich beim Erwärmen in Trianisylcarbinol, welches durch Schmelzpunkt und Analyse identificirt wurde, verwandelt. Das Verhalten dieser Sulfonsäure entspricht also ganz dem der Triphenylmethylsulfonsäure.

Tri-*p*-anisylacetonitril.

Das Triphenylacetonitril ist von E. und O. Fischer¹⁾ durch Erhitzen des Triphenylchlormethans mit Cyanquecksilber erhalten worden. Das Trianisylcarbinol wirkt sehr leicht auf Blausäure ein.

Eine ätherische Lösung von Tri-*p*-anisylcarbinol wurde mit concentrirter Cyankaliumlösung zusammengebracht und concentrirte Salzsäure tropfenweise unter Umschütteln zugefügt. Jeder Tropfen erzeugt Rothfärbung, die aber sofort wieder verschwindet. Als nur noch Orangefärbung eintrat, wurde der Aether mit Natronlauge gewaschen, verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz bildet farblose, lange, rechteckige Blätter vom Schmp. 128.5—129°. Sie ist in kaltem Alkohol und Ligroin schwer, in anderen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.2934 g Sbst.: 11.0 ccm N (21° 713 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_3$. Ber. N 3.90. Gef. N 4.02.

Salzsäure wirkt auf die Substanz nicht ein, concentrirte Schwefelsäure löst sie mit intensiv blauer Farbe, welche aber von einer Zer-

¹⁾ Ann. d. Chem. 194, 260 [1878].

setzung herrührt, da die wieder abgeschiedene Substanz jetzt auch von Salzsäure mit blauer Farbe gelöst wird.

Tri-*p*-anisylcarbinol und Anilin.

Triphenylchlormethan giebt mit einer ätherischen Anilinlösung bekanntlich Triphenylmethylanilid und salzsaures Anilin. Das weiter unten beschriebene Trianisylchlormethan liefert mit ätherischer Anilinlösung ebenfalls salzsaures Anilin; wir waren aber nicht im Stande, das Anilid in krystallisirter Form zu erhalten. Beim Erhitzen des Trianisylcarbinols mit Anilin und Eisessig wird offenbar auch, ebenso wie bei Anwendung des Triphenylcarbinols, zunächst das Anilid gebildet. Die Reaction geht in diesem Falle aber weiter unter Bildung eines blauen Farbstoffes. Der Vorgang, der hier stattfindet, entspricht offenbar der Bildung des phenylirten Rosanilins beim Erhitzen des Letzteren mit Anilin und Benzoësäure. In der That erwies sich die Benzoësäure auch in dem vorliegenden Fall als besonders geeignet. Erhitzt man das Trianisylcarbinol mit Anilin und Benzoësäure, so färbt sich die Flüssigkeit nach ganz kurzer Zeit intensiv blau und enthält einen Farbstoff, der wahrscheinlich Triphenylrosanilin ist.

Wir stellen uns den dabei stattfindenden Vorgang folgendermassen vor:

Zuerst bildet sich das Anilid, da die einzige active Gruppe im Trianisylcarbinol das Hydroxyl ist. Dieses Anilid lagert sich darauf unter Holzgeistabspaltung in ein phenylirtes Chinonimid um. Zu untersuchen bleibt noch, ob der Vorgang noch weiter sich fortsetzt, und ob schliesslich Triphenylrosanilin entsteht. Höchst bemerkenswerth ist übrigens die Leichtigkeit, mit der der blaue Farbstoff entsteht, indem schon $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen im Wasserbade genügt. Bekanntlich erfolgt die Phenylirung des Rosanilins viel schwieriger, und selbst das Aurin, von welchem man denken sollte, dass es viel leichter als die Methoxylverbindung in ein Chinonimid übergehen würde, braucht unter denselben Umständen, unter denen das Trianisylcarbinol in einer halben Stunde den Farbstoff liefert, ein sechsständiges Erhitzen. Diese Reactionen sollen noch eingehender studirt werden.

Anhang:

Salze des Tri-*p*-anisylcarbinols.

Wir haben in der ersten Mittheilung eine eingehendere Untersuchung der Salze des Trianisylcarbinols, namentlich mit Rücksicht auf die Färbung derselben, in Aussicht gestellt. Die grosse Ausdehnung, welche die Arbeit in ihrem weiteren Verlauf angenommen hat, erlaubte uns indessen nur, das Chlorid zu studiren.

Tri-*p*-anisylchlormethan.

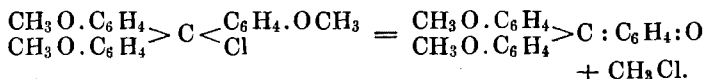
Leitet man in eine ätherische Lösung des Carbinols trockenen Chlorwasserstoff, so scheidet sich ein rothes Pulver ab, welches beim weiteren Einleiten sich mit orange Farbe löst. Setzt man jetzt das gleiche Volumen Aether hinzu, so scheidet sich das rothe Salz wieder aus. Letzteres enthält also offenbar weniger Salzsäure als das in Aether lösliche.

Das rothe Pulver wurde abgesaugt und im Vacuum über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen, wozu einige Wochen nothwendig sind. Das nur noch hellroth gefärbte Pulver wird dann unter Ausschluss von Feuchtigkeit mit trockenem Aether gewaschen, wobei es beinahe weiss wird. Zur vollständigen Reinigung wurde es schliesslich in wenig Chloroform gelöst und mit trockenem Aether gefällt. Das so erhaltene Chlorid ist ein reinweisses, aus langen, rechteckigen Prismen bestehendes Pulver, welches an feuchter Luft schnell roth wird.

0.2480 g Sbst.: 0.6477 g CO₂, 0.1280 g H₂O. — 0.2066 g Sbst.: 5.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge.

C₂₂H₂₁O₃Cl. Ber. C 71.64, H 5.70, Cl 9.63.
Gef. » 71.23, » 5.73, » 9.36.

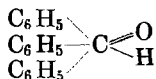
Die Substanz schmilzt bei 154—156° unter starker Gasentwicklung zu einer rothen Flüssigkeit. Vermuthlich bildet sich hierbei Dimethylaurin unter Abspaltung von Chlormethyl.



Theoretisches.

In den drei vorhergehenden Kapiteln sind wir von der Annahme ausgegangen, dass das Triphenylcarbinol als Hydroxylverbindung reagirt. Es bleibt nun noch übrig, zu untersuchen, ob die eigenthümlichen Eigenschaften desselben nicht auch einer tautomeren Umlagerung oder einer sonstigen Zwischenreaction zugeschrieben werden können.

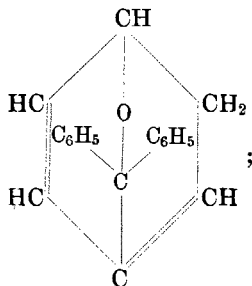
Zunächst wäre es, unter der allerdings gewagten Annahme eines schwererthigen Kohlenstoffs, denkbar, dass das Carbinol als Aldehyd von folgender Form:



reagiren könnte. Obgleich diese Interpretation gestattet, das Verhalten desselben in vielen Fällen zu erklären, so steht sie doch nicht mit der Thatsache in Einklang, dass Permanganat in der Kälte auf die alkoholische Lösung nicht einwirkt.

Ferner haben Kehrman und Wentzel l. c. den Versuch gemacht, die Bildung gefärbter Salze aus dem Triphenylcarbinol auf die Entstehung einer chinoiden Gruppe zurückzuführen. Wir haben schon in der ersten Abhandlung hiergegen geltend gemacht, dass das Tri-*p*-anisylcarbinol bei der Salzbildung keinen Methylalkohol abspaltet, was bei der Entstehung einer chinoiden Gruppe doch der Fall sein müsste, und können jetzt noch hinzufügen, dass das ganz gleichartige Verhalten der *p*-, *o*- und *m*-Anisylcarbinole die Bildung einer chinoiden Gruppe vollständig ausschliesst.

Immerhin konnte man aber dennoch auf den Gedanken kommen, dass wenigstens vorübergehend ein Benzolring in Mitleidenschaft gezogen würde, welcher nach beendigter Reaction wieder regeneriert würde, wie es z. B. Bamberger bei seinen Chinolen annimmt, und wie es folgende Formel des Triphenylcarbinols zeigt:



indessen lehrt das im zweiten Kapitel aufgestellte Potenzengesetz, dass eine solche Annahme nicht gültig sein kann. Es geht dies aus folgenden Betrachtungen hervor.

Das Wesentliche der Kehrman'schen und aller ähnlichen Theorien ist die Annahme, dass einer von den drei Benzolringen eine besondere Rolle spielt, während die beiden anderen mit dem Verlaufe der Reaction direct nichts zu thun haben. Ein derartiges Verhalten findet sich bei den aliphatischen Carbinolen. Wenn z. B. Trimethylcarbinol bei der Einwirkung von Jodwasserstoff Wasser verliert und in Isobutylen übergeht, welches dann Jodwasserstoff aufnimmt, so ist das gebildete tertiäre Jodid nicht durch den Ersatz des Hydroxyls durch Jod entstanden, und es hat die eine Methylgruppe dabei eine andere Rolle gespielt als die beiden anderen. Würde man daher die drei Methylgruppen eine nach der anderen durch eine Alkylgruppe ersetzen, welche diese Reaction leichter zeigt, so könnte die Leichtigkeit des Vorganges nicht in demselben Maasse fortschreiten, wie der Ersatz des Methyls durch das andere Alkyl. Kehrman nimmt nun an, dass in dem einen Phenyl des Triphenylcarbinols etwas ähnliches vorgeht, wie in dem einen Methyl des Trimethylcarbinols.

Folglich müssten die beiden anderen Phenylgruppen eine andere Rolle spielen als die erste. Dass dies nun nicht der Fall ist, haben wir in dem zweiten Kapitel eingehend bewiesen. Das Potenzengesetz kann nur dann gültig sein, wenn alle drei Phenyle gleichförmig wirksam sind.

Das Obige ist im Wesentlichen als eine Vorarbeit für die Untersuchung der Natur der Salze des Rosanilins aufzufassen. Bei diesen gilt es, dasselbe Problem zu lösen, welches wir uns bei den methoxylierten Derivaten des Triphenylcarbinols gestellt haben. Es handelt sich um die Frage, ob von den drei amidirten Phenylgruppen der Farbbase eine bei der Farbbildung bevorzugt ist, wie die Theorie der chinoiden Gruppen verlangt, oder ob alle drei in gleicher Weise functioniren. Die experimentelle Behandlung bietet keine Schwierigkeit, da die drei Substanzen, Mono-, Di- und Tri-*p*-Aminocarbinol bekannt sind. Es handelt sich nur um die Messung der Stärke der Basicität. Bei diesen stark basischen Körpern wird die von uns benutzte Methode des hydrolytischen Zerfalls der Salze nicht anwendbar sein, und es fragt sich, ob die Leitfähigkeit, welche den Zerfall in Ionen angeht, in einem einfachen Zusammenhang mit dem hydrolytischen Zerfall steht. Findet dies statt, so ist die Entscheidung der Frage sehr leicht. Anderenfalls müsste man sich nach neuen Methoden umsehen.

Um übrigens möglichen Missverständnissen vorzubeugen, wollen wir bemerken, dass wir, wenigstens bis jetzt, keinen Grund haben, die Existenz von wirklichen Chinonimidkörpern in der Rosanilingrouppe abzuleugnen, welche dem Aurin entsprechend zusammengesetzt sind. So mag z. B. die rothe Farbbase von Homolka das dem Letzteren entsprechende Chinonimid sein.

Das von uns behandelte Problem der Gleichwerthigkeit der drei Phenylgruppen im Triphenylcarbinol hat, wie wir schliesslich hinzufügen wollen, eine gewisse Aehnlichkeit mit der von Werner vor Kurzem in Liebig's Annalen behandelten Frage, ob die vier im Tetramethylammoniumhydroxyd enthaltenen Methylgruppen bei der Salzbildung gleichwerthig sind, wie man bisher angenommen hat, oder nicht. Es würde uns freuen, wenn Hr. Werner für seine schon von so schönem Erfolge gekrönten Bemühungen um die Reform unserer chemischen Vorstellungen einigen Nutzen aus unseren Arbeiten ziehen könnte.