

552. Franz Sachs und Herm. Loevy: Berichtigung über Tribenzylcarbinol.

(Eingegangen am 15. August 1903.)

Wir haben in unserer letzten Mittheilung¹⁾ einen Körper vom Schmp. 55° als Tribenzylcarbinol beschrieben, welcher sich bei genauerer Untersuchung als verunreinigtes Dibenzyl erwiesen hat:

0.1536 g Sbst.: 0.5202 g CO₂, 0.1055 g H₂O.

C₁₄H₁₄. Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.37, » 7.68.

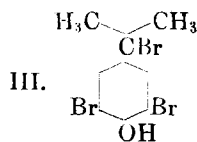
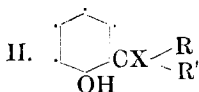
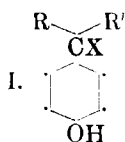
Mol.-Gewicht Ber. 182. Gef. 193 (Lösungsmittel Benzol).

Auch der Schmelzpunkt des Dinitroderivates 177° stimmt mit dem in der Literatur angegebenen überein. Das wirkliche Tribenzylcarbinol haben wir durch Einwirkung von Benzylbrommagnesium auf Phenylessigester erhalten; es schmilzt bei 114° nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Hr. Dr. Weigert, der dasselbe Product einerseits durch Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf Benzylmagnesiumchlorid, andererseits aus letzterem Körper und Dibenzylketon erhalten hat, hat das Tribenzylcarbinol bereits genauer untersucht und wird demnächst darüber berichten. Wir bitten also einstweilen die Angaben über Tribenzylcarbinol (diese Berichte 36, 1589 [1903]) streichen zu wollen, desgleichen die dort befindlichen über Tritolylicarbinol, das scheinbar auch nicht rein gewesen ist.

553. K. Auwers und O. Schröter: Zur Kenntniss des *p*-Oxytriphenylcarbinols und seiner Derivate.

(Eingegangen am 14. August 1903.)

Für die Zwecke einer Untersuchung über die chemische Natur der Condensationsproducte von Pseudophenolen mit Dimethylanilin und analogen tertiären Basen war es wünschenswerth, die Einwirkung derartiger Basen auf Pseudophenole mit einem tertiären Halogenatom, also auf Verbindungen des allgemeinen Typus I oder II kennen zu lernen:



¹⁾ Diese Berichte 36, 1589 [1903].

triphenylcarbinol zu verwandeln und dieses dann zu bromiren. Nach Analogien konnte bei dieser Arbeitsweise je nach der Aufarbeitung des Reactionsproductes entweder das genannte Carbinol oder statt seiner gleich das Tribromid entstehen.

Für die Versuche diente ein bei 139° schmelzendes Präparat von *p*-Oxytriphenylcarbinol, das nach Vorschrift durch Umkrystallisiren aus heisser, 50-procentiger Essigsäure gereinigt worden war. 2 g = 1 Mol.-Gew. dieser Substanz wurden in kaltem Eisessig gelöst, dazu 2.3 g = 2 Mol.-Gew. Brom, mit dem vierfachen Volumen Eisessig verdünnt, gefügt, dann die Lösung so lange auf etwa 40° erwärmt, bis die Farbe des Broms vollständig verschwunden war und schliesslich der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schieden sich rothgelbe Krystalle ab, die nach dem Abpressen auf Thon unscharf bei 228°, nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Benzol aber constant und scharf bei 232° schmolzen.

Bei einem anderen Versuche wurde das Carbinol nicht in Eisessig gelöst, sondern nur damit angerieben; bei einem dritten die Bromirung in der Siedehitze ausgeführt. In allen Fällen wurde das gleiche Product erhalten; die Ausbeuten waren am besten, wenn in der Hitze gearbeitet wurde.

Farbe und Krystallform des Körpers — vierseitige Tafeln und Blättchen — entsprechen den Angaben von Bistrzycki und Herbst; den Schmelzpunkt des Präparates fanden sie etwas niedriger, nämlich bei 225° unter vorhergehendem Erweichen.

Wenn auch an der Identität der auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Substanzen trotz der Schmelzpunktsdifferenz nicht zu zweifeln war, so erweckten Eigenschaften und Bildungsweise der Verbindung um so mehr Zweifel an ihrer angenommenen Constitution. Namentlich die intensiv gelbrothe Farbe der Krystalle, die auch bei häufigem Umkrystallisiren erhalten blieb, sowie die Unlöslichkeit des Körpers in wässrigem Alkali mussten in dieser Beziehung auffallen. Auch war es unwahrscheinlich, dass das Carbinolhydroxyl unter den angegebenen Bedingungen der Einwirkung des nascirenden Bromwasserstoffs Stand gehalten haben sollte, da in analogen Fällen fast regelmässig ein Austausch gegen Halogen stattfindet, und dieser Ersatz im Triphenylcarbinol erfahrungsgemäss besonders leicht erfolgt.

Die nähere Untersuchung hat denn auch ergeben, dass der Körper ein Molekül Wasser weniger enthält, d. h. dass das angebliche Carbinol in Wirklichkeit zu der von Zincke¹⁾ entdeckten Klasse der Methylenchinone gehört und das Diphenyl *o. o.*-Dibrom-methylenchinon darstellt.

¹⁾ Vergl. besonders Ann. d. Chem. 320, 145 ff. [1902].

Bewiesen wird dies in erster Linie durch die folgenden Analysen:

0.1810 g Sbst.: 0.3631 g CO₂, 0.0494 g H₂O. — 0.1889 g Sbst.: 0.3785 g CO₂, 0.0506 g H₂O. — 0.1569 g Sbst.: 0.1401 g AgBr. — 0.1203 g Sbst.: 0.1085 g AgBr. — 0.1864 g Sbst.: 0.1698 g AgBr.

C₁₉H₁₄O₂Br₂ (Carbinol). Ber. C 52.53, H 3.23, Br 36.86.

C₁₉H₁₂OBr₂ (Chinon). » » 54.80, » 2.89, » 38.46.

Gef. » 54.70, 54.63, » 2.98, 2.98, » 37.99, 38.39, 38.77.

Uebrigens stimmen auch die von Bistrzycki und Herbst erhaltenen analytischen Zahlen (C 54.41, H 3.62, Br 38.35) mit Ausnahme des Werthes für Wasserstoff, genügend auf das Chinon, und nicht auf das Carbinol; ein Versehen bei der Berechnung der theoretischen Zahlen hat jedoch die Autoren verhindert, die wahre Natur des Körpers zu erkennen.

Dass der Schmelzpunkt der reinen Substanz etwas höher liegt, als Bistrzycki und Herbst fanden, wurde bereits angegeben. Auch die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers entsprechen nach unseren Beobachtungen nicht ganz ihren Angaben, denn er ist in Alkohol, Eisessig und Aceton nicht erst beim Kochen löslich, sondern wird bereits in der Kälte von den ersten beiden Mitteln ziemlich leicht, von dem letzten sogar reichlich aufgenommen. An sich ist der Körper seiner chemischen Natur entsprechend in Alkalien unlöslich; digerirt man ihn aber längere Zeit mit verdünnter Natronlauge, oder lässt man die Lauge auf die möglichst fein vertheilte Substanz einwirken, so tritt allmählich Lösung ein; jedoch wird aus der farblosen Flüssigkeit durch Säuren nicht das Chinon wieder ausgefällt, sondern das aus ihm durch Wasseranlagerung entstandene Dibrom-*p*-oxytriphenylcarbinol. (Vergl. unten.)

Nach den Untersuchungen von Zincke (a. a. O.) besitzen die Methylenchinone einen sehr verschiedenen Grad von Beständigkeit. Während die einfacheren Vertreter dieser Körpergruppe ausserordentlich leicht durch Anlagerung von Säuren, Basen oder indifferenten Stoffen in Benzolderivate übergehen, und aus diesem Grunde bis jetzt entweder garnicht oder nur unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaassregeln dargestellt werden konnten, sind die complicirteren Methylenchinone wesentlich beständiger, dafür aber auch weniger reactionsfähig.

Das Didiphenylbrommethylenchinon gehört zu der zweiten Gruppe, denn es lässt sich beliebig lange aufbewahren, bleibt unverändert, wenn es in fein vertheiltem Zustand einen Tag lang mit Wasser geschüttelt wird, und kann auch aus heissem Methyl- oder Aethyl-Alkohol umkrystallisirt werden. Andererseits ist es jedoch zu den für die Methylenchinone charakteristischen Additionsreactionen befähigt. So lagert es nicht nur bei der Behandlung mit Alkalien Wasser an, sondern geht gleichfalls in das zugehörige Oxycarbinol über, wenn

man seine essigsäure oder acetonische Lösung mit etwas Wasser versetzt und dann eindunsten lässt. Auch bei der freiwilligen Verdunstung einer Lösung in Eisessig an der Luft geht diese Umwandlung vor sich; die verhältnissmässig geringe Wassermenge, die hierbei aus der Luft angezogen wird, genügt also hierfür. Das Fortschreiten der Reaction kann man an dem allmählichen Verblässen der anfangs tief gelben Farbe der Flüssigkeiten erkennen; besonders deutlich tritt die Erscheinung ein, wenn man eine concentrirte Lösung des Körpers in Aceton mit etwas Wasser kurze Zeit erhitzt.

Auch durch Methyl- oder Aethyl-Alkohol wird das Chinon bei längerer Einwirkung verändert. Verschiedene Lösungen, die theils bei Zimmertemperatur mehrere Tage gestanden hatten, oder 1–2 Tage im Rohr auf 100° erhitzt worden waren, lieferten übereinstimmend beim Verdünnen mit Wasser oder beim Eindunsten gelblich bis röthlich gefärbte, halbfeste Producte, die beim Verreiben mit Natronlauge zu einer farblosen Salzmasse erstarrten. In Gegenwart überschüssiger Natronlauge lösten sich diese Salze erst nach starker Verdünnung in Wasser auf; Kohlensäure fällte aus diesen Lösungen gelbliche, gleichfalls amorphe Substanzen, die unscharf bereits unter 100° schmolzen. Die Alkalilöslichkeit der Reactionsproducte beweist, dass eine Anlagerung an das Methylenchinon stattgefunden hat, wahrscheinlich von je einem Molekül der betreffenden Alkohole, doch waren die vermuthlich entstandenen Aether offenbar noch nicht rein. Da die Körper für unsere Zwecke kein Interesse boten, wurde auf ihre nähere Untersuchung und Reindarstellung verzichtet.

In Anilin löst sich das Chinon mit dunkelorange-rother Farbe auf, die bei längerem Stehen in Roth, beim Kochen in Blauviolett übergeht. Ob sich hierbei Anilin anlagert, oder Substitutionsvorgänge stattfinden, haben wir nicht untersucht, da bei diesen Reactionen stets complicirte Gemische schwer zu reinigender Substanzen entstanden.

Glatt verläuft dagegen die Umsetzung mit Bromwasserstoff, der von dem Chinon in normaler Weise angelagert wird. (Vergl. unten.)

Dibrom-*p*-acetoxytriphenylcarbinol,
 $(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_2Br_2.O.C_2H_5O.$

Entsprechend dem Verhalten anderer Methylenchinone, war zu erwarten, dass auch das vorliegende Chinon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Molekül dieser Verbindung anlagern und so das Diacetat des Dibrom-*p*-oxytriphenylcarbinols liefern würde. Doch war es fraglich, ob diese Substanz beständig sein würde, da nach den Versuchen von Bistrzycki und Herbst das nicht bromirte *p*-Oxytriphenylcarbinol nur ein Monoacetat bildet, in welchem sich die Aetylgruppe

am Phenolsauerstoff befindet, und auch bei der Acetylierung des einfachen Triphenylcarbinols Anomalien beobachtet worden sind.

Die Acetylierung des Körpers vom Schmp. 232° ist bereits von Bistrzycki und Herbst untersucht worden. Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhielten sie eine bei 171° schmelzende Substanz, der sie auf Grund von zwei Verbrennungen — der Bromgehalt scheint nicht bestimmt worden zu sein — die Formel $\{(C_6H_5)_2(C_2H_3O.O.C_6H_2Br_2)C\}_2O$ ertheilen. Danach soll also der Körper das Diacetat eines Aethers sein, der aus dem angeblichen Dibrom-*p*-oxytriphenylcarbinol durch Wasseraustritt entstanden wäre.

Bei der Wiederholung dieses Versuches gewannen wir ein Product, das aus Eisessig in schwach gelblichen, glänzenden Blättchen krystallisirte, bei 171 — 172° schmolz und auch im allgemeinen die von den genannten Autoren angegebenen Löslichkeitsverhältnisse besass; nur war es in Aether nicht fast unlöslich, sondern ziemlich leicht löslich.

Die Verbindung erwies sich bei der Analyse als ein Monoacetat des Dibrom-oxy-triphenylcarbinols, wie folgende Zusammenstellung der für die verschiedenen in Betracht kommenden Möglichkeiten berechneten und der von uns gefundenen Zahlen erkennen lässt.

0.2056 g Sbst.: 0.4042 g CO_2 , 0.0614 g H_2O . — 0.2288 g Sbst.: 0.1804 g AgBr. — 0.1525 g Sbst.: 0.1209 g AgBr. — 0.1322 g Sbst.: 0.1042 g AgBr. — 0.1841 g Sbst.: 0.1441 g AgBr

$C_{42}H_{30}O_5Br_4$ (Diacetat des Aethers). Ber. C 53.96, H 3.20, Br 34.26.

$C_{23}H_{18}O_4Br_2$ (Diacetat des Carbinols). » » 53.28, » 3.48, » 30.89.

$C_{21}H_{16}O_3Br_2$ (Monoacetat des Carbinols). » » 52.94, » 3.36, » 33.61.

Gef. C 53.60, H 3.34, Br 33.55, 33.73, 33.54, 33.32.

Da die Unterschiede in der procentischen Zusammensetzung der einzelnen Körper nicht sehr gross sind, und der Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch gefunden worden war, wurde überdies der Sicherheit halber das Molekulargewicht der fraglichen Substanz festgestellt, da diese Bestimmung im vorliegenden Fall entscheidender ist als die Verbrennung

0.1894 g Sbst. in 10 g Benzol gaben eine Depression von 0.191° .

$C_{42}H_{30}O_5Br_4$. Mol.-Gew. 934. $C_{23}H_{18}O_4Br_2$. Mol.-Gew. 528.

$C_{21}H_{16}O_3Br_2$. Ber. Mol.-Gew. 486. Gef. Mol.-Gew. 476.

Da der Körper in wässrigem Alkali unlöslich ist, haftet die Acetylgruppe am Phenolsauerstoff; dem Acetat kommt also die in der Ueberschrift angegebene Formel zu. Dementsprechend lässt er sich durch Erwärmen mit alkoholischen Laugen leicht in das weiter unten beschriebene Dibromoxytriphenylcarbinol überführen.

Wie bemerkt, entsteht bei der Reaction zwischen dem Methylenchinon und Essigsäureanhydrid wahrscheinlich zunächst ein unbestän-

diges Diacetat, das beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser oder auch schon durch die Einwirkung der feuchten Luft die eine, nur locker gebundene Acetylgruppe abspaltet. Versuche, dieses primäre Product durch Eindunsten des Reaktionsgemisches im Vacuum über Aetzkalk zu fassen, waren erfolglos, denn die hinterbliebenen sternförmig gruppirt, schwach gelblichen Nadelchen schmolzen nach dem Waschen mit Ligroïn für sich sowohl, wie mit einem Vergleichspräparat gemischt bei 169—170°, waren also fast reines Monoacetat.

Dibrom-*p*-oxy-triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_4Br_2.OH$.

Diese bereits mehrfach erwähnte Verbindung gewinnt man durch Anlagerung von Wasser an das Methylenchinon vom Schmp. 232°. Lässt man Lösungen des Chinons in wässrigem Aceton oder mässig concentrirter Essigsäure in flachen Schalen an der Luft freiwillig eindunsten, so scheidet sich das Carbinol in gelblichen, blättrigen Krystallen aus, die in der Regel bei 134° schmelzen und nach einmaligem Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Aceton völlig rein sind. Ganz farblos erhält man die Substanz, wenn man sie in verdünnter, kalter Natronlauge löst, durch Kohlensäure wieder ausfällt und auf Thon im Exsiccator trocknet.

Aus einem heissen Gemisch von Ligroïn und wenig Benzol scheidet sich der Körper in glänzenden, derben Prismen und Tafeln aus, die constant bei 138° schmelzen. Von fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wird er schon in der Kälte leicht aufgenommen, schwer dagegen von Ligroïn, noch schwerer von Petroläther. In verdünnten wässrigen Alkalien löst sich die Substanz leicht auf; fügt man aber starke Lauge hinzu, so scheiden sich die Alkalisalze des Phenols in perlmutterglänzenden Krystallen aus, die erst durch Zusatz grosser Mengen von Wasser wieder in Lösung gebracht werden können.

0.1368 g Sbst.: 0.2634 g CO₂, 0.0421 g H₂O. — 0.1333 g Sbst.: 0.1151 g AgBr. — 0.0991 g Sbst.: 0.0856 g AgBr. — 0.1654 g Sbst.: 0.1424 g AgBr.

$C_{19}H_{14}O_2Br_2$. Ber. C 52.53, H 3.23, Br 36.86.

Gef. » 52.50, » 3.42, » 36.74, 36.76, 36.63.

Dass das Carbinol farblos, das zugehörige Chinon dagegen intensiv rothgelb gefärbt ist, stimmt gut mit der bekannten Theorie über den Farbstoffcharakter bestimmter Triphenylmethanderivate überein. Säuert man eine verdünnte, alkalische Lösung des Carbinols mit einer beliebigen Säure an, so scheidet es sich wieder farblos ab; fügt man aber zu einer nicht zu schwachen Lösung des Körpers in Eisessig, Aether oder einem Alkohol einen Tropfen concentrirter Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv gelb. Noch stärker — orange gelb —

ist die Färbung auf Zusatz concentrirter Schwefelsäure. Ob diese Erscheinung in das Gebiet der Halochromie¹⁾ gehört, oder ob die Farbe von dem Auftreten eines gefärbten Ions²⁾, $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{OH}]$, herrührt, mag dahingestellt bleiben; jedenfalls entspricht die Reaction den beim Triphenylcarbinol in neuerer Zeit gemachten Beobachtungen.

Man könnte übrigens im vorliegenden Falle auch an eine partielle Rückbildung des Methylenchinons denken. Löst man nämlich das Carbinol in möglichst wenig siedendem Eisessig, so färbt sich die Flüssigkeit gleichfalls röthlichgelb, und beim Erkalten scheiden sich gelbrothe Prismen und Tafeln von reinem Methylenchinon — Schmp. 231° ohne Umkrystallisiren — aus. Das Carbinol neigt also dazu, sich unter Wasserabspaltung in das Chinon zurückzuverwandeln. Kalter Eisessig lässt dagegen das Carbinol unverändert.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das bereits beschriebene Monoacetat des Dibrom-*p*-oxytriphenylcarbinols. Das Präparat schmolz wie das aus dem Chinon gewonnene bei 171–172°, und den gleichen Schmelzpunkt besass auch ein Gemisch beider Proben.

Dibrom-*p* oxytriphenylmethylbromid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br} \cdot \text{OH}$.

Das gewünschte Tribromid von der oben stehenden Formel kann direct aus dem *p*-Oxytriphenylcarbinol durch Bromirung gewonnen werden. Man löst das nach der Vorschrift von Bistrzycki und Herbst dargestellte Oxytriphenylcarbinol in der eben genügenden Menge siedenden Eisessigs, fügt, wie bei der Darstellung des Dibrommethylenchinons, zwei Molekulargewichte Brom hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade, bis alles Brom verschwunden ist. Lässt man jetzt die Flüssigkeit an der Luft verdunsten, so erhält man das Methylenchinon, da das primär entstandene Tribromid durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt wird. Lässt man aber das Reactionsgemisch im lose verstopften Kolben erkalten, so scheidet sich das Tribromid in breiten, flachen, stark glänzenden, farblosen Nadeln aus.

Dasselbe Product entsteht, wenn man das Methylenchinon vom Schmp. 232° in heissem Eisessig löst, dann unter Erwärmen auf dem Wasserbade Bromwasserstoff einleitet, bis die Flüssigkeit stark raucht, und schliesslich gleichfalls unter Luftabschluss erkalten lässt. Da man das Chinon vielfach als Nebenproduct erhält und leicht reinigen kann, ist diese zweite Methode zur Darstellung des Tribromids besonders zu empfehlen.

¹⁾ v. Baeyer und Villiger, diese Berichte 35, 1189 [1902].

²⁾ Gomberg, diese Berichte 35, 2402 [1902].

Der Körper ist in feuchtem Zustande sehr zersetzlich. So lange er sich in der bromwasserstoffhaltigen Mutterlauge befindet, und das Entweichen von Bromwasserstoff sowie die Anziehung von Feuchtigkeit verhindert wird, lässt er sich allerdings aufbewahren. Filtrirt man ihn dagegen ab, so beginnt er bereits auf dem Filter, sich gelblich bis röthlich zu färben, indem er unter Abspaltung von Bromwasserstoff in das Diphenyldibrommethylenchinon vom Schmp. 232° übergeht. Am reinsten erhält man die Substanz, wenn man sie mit der anhaftenden Lauge in dünner Schicht auf Thon ausbreitet oder nach einmaligem, vorsichtigem Abpressen zwischen Fliesspapier im Exsiccator trocknet. Häufiges Zerdrücken zwischen Papier und stärkeres Reiben sind zu vermeiden, da der Körper hierbei rasch eine dunkelgelbe Farbe annimmt, die Zersetzung also durch Zerkleinerung der ursprünglichen derben Krystalle anscheinend befördert wird. Auch der Versuch, die anhaftende Mutterlauge durch Waschen mit wasserfreiem Eisessig zu entfernen, wirkt schädlich, denn ein so behandeltes und dann getrocknetes Präparat hatte, wie die Analyse zeigte, bereits über 1 pCt. Brom verloren. Dagegen lässt sich der Körper in kleineren Mengen aus Eisessig, der mit Bromwasserstoff gesättigt ist, umkrystallisiren; doch ist auch dies nicht zu empfehlen, da das bei der Bromirung direct gewonnene Product bereits vollkommen rein ist, und eine geringe Abspaltung von Bromwasserstoff auch bei vorsichtigem Umkrystallisiren leicht eintritt. Zu der vierten der unten angegebenen Analysen diente ein derartig umkrystallisirtes Präparat, für die anderen kamen lediglich getrocknete Substanzproben zur Verwendung.

0.1670 g Sbst.: 0.2821 g CO_2 , 0.0476 g H_2O . — 0.1821 g Sbst.: 0.3066 g CO_2 , 0.0488 g H_2O . — 0.2539 g Sbst.: 0.2872 g AgBr. — 0.1638 g Sbst.: 0.1838 g AgBr.

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{OBr}_3$. Ber. C 45.86, H 2.62, Br 48.28.

Gef. » 46.07, 45.92, » 3.17, 2.98, » 48.14, 47.75.

Der Schmelzpunkt des Tribromids liegt bei frisch dargestellten Präparaten zwischen 130° und 140° , ist aber nie scharf, da es sich schon vor dem Schmelzen tief rothgelb färbt, also Bromwasserstoff abspaltet. Meist fanden wir den Schmelzpunkt bei $136-140^{\circ}$ oder $138-143^{\circ}$; besonders reine, rasch erhitzte Präparate schmolzen jedoch bereits bei etwa $130-133^{\circ}$. Je länger die Proben aufbewahrt worden sind, um so unschärfer und gleichzeitig höher wird der Schmelzpunkt, bis er bei 232° constant wird, d. h. das Bromid vollständig in das Chinon übergegangen ist. Diese Umwandlung tritt rasch an feuchter Luft ein, langsamer bei verschlossen aufbewahrten, reinen Präparaten. Erwärmen befördert die Zersetzung, doch war 1 g trockne Substanz selbst nach achttägigem Erhitzen auf 100° noch nicht völlig in das Chinon übergegangen; in trockenem Zustand ist das Bromid also leidlich beständig.

Als Pseudophenol ist das Tribromid als solches in wässrigen Alkalien unlöslich. 1 g wurde mehrere Tage mit 40 ccm einer 2-procentigen Natronlauge stehen gelassen. Der grösste Theil war in ein gelbrothes Pulver verwandelt worden, das nach dem Waschen und Trocknen bei 232° schmolz, also reines Methylenchinon war. Aus dem Filtrat fällt Kohlensäure einen hellgelben Niederschlag, wahrscheinlich Dibromcarbinol; doch ist dies nicht festgestellt worden.

Verhältnissmässig sehr rasch erfolgt die Umwandlung des Tribromids in das Chinon, wenn man es mit Wasser auf der Maschine kräftig schüttelt. 1 g Bromid war bereits nach einem halben Tag gänzlich in das Chinon übergeführt.

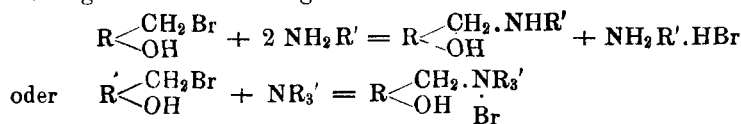
Noch rascher erfolgt die Abspaltung von Bromwasserstoff, wenn Wasser auf eine Lösung des Bromids einwirkt. Löst man z. B. das Bromid in Aceton, von dem es schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen wird, und fügt einen Tropfen Wasser hinzu, so färbt sich die anfangs hellgelbe Lösung sofort dunkelgelb, und bei genügender Concentration scheidet sich reines Chinon in hübschen Krystallen aus. Stellt man den Versuch in grösserer Verdünnung an, so hängt es von dem Mengenverhältnisse ab, ob beim Verdunsten der Lösung Chinon oder Dibromcarbinol oder ein Gemisch von beiden hinterbleibt.

In wasserfreiem Aether löst sich das Bromid leicht; die schwach gelbliche Lösung färbt sich beim Verdunsten an der Luft in Folge von Wasserentziehung dunkel und trocknet meist zu einem orange-gelben Harz ein. Von gewöhnlichem Aether wird dagegen das Pseudophenol im ersten Augenblick mit intensiv gelber Farbe aufgenommen, doch schon nach wenigen Secunden fällt das Chinon vom Schmelzpunkt 232° aus.

Aehnliche Erscheinungen treten auf, wenn man die gelbliche benzolische Lösung des Bromids mit Wasser durchschüttelt.

Kaltes Ligroïn nimmt das Bromid nur spurenweise auf; auch in heissem Ligroïn ist der Körper schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten in gut ausgebildeten, farblosen Krystallen wieder ab. Präparate von Bromid, die sich bereits gelb gefärbt haben, können durch Uebergiessen und Waschen mit Ligroïn vollkommener entfärbt werden, doch beginnt die Färbung nach dem Verdunsten des Ligroïns sofort von neuem.

Während in der Regel Pseudophenole in essigsaurer Lösung mit Natriumacetat die entsprechenden Acetylverbindungen liefern und sich mit organischen Basen augenblicklich nach dem Schema:



umsetzen, entsteht aus dem Tribromid unter der Einwirkung derartiger Agentien lediglich wieder das bekannte Methylenchinon. Fügt man z. B. zu der heissen, essigsäuren Lösung des Bromids Natriumacetat in äquivalenter oder überschüssiger Menge hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit sofort intensiv roth und scheidet beim Erkalten gut kristallisirtes Methylenchinon ab. Aehnlich verläuft der Versuch in der Kälte, nur dass beim freiwilligen Verdunsten der Reactionsflüssigkeit das zunächst gebildete Chinon durch Anziehung von Wasser in das Dibromcarbinol vom Schmp. 134⁰ übergeht.

Auch Anilin spaltet, in der Hitze wie in der Kälte, sofort aus dem Tribromid Bromwasserstoff ab. Wird der Versuch in concentrirter, heisser, benzolischer Lösung angestellt, so scheidet sich aus der beim Eintropfen von Anilin blutroth werdenden Flüssigkeit ein Gemisch von bromwasserstoffsäurem Anilin und Chinon aus, die durch Verreiben mit Wasser getrennt werden. Bei grösserer Verdünnung bleibt das Chinon gelöst und wird bei freiwilligem Verdunsten der vom Anilinsalz abfiltrirten Flüssigkeit in reinem Zustande gewonnen. Mehrere der oben für das Chinon mitgetheilten Analysen sind mit so gewonnenen Präparaten ausgeführt worden.

Bei der Einwirkung von Dimethylanilin auf das Tribromid entsteht gleichfalls nur das Methylenchinon, neben bromwasserstoffsäurem Dimethylanilin. Ein Condensationsproduct aus beiden Stoffen, dessen Darstellung den ursprünglichen Zweck der Untersuchung bildete, konnte trotz mehrfacher Abänderungen der Versuchsbedingungen nicht erhalten werden. Der äussere Verlauf der Reaction — blutrothe Färbung beim Zusatz der Base, sofortige Ausscheidung des Chinons u. s. w. — ist ganz ähnlich wie bei der Umsetzung mit Anilin¹⁾.

Die Zersetzlichkeit des Tribromids macht sich auch geltend, wenn man versucht, es, wie andere Pseudophenole¹⁾, in seine Acetylverbindung, $(C_6H_5)_2CBr \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5O$, überzuführen. Als 3 g Substanz mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stdn. gekocht worden waren, schied sich beim Erkalten nichts aus; beim Eingiessen in Wasser wurde ein Product erhalten, aus dem sich das Acetat, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5O$ (Schmp. 171—172⁰), und das Methylenchinon (Schmp. 232⁰) isoliren liessen. Das Bromid hatte also auch in diesem Falle zunächst glatt Bromwasserstoff abgespalten, und das entstandene Chinon war dann in der früher besprochenen Weise weiter umgewandelt worden.

¹⁾ Bei Versuchen, andere Pseudophenole mit tertiärem Bromatom darzustellen und mit Dimethylanilin zu condensiren, wurden bisher auch keine Erfolge erzielt, da allgemein bei diesen Körpern grössere Neigung zu bestehen scheint, in Methylenchinone überzugehen

Löst man das Tribromid in Methyl- oder Aethyl-Alkohol, so werden unter Abspaltung von Bromwasserstoff ähnliche amorphe, alkalilösliche Producte gebildet, wie sie bei der Einwirkung von Alkoholen auf Methylenechinon entstehen.

p-Oxytriphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_4.OH$.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen über die Bromderivate des *p*-Oxytriphenylcarbinols veranlassten uns, auch mit der Stammsubstanz einige Versuche anzustellen. Auch hier sind wir mehrfach zu anderen Ergebnissen gelangt als Bistrzycki und Herbst, doch haben wir mit Rücksicht auf ihre noch im Gange befindlichen Untersuchungen von der Durchführung dieser Arbeit abgesehen und theilen hier nur das Wesentlichste daraus mit, in der Hoffnung, dass die weiteren Forschungen von Bistrzycki und Herbst eine Aufklärung der Widersprüche bringen werden.

Nach den Angaben der genannten Autoren stellt das *p*-Oxytriphenylcarbinol nach dem Umkrystallisiren aus heisser, 50-procentiger Essigsäure glänzende, orange gefärbte, kleine Täfelchen dar, die bei $138 - 139^\circ$ schmelzen. Wird das Umkrystallisiren aus Benzol, Chloroform + Ligroin oder Benzol + Ligroin vorgenommen, so sollen die Eigenschaften des Productes nicht verändert werden. Durch vielfaches Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure wurde der Körper farblos erhalten — rascher, wenn man ihn zunächst acetylrte und dann aus dem farblosen Acetat durch Verseifen und Behandeln mit Essigsäure zurückgewann.

Von den aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisirten, im Vacuum über Natronkalk oder Paraffin getrockneten Präparaten haben Bistrzycki und Herbst eine Anzahl von Verbrennungen ausgeführt, die mit Ausnahme einer Kohlenstoffbestimmung scharf auf die Formel des Oxytriphenylcarbinols, $C_{19}H_{16}O_2$, stimmen.

Im Gegensatz dazu ist es uns nicht gelungen, auf dem angegebenen Wege Präparate von dieser Zusammensetzung zu gewinnen. Zum Theil wurden Substanzproben analysirt, die durch mehrfaches Umkrystallisiren des Rohproductes aus 50-procentiger oder 25-procentiger Essigsäure gereinigt worden waren; ein anderer Theil wurde zuvor in verdünnter Natronlauge gelöst, durch Kohlensäure wieder ausgefällt und dann aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Sämmtliche Präparate schmolzen bei etwa 140° , einige schon bei 139° , die meisten erst bei $143 - 144^\circ$. Auf diese kleinen Unterschiede ist jedoch kein Gewicht zu legen, da während des Erhitzens die Substanz sich bereits *intensiv gelb* färbt und Wasser abspaltet, der Schmelzpunkt also etwas

von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängt. Im Uebrigen entsprachen die Eigenschaften des Productes der von Bistrzycki und Herbst gegebenen Beschreibung; hinzugefügt sei noch, dass der Körper von Ligroin auch in der Hitze nur sehr spärlich aufgenommen wird.

Die im Vacuum, theils über Schwefelsäure, theils über Kalk bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Präparate gaben bei der Analyse folgende Werthe:

0.1434 g Sbst.: 0.4266 g CO₂, 0.0785 g H₂O. — 0.1479 g Sbst.: 0.4386 g CO₂, 0.0828 g H₂O. — 0.1952 g Sbst.: 0.5791 g CO₂, 0.0956 g H₂O. — 0.2020 g Sbst.: 0.5994 g CO₂, 0.1010 g H₂O. — 0.1050 g Sbst.: 0.3106 g CO₂, 0.0550 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₂. Ber. C 82.60, H 5.80.

C₁₉H₁₆O₂ + 1/2 H₂O.

Ber. C 80.00,

H 5.97.

» 81.14, 80.87, 80.93, 80.91, 80.67, » 6.13, 6.26, 5.48, 5.59, 5.86.

Wie man sieht, liegen die von uns gefundenen Kohlenstoff-Werthe zwischen den für das Carbinol und für ein Hydrat desselben mit 1/2 Mol. Wasser berechneten Zahlen, während die Wasserstoffwerthe schwanken und z. Th. auffallend niedrig ausgefallen sind.

Wir würden diesen Analysen keine Bedeutung beimessen, wenn nicht auch andere, weiter unten mitgetheilte Beobachtungen dafür sprächen, dass in dem Körper vom Schmelzpunkt ca. 140° möglicherweise ein Hydrat des Oxytriphenylcarbinols vorliegt.

Löst man das fragliche Product in verdünnter Lauge und leitet Kohlensäure ein, so fällt eine schwach gelblich gefärbte Substanz aus, die nach dem Trocknen auf Thon erheblich höher als das aus Essigsäure umkrystallisirte Präparat schmilzt. In der Regel fanden wir den Schmelzpunkt dieser Niederschläge bei 157–158°, mitunter 1° höher oder tiefer. Aus Benzol, mit oder ohne Zusatz von Ligroin, lässt sich der Körper leicht umkrystallisiren, wobei der Schmelzpunkt auf etwa 165° steigt. Auch hier haben wir kleine Unterschiede beobachtet, denn bei einzelnen Darstellungen erhielten wir Präparate, die erst bei 167–169° schmolzen, während sich bei anderen der Schmelzpunkt nicht über 162–163° erhöhen liess. Es mag das mit der Thatsache zusammenhängen, dass auch diese Verbindung beim Erhitzen gelb wird und unter Wasserabspaltung schmilzt. Erwähnt sei jedoch, dass man beim langsamen Krystallisiren des Körpers aus einer Mischung von Benzol und Ligroin vielfach zwei Arten von Krystallen erhält: dünne, langgestreckte, fast farblose Blättchen, die lebhaft doppelbrechend sind und eine Auslöschung von 10° auf der breiten Fläche besitzen, und kleine, derbere, stärker gefärbte, diamantglänzende Krystalle, die aus einer Combination von Octaëder und Ikositetraëder

bestehen¹⁾. Ob dieser krystallographischen Verschiedenheit auch Unterschiede anderer Art entsprechen, haben wir nicht untersucht.

Diese, bei ca. 165^o schmelzende Substanz besitzt nach unseren Analysen die Zusammensetzung eines Oxytriphenylcarbinols.

0.1772 g Sbst.: 0.5360 g CO₂, 0.0909 g H₂O. — 0.1438 g Sbst.: 0.4362 g CO₂, 0.0735 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₂. Ber. C 82.60, H 5.80.
Gef. » 82.49, 82.73, » 5.74, 5.72.

Bestätigt wurde dies durch eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung. 0.1702 g Sbst. in 10 g Benzol: 0.193^o Depression.

C₁₉H₁₆O₂. Mol.-Gew. Ber. 276. Gef. 272.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Verbindung sind ähnlich wie die des niedriger schmelzenden Körpers.

Gegen Säuren verhält sich das Carbinol ähnlich wie sein oben beschriebenes Dibromderivat. Fügt man zu der farblosen Lösung des Körpers in einer Lauge überschüssige Essigsäure, so ist der ausgeschiedene Niederschlag im ersten Augenblick farblos, beginnt aber alsbald, sich gelb zu färben. Säuert man dagegen mit einer Mineralsäure an, so ist die Fällung von Anfang an gelb gefärbt. Ebenso färben sich die farblosen Lösungen des Carbinols in organischen Mitteln auf Zusatz eines Tropfens starker Salzsäure oder Schwefelsäure sofort orange gelb bis orangeroth.

Dass aus den Lösungen des Carbinols in Alkalien durch Zusatz überschüssiger Lauge die Alkalisalze in Form perlmutterglänzender Blättchen gefällt werden, ist schon von Bistrzycki und Herbst beobachtet worden. Erwähnt sei noch, dass sich Präparate des Carbinols vielfach zunächst mit schwach gelblicher Farbe in Alkalien auflösen, und diese Färbung erst bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen, verschwindet.

Für die Auffassung, dass die höher schmelzende Verbindung das wahre *p*-Oxytriphenylcarbinol darstellt, die niedriger schmelzende dagegen eine wasserhaltige Modification, spricht besonders der Umstand, dass sich durch Umkrystallisiren aus passend gewählten Lösungsmitteln beide Substanzen wechselseitig in einander umwandeln lassen. Sämmtliche wasserhaltige Mittel, soweit wir sie geprüft haben, z. B. verdünnte oder starke Essigsäure, gewöhnlicher Alkohol, wässriges Aceton, führen schliesslich die hoch schmelzende Substanz in den bei etwa 140^o schmelzenden Körper über, nur wirken sie verschieden kräftig. Beispielsweise genügt es, ein Präparat vom Schmp. 163—165^o einmal aus verdünnter, heisser Essigsäure umzukrystallisiren, um ein

¹⁾ Für diese krystallographische Notiz sind wir Hrn. Prof. Deecke zu bestem Danke verpflichtet.

Product zu erhalten, das bereits ganz oder im wesentlichen aus der anderen Modification besteht; nach zweimaligem Umkrystallisiren liegt der Schmelzpunkt regelmässig bei etwa 140° , und die Substanz stellt die reine, niedrig schmelzende Form dar. Wählt man dagegen verdünnten Alkohol oder wässriges Aceton als Lösungsmittel, so muss man in der Regel drei, vier, auch fünf Mal umkrystallisiren, bis die Umwandlung vollständig ist.

Umgekehrt kann die von Bistrzycki und Herbst erhaltene Form des Carbinols in die unsrige vom Schmp. 165° durch Umkrystallisiren aus beliebigen wasserfreien Mitteln übergeführt werden. Benzol, Chloroform, allein oder mit Ligroïn gemischt, eignen sich gleich gut hierfür. Auch diese Umwandlung ist in der Regel erst nach mehrfacher Krystallisation vollkommen; nach einmaligem Umkrystallisiren findet man den Schmelzpunkt vielfach wenig verändert. Dies erklärt die Angabe der genannten Autoren, dass man das Carbinol vom Schmp. 139° sowohl aus Essigsäure, wie aus Benzol und Ligroïn erhalte.

Ausser durch ihre Schmelzpunkte unterscheiden sich die beiden Formen des Oxytriphenylcarbinols auch durch ihr verschiedenes Verhalten bei höherer Temperatur. Reine Präparate der hoch schmelzenden Modification können stunden- und tage-lang auf 100° erwärmt werden, ohne sich erheblich zu färben, und vor allem, ohne ihre Löslichkeit in Alkalien einzubüssen. Dagegen nimmt die niedrig schmelzende Form schon nach wenigen Minuten eine leuchtend gelbe Farbe an und wird bei andauerndem Erwärmen mehr und mehr alkalilöslich. Kleine Proben pflegen schon nach 1—2 Stunden vollständig umgewandelt zu sein. Das entstandene Product ist als solches unlöslich in wässrigem Alkali; auch wenn man es in Alkohol aufnimmt und mit Wasser wieder ausfällt, löst es sich nur spurenweise in Laugen auf. Erst durch andauerndes Verreiben oder Kochen mit Alkalien tritt allmählich Lösung ein, doch wird die Substanz hierbei verändert.

Die ungleiche Beständigkeit der beiden Modificationen des Carbinols bei höherer Temperatur bietet das einfachste und beste Mittel, um ihre Reinheit zu prüfen; nur ganz reine Präparate bleiben beim Erwärmen völlig alkalilöslich oder werden umgekehrt völlig unlöslich in Alkalien. Man kann auf diese Weise das Fortschreiten der oben besprochenen Umwandlungen in bequemer Weise verfolgen.

Schon Bistrzycki und Herbst haben die Veränderung, die das von ihnen entdeckte Carbinol vom Schmp. 138 — 139° beim Erwärmen erleidet, beobachtet und sich mit dem Umwandlungsproduct näher beschäftigt. Sie fassen es als einen Aether von der Formel $[(C_6H_5)_2C(C_6H_4.OH)]_2O$ auf und geben an, dass dieser Aether beim

Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure merkwürdiger Weise in das ursprüngliche Carbinol zurückverwandelt werde. Als Gegenstücke von Alkoholen, die gleichfalls ungewöhnlich leicht Aether bilden, werden Benzhydrol, Fluorenalkohol, Xanthydrol und Tetramethyldiamidobenzhydrol angeführt.

Die Ansicht der genannten Chemiker von dem fraglichen Körper stützt sich auf zwei gut auf die angegebene Formel stimmende Verbrennungen, sowie auf zwei, gleichfalls dem angenommenen Reactionsverlauf entsprechende Bestimmungen des aus dem Carbinol (Schmp. 139°) beim Erhitzen auf 90° abgespaltenen Wassers.

Diesen analytischen Befund haben wir bei Wiederholung der Bistrzycki-Herbst'schen Versuche im wesentlichen bestätigt gefunden, wenn auch die von uns analysirten, getrockneten Präparate weniger gut auf die Formel des Aethers stimmende Werthe bei den Verbrennungen lieferten.

0.1539 g Sbst.: 0.4735 g CO₂, 0.0776 g H₂O. — 0.1373 g Sbst.: 0.4251 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.0833 g Sbst.: 0.2594 g CO₂, 0.0413 g H₂O.

C₃₈H₃₀O₃. Ber. C 85.39, H 5.61.
Gef. » 84.44, 84.43, 84.94, » 5.64, 5.66, 5.55.

1.3260 g Sbst. (Schmp. 139°) verloren bei 100° 0.0456 g H₂O. — 2.3389 g Sbst. (Schmp. 144°) verloren bei 90° 0.0684 g H₂O.

2 C₁₉H₁₆O₂ — H₂O. Ber. H₂O 3.26.
C₁₉H₁₆O₂ + 1/2 H₂O. » » 3.16. Gef. H₂O 3.44, 2.92.

Trotz der von beiden Seiten erhaltenen analytischen Ergebnisse glauben wir nicht, dass in dem Product der Wasserabspaltung ein Aether von der angenommenen Formel vorliegt.

Auffallend erscheint zunächst, dass der angebliche Aether und das Carbinol annähernd gleiche physikalische Eigenschaften besitzen, während man von dem Aether entsprechend seinem nahezu doppelt so grossen Molekulargewicht erwarten sollte, dass er z. B. erheblich schwerer löslich sei als das Carbinol. Dies ist in allen von Bistrzycki und Herbst angeführten Beispielen der Fall. Dasselbe gilt für die gleichfalls mit besonderer Leichtigkeit entstehenden Aether, die der Eine von uns aus einer Reihe bromirter und methylierter Phenolalkohole dargestellt hat¹⁾.

Noch mehr muss aber die Angabe von Bistrzycki und Herbst auffallen, dass auch die Acetylverbindungen der beiden Substanzen nicht nur die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, sondern auch denselben Schmp. 136° besitzen. Die Verschiedenheit beider Präparate wird lediglich aus den Ergebnissen der Analysen gefolgert; andere Beweise für die Verschiedenheit der beiden Substanzen liegen nicht vor.

¹⁾ Vergl. z. B. diese Berichte 28, 2918 [1895].

Um die Frage nach der Existenz des angenommenen Aethers zu entscheiden, haben wir in erster Linie eine Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode mit dem fraglichen Product vorgenommen. Von den untersuchten Präparaten war das eine bei 90°, das zweite bei 100°, das dritte bei 120° getrocknet worden; in den ersten beiden Fällen wurde Gewichtconstanz abgewartet, im letzten das Erhitzen nach 4 Stunden unterbrochen, da nicht nur Wasser abgespalten wurde, sondern auch die Substanz selbst sich langsam verflüchtigte. Als Ausgangsmaterial diente jedesmal Carbinol vom Schmp. ca. 140°. Die Bestimmungen wurden theils in Benzol, theils in Naphtalin, also in wasserfreien Mitteln, vorgenommen, sodass eine Rückbildung des Carbinols während der Versuche ausgeschlossen war.

0.0920 g Subst. (90°) in 15 g Naphtalin: 0.160° Depression. — 0.1689 g Subst. (90°) in 15 g Naphtalin: 0.277° Depression. — 0.0751 g Subst. (100°) in 10 g Benzol: 0.1305° Depression. — 0.0752 g Subst. (120°) in 10 g Benzol: 0.153° Depression. — 0.1358 g Subst. (120°) in 10 g Benzol: 0.268° Depression.

Mol.-Gew. ber. für $C_{38}H_{30}O_3$ 534, für $C_{19}H_{16}O_2$ 276, für $C_{19}H_{14}O$ 258.

» gef. 264, 280, 282, 241, 248.

Die vorstehenden Bestimmungen schliessen u. E. das Vorliegen eines Aethers aus, denn es liegt kein Grund vor anzunehmen, dass ein solcher Körper sich kryoskopisch gänzlich abnorm verhalte, zumal bereits früher kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen an echten Vertretern dieser Körpergruppe ausgeführt worden sind, die durchaus normal verliefen.

Bestätigt wird dieses Ergebniss durch die Untersuchung der Acetylverbindungen. Wir haben aus den Carbinolen vom Schmp. ca. 140° und ca. 165°, sowie aus dem angeblichen Aether durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat die Acetylivate dargestellt. In allen Fällen erhielten wir ein Product, das constant bei 139° schmolz — Bistrzycki und Herbst: 136—137° — und die von seinen Entdeckern angegebenen Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform besass. Ein Unterschied zwischen den Producten der verschiedenen Darstellungen war nicht wahrzunehmen, und eine Molekulargewichtsbestimmung des vermeintlichen Diacetats des Aethers lieferte, wie zu erwarten, einen Werth, der auf die Formel des Carbinolmonoacetats stimmte. An der Identität der verschiedenen Präparate dürfte somit nicht zu zweifeln sein.

0.0560 g Subst., gewonnen durch Acetylierung des bei 90° bis zur Gewichtconstanz getrockneten Carbinols (Schmp. 140°), in 10 g Benzol gaben eine Depression von 0.091°.

Mol.-Gew. ber. für $C_{42}H_{34}O_5$ 618, für $C_{21}H_{18}O_3$ 318. Gef. 302.

Auch die Thatsache, dass, wie oben erwähnt, das Erhitzungsproduct in Alkalien unlöslich ist, sowie seine lebhaftes Färbung

sprechen gegen die Auffassung des Körpers als eines Aethers von der angegebenen Formel.

Wir sehen davon ab, unsererseits Vermuthungen über die Natur der Verbindung, sowie über das Verhältniss der beiden Formen des Carbinols zu einander auszusprechen, da hierzu weitere Versuche, namentlich neue analytische Bestimmungen nothwendig sind, und wir uns nicht mehr, als unbedingt erforderlich, mit dem von Bistrzycki und Herbst bearbeiteten Gebiet beschäftigen wollten.

Nur einige Bemerkungen über das von diesen Chemikern soeben¹⁾ beschriebene Diphenylchinomethan oder Diphenylmethylenchinon mögen hier noch Platz finden.

Wie Bistrzycki und Herbst gelang es auch uns nicht, diesen Körper auf dem analogen Wege wie das bromirte Chinon darzustellen, d. h. durch Ersatz des alkoholischen Hydroxyls im Oxytriphenylcarbinol durch Halogen und nachfolgende Abspaltung von Halogenwasserstoff. Erstens erwies sich das Einwirkungsproduct von Bromwasserstoff auf eine eisessigsäure Lösung des Carbinols als so unbeständig und schwer zu reinigen, dass wir es nur in ziemlich unreinem Zustande — gef.Br 19.32 pCt. statt ber. 23.60 pCt. — isoliren konnten. Zweitens aber zeigte die Substanz weit weniger als das oben beschriebene Tribromid Neigung, in das Chinon überzugehen, tauschte vielmehr sein Bromatom wieder gegen Hydroxyl aus, sodass in der Regel das Carbinol zurückgewonnen wurde.

Das gewünschte Chinon haben Bistrzycki und Herbst schliesslich durch Abspaltung von Chlormethyl aus dem *p*-Methoxytriphenylchlormethan erhalten. Nach unseren Beobachtungen ist dieser Umweg nicht nöthig, da sich, entgegen den Angaben der genannten Autoren, das Oxytriphenylcarbinol direct durch Wasserentziehung in das Chinon überführen lässt. Anfangs destillirten wir zu diesem Zweck das Carbinol im Vacuum; später fanden wir, dass 1–2-stündiges Erhitzen im Luftbade auf 200° genügt. Wir erhielten hierbei eine gelbrothe Schmelze, die beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Aus Benzol schied sich der Körper in intensiv bräunlich gelb gefärbten, gut ausgebildeten, flachen Nadeln und Prismen aus, die bei 167–169°, also bei der gleichen Temperatur wie die von uns gefundene Form des Carbinols, schmolzen und auch im übrigen die von Bistrzycki und Herbst angegebenen Eigenschaften besaßen.

0.0626 g Sbst.: 0.2032 g CO₂, 0.0326 g H₂O.

C₁₉H₁₄O. Ber. C 88.37, H 5.43.

Gef. » 88.51, » 5.83.

¹⁾ Diese Berichte 36, 2333 [1903].

Zu den Versuchen, die Bistrzycki und Herbst mit der Verbindung angestellt haben, sei uns noch eine Bemerkung gestattet. Sie geben an, dass die »ziemlich intensiv gelb gefärbte«, wässrig-alkoholische Lösung von Diphenylchinomethan Seide oder Wolle nicht anfärbe, und verwerthen diese Thatsache als Argument zu Gunsten der Witt'schen Farbstofftheorie, nach der das Chromogen zwar gefärbt, jedoch Textilfasern nicht anzufärben im Stande sein soll. Dieser Schluss scheint uns nicht einwandfrei, da die Lösung trotz ihrer Färbung möglicherweise nicht mehr das Chinon, sondern zum grössten Theil das durch Wasseranlagerung zurückgebildete Carbinol enthalten haben kann. Jedenfalls müsste dieser Punkt durch besondere Versuche aufgeklärt werden.

Greifswald, Chemisches Institut.

554. C. Engler: Berichtigung.

(Eingegangen am 30. Juli 1903.)

In meiner Mittheilung »Ueber Activirung des Sauerstoffs« findet sich in der Tabelle auf Seite 2648 dieser Berichte, unterste Zeilen, bei den Versuchen XI und XII ein gleichmässiger Schreibfehler. Statt der dort als angewandte Menge aufgeführten Zahlen 0.3226 (es ist dies die in 1 g Ceronitrat enthaltene Menge Cer) muss es in beiden Fällen heissen: »0.4032 g Cer«.

C. Engler.