

Eine ausführlichere Mittheilung über unsere Solanin-Untersuchung wird an anderer Stelle erscheinen.

Zusammenfassung: 1. Solanin liefert beim Kochen mit 2-procentiger Schwefelsäure keinen Crotonaldehyd. 2. Der Solaninzucker besteht nicht ausschliesslich aus Dextrose, sondern enthält neben dieser auch Rhamnose und ein drittes, noch nicht genauer untersuchtes Kohlenhydrat. 3. Die Rhamnose lässt sich im krystallisirten Zustande gewinnen. 4. Es ist uns nicht gelungen, aus dem Solanin-Zucker krystallisirte Dextrose zu erhalten.

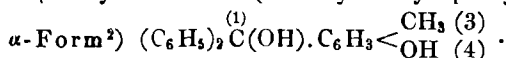
Wien, 6. October 1903.

592. A. Bistrzycki und B. Zurbriggen: Ueber ein *o*-Kresyldiphenylcarbinol und sein chinoïdes Anhydrid.

(Eingegangen am 12. October 1903.)

Im Anschluss an die Arbeiten von Bistrzycki und Herbst<sup>1)</sup> über das *p*-Oxytriphenylcarbinol, das durch Abspaltung von Kohlenoxyd aus der *p*-Oxytriphenylelessigsäure, dem Condensationsproduct von Benzilsäure und Phenol, dargestellt worden war, haben wir die analog zu erhaltenden *o*- und *m*-Kresyldiphenylcarbinole studirt, um festzustellen, ob das in mancher Hinsicht auffallende Verhalten des Phenolderivates sich bei den Kresolabkömmlingen wiederfinden würde.

*o*-Kresyldiphenylcarbinol (3-Methyl-4-oxytriphenylcarbinol),



Die Darstellung des *p*-Oxytriphenylcarbinols erfolgte durch Auflösen der *p*-Oxytriphenylelessigsäure in concentrirter Schwefelsäure. Ganz analog spaltet auch die *o*-Kresyldiphenylelessigsäure<sup>2)</sup> (10 g), mit destillirter Schwefelsäure (400 ccm) übergossen, Kohlenoxyd ab, indem sie im Laufe von 3–4 Stunden mit tief rother Farbe in Lösung geht. Wird Letztere langsam in viel kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich ein flockiger, bräunlich-gelber Niederschlag aus, der nach sorgfältigem Auswaschen mit kaltem Wasser aus 50-procentiger Essig-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3073 [1901]; 35, 3133 [1902]; 36, 2333 [1903].

<sup>2)</sup> Ueber die  $\beta$ -Form und eine mögliche Structurverschiedenheit beider Modificationen vergl. die nachstehende Abhandlung.

<sup>3)</sup> Bistrzycki und Nowakowski, diese Berichte 34, 3072 [1901].

säure umkrystallisirt wird. So werden in einer Ausbeute von 80 pCt. der theoretischen glänzende, gelbe, oft zu Aggregaten vereinigte, kurze, schief abgestumpfte Prismen erhalten, welche nach vorhergehendem Erweichen bei 97—98° schmelzen, indem sie partiell in das unten zu beschreibende Anhydrid übergehen. Wird die Substanz unter Vermeidung von unnöthig langem Kochen noch zwei Mal umkrystallisirt, so steigt ihr Schmelzpunkt auf 107—108° (unter Aufschäumen), und ihre Färbung wird merklich heller, bleibt aber ausgesprochen gelb<sup>1)</sup>. Bei weiterem Umkrystallisiren tritt leicht eine Veränderung (Anhydrisirung?) der Verbindung ein, indem der Schmelzpunkt noch erheblich steigt, aber ganz unscharf wird.

Der reine Körper ist schon in der Kälte leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton, Chloroform, sowie auch leicht beim Anwärmen in Benzol. In Ligroin ist er selbst beim Kochen nur wenig löslich. Die gelbe Lösung in Eisessig wird beim Erhitzen und noch mehr bei Zusatz eines Tropfens Salzsäure orangefarben.

0.1958 g Sbst.: 0.5933 g CO<sub>2</sub>, 0.1149 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.75, H 6.21.

Gef. » 82.64, » 6.52.

Das vorliegende *o*-Kresyldiphenylcarbinol löst sich — fein gepulvert — in normaler Kalilauge schnell beim Erwärmen. Bei Zimmertemperatur dagegen geht es viel langsamer (etwa binnen 2 Stunden) in Lösung und zwar mit gelber Farbe, die bei längerem Stehen oder beim Erwärmen verblasst. In Ammoniakwasser oder in kochender, verdünnter Sodalösung ist es nur sehr wenig löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zunächst tief roth gefärbt und dann mit orangerother Farbe gelöst.

Ein Kaliumsalz lässt sich leicht erhalten, wenn man das Carbinol in verdünnter Kalilauge löst und dann überschüssige, concentrirte Lauge zusetzt. Farblose, flimmernde Blättchen.

0.2101 g Sbst.: 0.0541 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>K. Ber. K 11.89. Gef. K 11.54.

Acet-*o*-Kresyldiphenylcarbinol (3-Methyl-4-acetoxytriphenylcarbinol), (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(OH).C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>).O.COCH<sub>3</sub>,

wurde aus dem *o*-Kresyldiphenylcarbinol durch Acetyliren mit Hülfe von Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Farblose, kurze Prismen (aus Eisessig). Schmp. 127—128°. Leicht löslich in Benzol, Aether, Alkohol, Eisessig. Schwer löslich in siedendem Ligroin.

<sup>1)</sup> Das *p*-Oxytriphenylcarbinol wurde schliesslich als nur schwach gelbliches Krystallpulver erhalten, farblos jedoch auch nicht.

0.1973 g Sbst.: 0.5736 g CO<sub>2</sub>, 0.1101 g H<sub>2</sub>O. — 0.2111 g Sbst.: 0.6153 g CO<sub>2</sub>, 0.1235 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 79.51, H 6.02.  
Gef. » 79.29, 79.49, » 6.20, 6.49.

Auch hier ist demnach nur ein Hydroxyl acetyliert worden, und zwar das des Kresolrestes, weil die Verbindung in Alkali unlöslich ist.

*m*-Nitrobenzoyl-*o*-Kresyldiphenylcarbinol (3-Methyl-4-[*m*-Nitrobenzoxy]-triphenylcarbinol),

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(OH).C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>).O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>,

lässt sich nach dem Lossen-Baumann'schen Verfahren<sup>1)</sup> leicht erhalten aus 1 g Carbinol, 20 ccm 10-procentiger Natronlauge und 3.7 g *m*-Nitrobenzoylchlorid bei etwa 35°. Farblose, mikroskopische Prismen aus Benzol-Ligroin. Schmp. 118—119°. Unlöslich in verdünnter Alkalilauge.

0.2099 g Sbst.: 7.4 ccm N (18°, 700 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. N 3.19. Gef. N 3.68.

Dimethyläther des *o*-Kresyldiphenylcarbinols (3-Methyl-4-methoxytriphenylcarbinmethyläther), (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(OCH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>).OCH<sub>3</sub>.

Die Alkylierung des Carbinols mit Methyljodid, Alkali und Methylalkohol im Rohr lieferte kein fassbares Product, gelang dagegen beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die concentrirte methylalkoholische Lösung des Carbinols, in der für den Diäthyläther des *p*-Oxytriphenylcarbinols angegebenen Art<sup>2)</sup>. Das etwas harzige, dunkel gefärbte Rohproduct krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen, meist zu Aggregaten vereinigten, mikroskopischen Täfelchen vom Schmelzpunkt 91—92°. Leicht löslich in Benzol, Aether, Ligroin in der Kälte, sowie in Alkohol und Eisessig beim gelinden Erwärmen.

0.1965 g Sbst.: 0.5977 g CO<sub>2</sub>, 0.1256 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.01, H 6.91.

Gef. » 82.96, » 7.10.

Der Analyse zufolge könnte auch ein Monomethyläther vorliegen (mit 82.89 pCt. Kohlenstoff und 6.57 pCt. Wasserstoff). Wahrscheinlicher jedoch ist die Auffassung der Verbindung als Dimethyläther wegen der Analogie der Bildungsweise mit dem oben genannten Diäthyläther. — Da Letzterer beim Kochen mit Essigsäureanhydrid überraschender Weise in *p*-Aethoxytriphenylmethan übergegangen war, so wurde versucht, den analogen Diäthyläther des *o*-Kresyldiphenyl-

<sup>1)</sup> Vergl. Ann. d. Chem. 265, 148, Anmerkung [1891].

<sup>2)</sup> Bistrzycki und Herbst, diese Berichte 35, 3134—3135 [1902].

carbinols darzustellen, um ihn der gleichen Reaction zu unterwerfen. Leider wurde derselbe jedoch nicht in krystallisirtem Zustande erhalten.

*o*-Kresyldiphenylmethan (3-Methyl-4-oxytriphenylmethan),  
 $(C_6H_5)_2CH.C_6H_3(CH_3).OH.$

Das *o*-Kresyldiphenylcarbinol (5 g) lässt sich durch etwa zwei-stündiges Kochen mit geraspeltem Zink (10 g) in eisessigsaurer Lösung (100 ccm) ebenso leicht reduciren wie das *p*-Oxytriphenylcarbinol<sup>1)</sup>. Das durch Zusatz von Wasser ausgefällte, meist ölige Rohproduct krystallisirt aus Eisessig + Wasser in farblosen, gut ausgebildeten Krystallen. Ausbeute fast quantitativ. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung schon in der Kälte löslich, beim Kochen auch in Ligroïn. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie nur schwer, mit gelber Farbe, aufgenommen. Schmp. 100°.

0.1765 g Sbst.: 0.5652 g CO<sub>2</sub>, 0.1088 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 87.59, H 6.60.

Gef. » 87.34, » 6.85.

Dass der vorliegende Körper als *o*-Kresyldiphenylmethan und nicht etwa — wie man nach den Versuchen von Ullmann und Borsum<sup>2)</sup>, sowie Gomberg<sup>3)</sup> vermuthen könnte — als Di-*o*-kresyl-tetraphenyläthan,



zu betrachten ist, ergibt sich daraus, dass er auch — nach noch nicht publicirten Versuchen von Bistrzycki und Vlekke — bei der Condensation von Diphenylcarbinol mit *o*-Kresol entsteht.

Acet-*o*-Kresyldiphenylmethan  
 (3-Methyl-4-acetoxxytriphenylmethan),  $(C_6H)_2CH.C_6H_3(CH_3).O.CO.CH_3.$

Darstellung analog der des obigen Acetylproductes. Farblose, zu Aggregaten vereinigte Prismen aus Eisessig + Wasser. Schmp. 63—64°. In schwach erwärmtem Alkohol leicht löslich, in Eisessig, Benzol und selbst in Ligroïn schon in der Kälte.

0.1675 g Sbst.: 0.5119 g CO<sub>2</sub>, 0.1004 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.54, H 6.33.

Gef. » 83.36, » 6.66.

<sup>1)</sup> Bistrzycki und Herbst, diese Berichte 35, 3137 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2877 [1902]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 3914 [1902].

*m*-Nitrobenzoyl-*o*-Kresyldiphenylmethan (3-Methyl-4-[*m*-Nitrobenzoxy]triphenylmethan),  $(C_6H_5)_2CH.C_6H_3(CH_3).O.CO.C_6H_4.NO_2$ , wurde entsprechend dem obigen Nitrobenzoylderivat dargestellt, jedoch wurde eine nur 3-procentige Natronlauge dabei verwendet. Das Rohproduct krystallisirt, wenn seine Lösung in Eisessig über Natronkalk verdunstet, in prismatischen Nadeln vom Schmp. 93—94°. Beim Erwärmen leicht löslich in Alkohol, schwerer löslich in Ligroin, leicht auch schon in kaltem Benzol oder Chloroform.

0.2480 g Sbst.: 7.4 ccm N (21°, 713 mm).

$C_{27}H_{21}O_4N$ . Ber. N 3.31. Gef. N 3.78.

Methyläther des *o*-Kresyldiphenylmethans (3-Methyl-4-methoxytriphenylmethan),  $(C_6H_5)_2CH.C_6H_3(CH_3).OCH_3$ , erhalten in der üblichen Weise mittels Methyljodid und methylalkoholischem Aetzkali im Rohr bei 100°. Kleine, sternförmig angeordnete, glasglänzende Prismen (aus Methylalkohol), die bei 80—81° schmelzen und in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.1707 g Sbst.: 0.5466 g  $CO_2$ , 0.1125 g  $H_2O$ .

$C_{21}H_{20}O$ . Ber. C 87.50, H 6.95.

Gef. » 87.33, » 7.32.

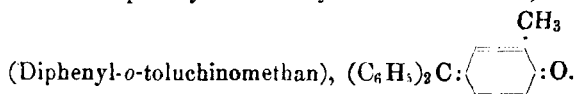
Der entsprechende Aethyläther,  $(C_6H_5)_2CH.C_6H_3(CH_3).OC_2H_5$ , in analoger Weise dargestellt, krystallisirt in mikroskopischen, gut ausgebildeten Prismen vom Schmp. 75°, die gleichfalls in den üblichen Solventien, ausser in Wasser, leicht löslich sind.

0.1641 g Sbst.: 0.5259 g  $CO_2$ , 0.1124 g  $H_2O$ .

$C_{22}H_{22}O$ . Ber. C 87.41, H 7.28.

Gef. » 87.40, » 7.61.

#### 77-Diphenyl-2-methyl-chinomethan<sup>1)</sup>



Während in den bisher beschriebenen Versuchen das *o*-Kresyldiphenylcarbinol dem *p*-Oxytriphenylcarbinol analog reagirt hatte, wurde beim Erhitzen eine Abweichung im Verhalten beider Körper beobachtet. Das letztere Carbinol geht bei 70° in ein unter Betheiligung von zwei Molekülen gebildetes chinhydronartiges Anhydrid<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Ueber die Bezifferung vergl. diese Berichte 36, 2336 [1903].

<sup>2)</sup> Bistrzycki und Herbst, diese Berichte 34, 3075 [1901], sowie v. Baeyer und Villiger, ebenda 36, 2779 und 2792 [1903].

über. Das Kresyldiphenylcarbinol verliert zwar auch, sogar schon bei 55—60°, Wasser, bildet dabei aber sofort ein monomolekulares, inneres, chiroïdes Anhydrid. Letztere Wasserabspaltung geht langsam vor sich, vollständig erst in etwa 30 Stunden. Erhitzt man die Substanz in einem Schwefelsäurebade auf 180°, so ist die Abspaltung schon in 3—4 Stunden vollendet. Nimmt man dieselbe mit einer gewogenen Menge Substanz in einem U-Rohr vor, während ein langsamer Strom trockner Luft hindurchstreicht, so kann man durch ein vorgelegtes, gewogenes Calciumchloridrohr feststellen, dass die Abspaltung quantitativ verläuft.

1.9655 g Sbst.: 0.1303 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 6.20. Gef. H<sub>2</sub>O 6.62.

Das bei etwa 55—60° (im Trockenkasten) erhaltene Product stellt schon fast reines Anhydrid vor (Analyse I). Vollständig rein wird es durch Umkrystallisiren aus Benzol erhalten, aus dem es in hell orangegelben, zu Aggregaten vereinigten, mikroskopischen Täfelchen vom Schmp. 176° anschießt (Analysen II und III). Sie sind in Benzol ziemlich leicht löslich, leichter noch in Alkohol, Aether und Eisessig. Aus der benzolischen Mutterlauge scheiden sich bei Zusatz von Ligroïn noch weitere Mengen des Productes aus, doch ist die Krystallisation ziemlich verlustreich.

0.2023 g Sbst.: 0.6530 g CO<sub>2</sub>, 0.1178 g H<sub>2</sub>O. — 0.1848 g Sbst.: 0.5970 g CO<sub>2</sub>, 0.1005 g H<sub>2</sub>O. — 0.1993 g Sbst.: 0.6450 g CO<sub>2</sub>, 0.1062 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 88.23, H 5.88.

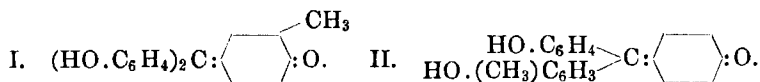
Gef. » 87.82, 88.13, 88.04, » 6.45, 6.04, 5.91.

Dass der Substanz die monomolekulare Formel zukommt, folgt aus der Molekulargewichtsbestimmung (nach dem Beckmann'schen Siedeverfahren), für deren gefällige Ausführung wir Hrn. Dr. ing. K. Dziewoński besten Dank sagen:

Lösungsmittel: Benzol. K = 26. M ber. = 272.

Lösungsmittel	Substanz	pCt. Gehalt	$\delta$	M.
17.8500 g	0.7608 g	4.26	0.385	288
12.9832 »	0.3440 »	2.65	0.220	313.

Das vorliegende Anhydrid ist sonach als ein Homologes des kürzlich beschriebenen Diphenylchinomethans<sup>1)</sup> anzusehen und wurde übrigen schon vor diesem erhalten. Es stellt das Chromogen der Rosolsäure vor, wenn Letzterer die Formel I zukommt.



<sup>1)</sup> Bistrzycki und Herbst, diese Berichte 36, 2335 [1903]; vergl. v. Baeyer und Villiger, ebenda S. 2779 u. 2792, sowie Auwers und Schröter, S. 3253.

Sollte dagegen, was noch nicht entschieden ist, die Rosolsäure die Formel II besitzen, so wäre das obige Anhydrid ein Isomeres des Rosolsäurechromogens.

Aehnlich dem Diphenylchinomethan zeigt auch das vorliegende Homologe das Verhalten, welches von einem derartig constituirten Chinoid<sup>1)</sup> zu erwarten ist, wie in der folgenden Abhandlung gezeigt werden wird. Von verdünnter Kalilauge wird es weder in der Kälte noch bei kurzem Erwärmen aufgenommen.

Es wurde nun versucht, analog dem *o*-Kresyldiphenylcarbinol das *m*-Isomere aus der *m*-Kresyldiphenylelessigsäure darzustellen. Zu unserer Ueberraschung begegneten wir dabei Schwierigkeiten. Zunächst wird, wie Bistrzycki und Nowakowski<sup>2)</sup> bereits angegeben haben, letztere Säure in viel geringerer Ausbeute erhalten, als ihr *o*-Isomeres. Hinderlicher aber ist es, dass auch die Ueberführung der *m*-Säure in das *m*-Kresylcarbinol vermittels concentrirter Schwefelsäure eine sehr viel schlechtere Ausbeute an Carbinol liefert (bis jetzt kaum 10 pCt.), als wie sie beim *o*-Carbinol beobachtet worden war (80 pCt.). Am schlimmsten aber ist der Umstand, dass selbst diese geringe Ausbeute sehr unsicher ist und die Reaction öfters zu Producten von anderem Schmelzpunkt führt, als wie wir sie zumeist beobachtet haben. Wir ziehen es daher vor, über das *m*-Kresyldiphenylcarbinol und seine Derivate an dieser Stelle noch nicht zu berichten, sondern behalten uns vor, darauf zurückzukommen, wenn dieser Theil der Untersuchung sicherer gestellt sein wird.

Dem bisherigen I. Assistenten des Instituts, Hrn. Dr. Herbst, der uns bei einem Theile der obigen Versuche seine bewährte Hülfe angedeihen liess, sagen wir verbindlichsten Dank.

Freiburg (Schweiz), I. chem. Laboratorium der Universität.

<sup>1)</sup> Ein Chinoid nenne ich jeden Chinonabkömmling, in dem ein Chinonsauerstoffatom oder beide substituirt sind. Solche Chinon derivative einfach auch Chinone zu nennen, wie es bisher meist geschah, halte ich nicht für richtig. B.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 3071 bezw. 3072 [1901]