

593. A. Bistrzycki und C. Herbst: Ergänzungen zu der vorstehenden Abhandlung, sowie zu unseren Arbeiten über das *p*-Oxytriphenylcarbinol.

(Eingegangen am 12. October 1903.)

Da Hr. Zurbriggen verbindert war, die Untersuchung des in der vorstehenden Arbeit beschriebenen 7.7-Diphenyl-2-methyl-chinomethans weiter zu führen, haben wir einige Ergänzungsversuche angestellt, über die im Folgenden berichtet sei.

Gleich dem Diphenylchinomethan wird auch sein Homologes in eisessigsaurer Lösung beim Kochen mit geraspelttem Zink fast quantitativ reducirt zu dem oben beschriebenen *o*-Kresyldiphenylmethan, $(C_6H_5)_2CH.C_6H_3(CH_3).OH$.

0.1912 g Sbst.: 0.6126 g CO_2 , 0.1150 g H_2O .

$C_{20}H_{18}O$. Ber. C 87.59, H 6.60.

Gef. » 87.38, » 6.69.

Auch die Addition der Elemente des Wassers an das vorliegende Chinoderivat lässt sich ganz so ausführen wie beim Diphenylchinomethan, nämlich schon durch etwa $\frac{1}{4}$ -stündiges Kochen der Verbindung mit 50-procentiger Essigsäure. Nach Zusatz von Wasser zu der erkalteten Lösung krystallisirt *o*-Kresyldiphenylcarbinol vom Schmp. 107° aus.

Kocht man das Diphenylmethylchinomethan in alkoholischer Lösung mit der äquimolekularen Menge von Natriumäthylat etwa 15 Minuten lang, fügt zu der farblos gewordenen, erkalteten Flüssigkeit Wasser bis zur beginnenden Trübung und leitet Kohlendioxyd ein, so fällt ein schwach gelblicher, zusammengeballter, bald erhärtender Niederschlag aus, der aus Benzol-Ligroïn in farblosen, vierseitigen Täfelchen vom Schmp. $150-151^{\circ}$ krystallisirt. Sie sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln, ausser in Ligroïn, schon in der Kälte leicht löslich. Die Analyse erwies, dass der chinoide Körper die Elemente des Alkohols (bezw. des Natriumäthylats) addirt hatte.

0.1776 g Sbst.: 0.5400 g CO_2 , 0.1098 g H_2O .

$C_{22}H_{22}O_2$. Ber. C 83.01, H 6.91.

Gef. » 82.92, » 6.97.

Da das Product in verdünnten Alkalilaugen löslich ist, muss es als *o*-Kresyldiphenylcarbin-äthyläther, $(C_6H_5)_2C(OC_2H_5).C_6H_3(CH_3).OH$, aufgefasst werden.

Beim Aufkochen einer alkoholischen Lösung der chinoïden Verbindung mit der äquimolekularen Menge normaler Kalilauge werden die Elemente des Kaliumhydrates addirt. Der auf Zusatz von stark

verdünnter Essigsäure ausfallende, schwach gelbe Niederschlag zeigt den Schmp. 148° und behält denselben auch nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin, ist also nicht das oben beschriebene, ursprüngliche *o*-Kresyldiphenylcarbinol.

Dieser Befund überraschte uns nicht mehr, weil wir schon vorher beobachtet hatten, dass das *o*-Kresyldiphenylcarbinol selbst eine merkwürdige Veränderung erleidet, wenn man es unter Erwärmen in normaler, wässriger Kalilauge löst und die erkaltete, alkalische Lösung mit verdünnter Essigsäure vorsichtig ansäuert. Der ausfallende Niederschlag, dessen Färbung heller ist als die des angewandten Carbinols, wird nach mehrfachem Krystallisieren aus Benzol in einheitlichen, völlig farblosen Nadeln oder flachen Prismen erhalten, die bei 148—149° (ohne Aufschäumen) schmelzen, nachdem sie eine schwach gelbe Färbung angenommen haben. Fast denselben Schmelzpunkt besitzt schon das Rohproduct. Wie die Analyse zeigt, hat die neue, im Vacuum über Paraffin und Natronkalk getrocknete Verbindung die Zusammensetzung des Ausgangskörpers.

0.1913 g Sbst.: 0.5815 g CO₂, 0.1090 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₂. Ber. C 82.75, H 6.21.

Gef. » 82.90, » 6.33.

Sie mag vorläufig als β -Form des *o*-Kresyldiphenylcarbinols bezeichnet werden zum Unterschiede von der von Bistrzycki und Zurbriggen vorstehend beschriebenen α -Form vom Schmp. 107—108°. Bezüglich der Löslichkeit in den indifferenten Solventien haben wir bei beiden Formen keine erheblichen Unterschiede bemerkt. Dagegen ist die β -Form bei Zimmertemperatur in normaler Kalilauge fast augenblicklich löslich. Während die α -Verbindung schon bei 55—60° langsam Wasser abspaltet und in den chinoiden Körper übergeht, erleidet die vacuumtrockene β -Verbindung selbst bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° keinen Gewichtsverlust.

Ebenso leicht, wie der β -Körper aus dem α -Körper entsteht, lässt er sich auch in Letzteren zurückverwandeln, nämlich schon durch einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Eisessig unter Zusatz von Wasser. Verdünnte, kalte Essigsäure bewirkt die Umwandlung nicht oder nur in sehr geringem Grade; dennoch haben wir bei den späteren Darstellungen die β -Verbindung aus der alkalischen Lösung nicht mehr durch Essigsäure, sondern durch Einleiten von Kohlendioxyd abgetrennt. Die β -Substanz löst sich in kaltem Eisessig mit gelber Farbe, die beim Erhitzen in orange übergeht.

Da es möglich schien, dass das β -Carbinol in alkalischer Lösung ein anderes Acetylproduct liefern könnte, als das α -Carbinol in saurer Lösung, haben wir Ersteres, in überschüssiger, normaler Kalilauge ge-

löst, durch Schütteln mit Essigsäureanhydrid zu acetyliren¹⁾ versucht. Wir erhielten aber dasselbe Acetylproduct (Schmp. 127—128°), das als Derivat der α -Form in der vorübergehenden Abhandlung beschrieben worden ist.

Versetzt man die Benzol-Mutterlaugen von den letzten Krystallisationen der β -Verbindung mit wenig Ligroin, so scheiden sich bisweilen ganz einheitliche, fast farblose, kurze Prismen aus, die in ihrem Habitus der β -Form nicht, dagegen wohl der α -Form ähneln. Sie besitzen denselben Schmelzpunkt wie das β -Carbinol, sind auch in verdünnter Kalilauge schnell löslich. Wir haben diese Krystalle bisher in zu geringer Menge erhalten, um Näheres über sie angeben zu können.

Selbstverständlich haben wir nach diesen Beobachtungen auch untersucht, ob sich aus einer alkalischen Lösung von *p*-Oxytriphenylcarbinol durch Kohlendioxyd gleichfalls eine von diesem Carbinol verschiedene Verbindung ausfällen lässt. Das ist in der That der Fall. Auch hier erhält man so eine höher schmelzende Substanz, die sich in der gleichen Art wie die obige β -Form in das Carbinol vom Schmp. 139° zurückverwandeln lässt. Wir haben aber in dieser Reihe die Verhältnisse noch nicht näher studirt, weil nach den Vorversuchen die beiden Formen noch etwas weniger stabil zu sein scheinen, als die *o*-Kresylkörper.

Allem Anschein nach kommen auch bei dem *m*-Kresyldiphenylcarbinol (s. vorstehend), sowie bei den von Bistrzycki und Vlekke²⁾ untersuchten Oxytriphenylmethanen isomere, leicht in einander überführbare Modificationen vor.

In der Absicht, unsere oben mitgetheilten Beobachtungen über die beiden Formen des *o*-Kresyldiphenylcarbinols zu vervollständigen, haben wir die Veröffentlichung der Arbeit von Bistrzycki und Zurbriggen³⁾ sowie der vorliegenden Abhandlung hinausgeschoben. Wir sehen uns nunmehr doch zur Publication gezwungen durch die soeben erschienene Arbeit von Auwers und Schröter⁴⁾. Dieselben haben die zweite, höher schmelzende (bei etwa 165°) Modification des *p*-Oxytriphenylcarbinols gleichfalls aufgefunden. Ihre Feststellungen

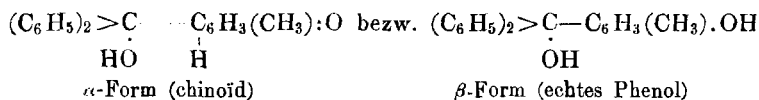
¹⁾ Diese Form der Acetylierung von Phenolen, bei welcher das Gemisch bis zum Schluss alkalisch bleibt, ist, soviel ich weiss, sonst noch nicht angewandt worden. Ich werde gelegentlich darauf zurückkommen. Vergl. Hinsberg's Acetyliren von Aminen mit Essigsäureanhydrid in wässriger Suspension, diese Berichte 23, 2962 [1890]. B.

²⁾ Vergl. diese Berichte 35, 3137, Anm. 2 [1902].

³⁾ Vergl. diese Berichte 35, 3141 [1902] und 36, 2339 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte 36, 3236 [1903].

bezüglich dieser Form entsprechen im Wesentlichen unserem Befunde bei dem β -Derivat der Kresylreihe. Sie fassen aber — wie wir glauben zu Unrecht — die niedriger schmelzende Verbindung (Schmp. etwa 140°) als eine wasserhaltige Modification auf. Wir neigen dagegen eher zu der Ansicht, dass die Constitution der beiden Formen des Kresyldiphenylcarbinols den Formeln



entspricht. Doch halten wir diese Vermuthung für noch nicht so gesichert, um daraufhin die Formel des Carbinols in der Arbeit von Bistrzycki und Zurbriggen zu ändern. Entsprechende Formeln hat bereits Zincke für die von ihm beobachteten beiden Modificationen eines Hexabrom-*p*₂-dioxydiphenylmethans¹⁾, sowie eines Dibrom-*p*-oxydiphenylmethans²⁾ aufgestellt.

Im vorletzten Heft dieser Berichte beschäftigen sich ausser den HHrn. Auwers und Schröter, auf deren Arbeit wir noch zurückkommen, auch die HHrn. von Baeyer und Villiger³⁾ (auf Grund von Versuchen des Hrn. Hallensleben) mit dem *p*-Oxytriphenylcarbinol und seinem chinoïden Anhydrid. Letztere Forscher, die unsere experimentellen Angaben, soweit sie dieselben geprüft haben, mit einer Ausnahme bestätigen, sind bezüglich einer Constitutionsfrage anderer Ansicht. Wir hatten angegeben, dass das *p*-Oxytriphenylcarbinol äusserst leicht auf 2 Mol. Carbinol ein Mol. Wasser abspalte, und hatten das Product als einen Carbinoläther bezeichnet. v. Baeyer und Villiger betrachten Letzteres dagegen als eine chinhydrontartige, lockere, additionelle Verbindung des Carbinols mit dem Diphenylchinomethan. Da die Doppelverbindung sich (nach Hallensleben) in diese beiden Componenten spalten und aus ihnen erhalten lässt, zögern wir nicht, uns der Auffassung von v. Baeyer und Villiger anzuschliessen. — Unsere Angabe, dass die Doppelverbindung durch Umkrystallisiren aus 50-procentiger Essigsäure in 2 Mol. Carbinol zerfällt, steht mit der oben angegebenen Spaltung nicht im Widerspruch, da das Chinomethan sich unter diesen Umständen zum Carbinol hydratisirt⁴⁾. — Das Acetylproduct der Doppelverbindung wird nochmals untersucht werden.

1) Zincke und Krügener, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 58, 448 [1898].

2) Ann. d. Chem. 320, 154, 169 [1902]. Leider sind die experimentellen Einzelheiten beider Arbeiten noch nicht veröffentlicht.

3) Diese Berichte 36, 2778, 2789 ff. [1903].

4) Bistrzycki und Herbst, diese Berichte 36, 2337 [1903].

v. Baeyer, sowie Auwers und Schröter haben gefunden, dass das Oxytriphenylcarbinol¹⁾ sich auch durch directe Wasserabspaltung in das von uns aus dem *p*-Methoxytriphenylchlormethan erhaltene Diphenylchinomethan überführen lässt, während wir angegeben hatten: »Leider sind bi-her alle Versuche, beim Oxycarbinol diese Wasserabspaltung herbeizuführen, negativ verlaufen²⁾.« Wie man sieht, haben wir unseren Befund nicht als ein definitives Resultat hingestellt, deshalb auch die Versuchsbedingungen nicht angegeben. Wir hatten das Oxycarbinol einige Zeit auf 180⁰ erhitzt (wie die homologe Kresylverbindung, vergl. die vorstehende Abhandlung), hatten aber beim Umkrystallisiren der Schmelze aus Benzol im Wesentlichen doch nur das Anhydrid $C_{38}H_{30}O_3$ erhalten. Den Grund für diesen Misserfolg erkannten wir, als wir eine verdünnte Benzollösung des reinen Diphenylchinomethans (von der Molekulargewichts-Bestimmung) an der Luft verdunsten liessen und dabei nicht mehr das Chinoïd³⁾, sondern fast reines Carbinol erhielten. Das Chinoïd war demnach offenbar durch Anziehung von Wasserdampf aus der Luft⁴⁾ in das Carbinol zurückgegangen. Da wir bei unseren ersten Versuchen zur directen Ueberführung des Oxycarbinols in das Chinoïd nur mit kleinen Substanzmengen, sowie mit nicht besonders getrocknetem Benzol und ohne Abschluss der Luftfeuchtigkeit gearbeitet hatten, hatte ein Theil des entstandenen Chinoïds Wasser addirt und war mit dem unverändert gebliebenen Antheil als Doppelverbindung $C_{38}H_{30}O_3$ auskrystallisirt.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Diphenylchinomethan scheint uns übrigens der Weg über die sehr leicht zu erhaltende Methoxychlorverbindung ebenso bequem, wenn nicht bequemer, als die Entmethylierung des Methoxycarbinols und die Dehydratisirung des so gewonnenen Oxycarbinols.

Auwers und Schröter, zu deren Abhandlung⁵⁾ wir uns nun wenden, haben zunächst festgestellt, dass die von uns als Dibrom-*p*-oxytriphenylcarbinol beschriebene⁶⁾ Verbindung in Wirklichkeit das zugehörige chinoïde Anhydrid ist, dessen Natur wir in Folge einer unliebsamen Verwechslung bei der Berechnung der Formel⁷⁾ nicht richtig

1) Gleich dem *o*-Kresyldiphenylcarbinol von Bistrzycki und Zurbriggen, diese Berichte 36, 2339 [1903].

2) Diese Berichte 35, 3140 [1902].

3) Vergl. die vorletzte Anmerkung der vorstehenden Abhandlung.

4) Vergl. den ähnlichen Befund beim Diphenyldibromchinomethan. Auwers und Schröter, diese Berichte 36, 3240 [1903].

5) Diese Berichte 36, 3236 [1903]. 6) Diese Berichte 34, 3078 [1901].

7) Die von uns unter »Berechnet« aufgeführten Zahlen entsprechen der Formel $C_{19}H_{14}OBr_2$, nicht, wie angegeben, der Formel $C_{19}H_{14}O_2Br_2$ (Carbinol). Die Formel des Chinoïds ist $C_{19}H_{12}OBr_2$.

erkannt hatten. — Das aus unserem vermeintlichen Dibromcarbinol dargestellte Acetylproduct soll einer erneuten Untersuchung unterworfen werden.

Weiter haben Auwers und Schröter auch das *p*-Oxytriphenylcarbinol und das bereits mehrfach erwähnte primäre Erhitzungsproduct aus demselben einem sehr eingehenden Studium unterzogen, auf Grund dessen sie glauben, dass in dem von uns als Oxycarbinol beschriebenen Körper vom Schmp. 139° möglicher Weise ein Hydrat des Oxytriphenylcarbinols vorliegt.

Die analytischen Belege, welche Auwers und Schröter für diese Vermuthung beibringen, sind, wie sie selbst zugeben, an sich absolut nicht beweisend. Die von ihnen gefundenen Kohlenstoffwerthe liegen zwischen den für das Carbinol und für ein Hydrat desselben mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser berechneten Zahlen, während die Wasserstoffwerthe um 0.78 pCt. schwanken und zum Theil noch niedriger liegen, als dem wasserfreien Carbinol entsprechen würde. Dagegen stimmen die von uns bei 7 Analysen¹⁾ erhaltenen Werthe (mit Ausnahme der ersten, um 0.7 pCt. zu niedrig gefundenen C-Zahl) in der denkbar besten Weise auf das wasserfreie Carbinol. Die Beweiskraft unseres analytischen Befundes wird unserer Meinung nach weder durch die Analysen, noch durch die sonstigen Beobachtungen von Auwers und Schröter auch nur im mindesten erschüttert. Zudem sind im Laufe unserer Arbeit noch weitere, nicht publicirte Analysen des Oxycarbinols ausgeführt worden, die niemals auf ein Hydrat hindeuteten. Allerdings sind das Oxycarbinol und sein primäres Anhydrid ziemlich schwer verbrennbar, weshalb wir sie immer mit Bleichromat im Sauerstoffstrom verbrannten.

Möglicher Weise liegt in der Anwendung einer anderen Verbrennungsmethode die Erklärung für die von Auwers und Schröter zu niedrig gefundenen Kohlenstoffwerthe.

Ferner glauben diese Forscher nicht, dass in dem primären Product der Wasserabspaltung ein Aether, $C_{38}H_{30}O_3$, vorliegt. Sie bestätigen zwar unsern Befund, dass das Oxycarbinol bei 90(—100)° auf 2 Mol. ein Molekül Wasser verliert, nehmen aber an, dass ein Zusammentreten von zwei Carbinol-Molekülen dabei nicht stattfindet, weil die entstehende Substanz bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung Zahlen liefert, die nicht auf $C_{38}H_{30}O_3$, sondern eher auf $C_{19}H_{16}O_2$ (Oxycarbinol) oder $C_{19}H_{14}O$ (Chinomethan) stimmen. Demnach müsste die Wasserabspaltung bei 100° auf ein Molekül des Oxycarbinols bezogen werden und das Vorliegen eines Hydrates, $C_{19}H_{16}O_2 + \frac{1}{2} H_2O$, würde an Wahrscheinlichkeit gewinnen.

¹⁾ Diese Berichte 34, 3074 u. 3075 unten [1901].

Aus der oben erwähnten Arbeit von v. Baeyer und Villiger ergibt sich aber, dass das in Rede stehende Wasserabspaltungsproduct eine additionelle Verbindung des Oxycarbinols mit dem Diphenylchinomethan ist, die so leicht in ihre Componenten zerfällt, dass diese Spaltung ohne Zweifel auch in der Benzollösung anzunehmen ist.

Die Molekulargewichtsbestimmung widerlegt also unsere Formel $C_{38}H_{30}O_3$ durchaus nicht. Die Letztere wird andererseits durch die Synthese der Verbindung aus dem Carbinol und dem Chinoïd auf's beste bestätigt. Der Wasserverlust, den das Oxycarbinol bei 100° erleidet, ist somit nicht als Entweichen von Krystallwasser zu deuten.

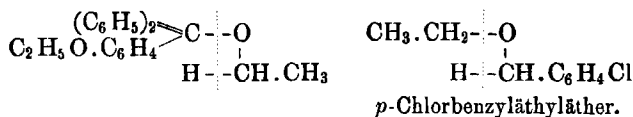
Zum Schluss noch zwei Notizen experimenteller Natur:

Bei der Darstellung des *p*-Oxytriphenylcarbinols¹⁾ durch Lösen der *p*-Oxytriphenylessigsäure in destillirter Schwefelsäure empfiehlt es sich, die Menge der Letzteren zu vermindern, nämlich auf 10 ccm für je 1 g der Oxysäure.

Beim Kochen des *p*-Aethoxytriphenylcarbinäthyläthers,



mit Essigsäureanhydrid, Eisessig oder Acetylchlorid hatten wir gefunden, dass die Aethoxylgruppe am Methankohlenstoffatom durch Wasserstoff ersetzt wurde²⁾. Wir hatten diese Reaction in Parallele gestellt mit der Beobachtung von G. Errera³⁾, nach welcher gewisse Aether beim blossen Erhitzen in Aldehyde und Kohlenwasserstoffe zerfallen, z. B. entsprechend den Schematen:



Um festzustellen, ob auch unser Aether eine Spaltung schon beim Erhitzen für sich erleidet, haben wir ihn im Schwefelsäurebade 4 Stunden auf 150° erhitzt. Der Rückstand erwies sich in der That, aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt, als identisch mit dem *p*-Aethoxytriphenylmethan.

0.1940 g Sbst.: 0.6215 g CO_2 , 0.1236 g H_2O .

$C_{21}H_{20}O$. Ber. C 87.50, H 6.94.

Gef. » 87.37, » 7.02.

Wird der Aether in einem geschlossenen Kölbchen erhitzt, durch das während des Versuches ein Luftstrom streicht, der weiter eine alkalisch-ammoniakalische Silbernitratlösung passirt, so ist in Letzterer

¹⁾ Diese Berichte 34, 3073 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 35, 3136 [1902].

³⁾ Diese Berichte 21, Ref. 85 [1888].

eine allerdings nur geringe Silberabscheidung zu bemerken. Im Kohlendioxidstrom erhitzt, blieb dagegen der Aether grösstentheils unverändert.

Die Untersuchung des *p*-Oxytriphenylcarbinols und seiner Derivate wird fortgesetzt.

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

594. Albert Neuburger: Ein Beitrag zur Geschichte der Elektrolyse des Wassers.

(Eingegangen am 7. October 1903.)

Als im Jahre 1789 die beiden holländischen Chemiker Deimann und Paets von Troostwyk die Versuche Lavoisier's, welche den Zweck hatten, Beiträge zur Theorie der Bildung des Wassers zu liefern, weiter fortsetzten, gelang ihnen zum ersten Mal die Zerlegung des Wassers in seine Bestandtheile mit Hülfe des elektrischen Stromes. Von da an begannen die verschiedenartigsten Versuche über die Elektrolyse des Wassers, die zuerst zu der Ansicht führten, es entsünde bei derselben ein Alkali und eine Säure. Diese Ansicht wurde dadurch hervorgerufen, dass man zur Elektrolyse einerseits mehr oder minder unreines Wasser benutzte, und dass man andererseits die Versuche in Glasgefässen vornahm, die sowohl vom Wasser selbst, wie unter dem Einflusse der bei der Elektrolyse des unreinen Wassers entstehenden Producte mehr oder minder angegriffen wurden. Am 30. April 1800 machten Nicholson und Carlisle die weitere Beobachtung, dass auch der von der wenige Tage zuvor entdeckten galvanischen Säule gelieferte Strom das Wasser zersetzte. Trotzdem sie durch einen am 2. Mai 1800 in einer geschlossenen Glasröhre angestellten Versuch feststellten, dass bei der Elektrolyse des Wassers Wasserstoff entbunden werde, so erkannten sie doch die Natur des Vorganges noch nicht richtig, und sie wurden durch die aus den Verunreinigungen des Wassers und des Glases entstehenden Producte irregeleitet. So fanden sie, dass bei Verwendung von Lakmustinctur eine Rothfärbung derselben am Zuleitungsdrahte des positiven Poles eintrete, und Cruikshank, der ihre Beobachtungen fortsetzte und sie noch auf eine Anzahl weiterer Pflanzenfarben ausdehnte, erkannte richtig, dass die Umgebung des negativen Drahtes alkalische Reaction zeigte.

Das Verdienst, diesen Irrthum aufgeklärt und bewiesen zu haben, dass bei der Elektrolyse des Wassers nur reiner Wasserstoff und