

digem Luftabschluß sehr veränderlich. Sie färben sich beim Stehen rot und lassen schließlich unter völliger Entfärbung der Flüssigkeit dunkelrotbraune Niederschläge fallen, die völlig neue Eigenschaften und eine komplizierte Zusammensetzung besitzen. Dies sind jedoch spätere Stadien eines Zersetzungsprozesses; die ersten Anfänge eines solchen sind physikalisch und chemisch kaum nachzuweisen. Hier muß die biologisch-toxikologische Methode helfend eingreifen; sie vermag bei minutiöser Durchführung auch die geringsten Veränderungen des Präparats durch die Erhöhung der Toxizität festzustellen und so den Chemiker zu neuen Versuchen und Verbesserungen anzuregen.

99. Hugo Kauffmann und Paul Pannwitz: Zur Kenntnis der Triphenylcarbinole. III.

(Eingegangen am 1. März 1912.)

Gewisse methoxyhaltige Triphenylcarbinole sind, wie H. Kauffmann in Gemeinschaft mit Ad. Grombach¹⁾ und J. Fritz²⁾ beobachtete, so leicht reduzierbar, daß kurzes Aufkochen mit alkoholischer Salzsäure sie unter Bildung von Acetaldehyd in das entsprechende Triphenylmethan-Derivat verwandelt³⁾. Da zu vermuten ist, daß diese höchst auffällige Eigenschaft im Zusammenhang mit den anderen Eigentümlichkeiten der Triphenylcarbinole steht, haben wir ihre Ursache zu ergründen versucht.

Das Reduktionsverfahren mit alkoholischer Salzsäure leidet unter dem Übelstande, daß es nicht allgemein anwendbar ist, da die Reduktionsprodukte unter diesen Versuchsbedingungen in manchen Fällen leicht verharzen. So wird z. B. das 2.4-Dimethoxy-triphenyl-carbinol wohl sehr leicht reduziert, das Reaktionsprodukt ist jedoch ein Harz, das sich nicht reinigen und näher charakterisieren läßt. Die Schuld an der Verharzung trägt nur der gleichzeitig entstehende Acetaldehyd, der sich mit dem Reduktionsprodukt zu

¹⁾ B. 38, 2702 [1905]. ²⁾ B. 41, 4423 [1908].

³⁾ Hierauf sind wohl auch einige Beobachtungen Gombergs zurückzuführen. Er erhielt beim Umkrystallisieren von Tritolychlormethan aus Alkohol neben Aldehyd Tritolylmethan (B. 35, 2399 [1902]); er hat jedoch dieser Reaktion keine weitere Beachtung geschenkt. An einer anderen Stelle gibt er an, daß beim Kochen von Triphenyljodmethan mit Alkohol Triphenylmethan entsteht (B. 35, 1836 [1902]).

komplizierteren Verbindungen kondensiert. Während das ganz reine, auf anderem Wege gewonnene 2,4-Dimethoxy-triphenyl-methan sogar langes Kochen mit alkoholischer Salzsäure anstandslos verträgt, verharzt es, wenn noch Acetaldehyd zugefügt wird, alsbald vollständig. Um die Verharzung zu vermeiden, prüften wir das Verhalten der Triphenylcarbinole gegen andere oxydierbare Stoffe und fanden in der Ameisensäure einen solchen, der sich für unsere Zwecke vorzüglich eignet¹⁾.

Die Ameisensäure reduziert viele Triphenylcarbinole so schnell und glatt, daß sie namentlich auch in rein präparativer Hinsicht vor jedem anderen Reduktionsmittel vorzuziehen ist. Kocht man das 2,4-Dimethoxy-triphenyl-carbinol mit Ameisensäure, so entfärbt sich die rote Lösung nach etwa 5 Minuten, und beim Erkalten krystallisiert das entsprechende Triphenylmethan-Derivat aus. Das Produkt ist nahezu rein und entsteht in sehr guter Ausbeute. Die Ameisensäure wird dabei zu Kohlensäure oxydiert und erlaubt daher, den Verlauf der Reaktion an Hand des entweichenden Kohlendioxyds zu verfolgen. Manche Carbinole entwickeln sehr rasch das Kohlendioxyd, andere wieder äußerst langsam.

Die Reduktion der Carbinole durch siedenden Alkohol vollzieht sich nur, wenn die Flüssigkeit stark sauer ist. Die Salzsäure läßt sich durch andere Mineralsäuren ersetzen, und wir haben mit alkoholischer Schwefelsäure oder Phosphorsäure gleichfalls Reduktionen ausgeführt. Salpetersäure erwies sich als wenig geeignet. Essigsäure zeigte sich als völlig wirkungslos.

Um der Ursache der leichten Reduzierbarkeit nachzuforschen, haben wir eine Reihe von Triphenylcarbinol-Derivaten sowohl nach der Salzsäure- als auch nach der Ameisensäure-Methode mit einander verglichen. Die Resultate beider Methoden laufen einander parallel und weisen infolgedessen darauf hin, daß der Reduktionsvorgang bei beiden in der gleichen Ursache wurzelt. Die Ergebnisse unserer Versuche, die zunächst nur zur Orientierung dienen, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. In Orthostellung zum Zentralkohlenstoff begünstigt das Methoxyl die Reduzierbarkeit in hohem Grade. In Parastellung übt es einen nur geringen fördernden Einfluß aus, der jedoch mit der Anzahl

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Während der Drucklegung dieser Abhandlung ist im Zentralbl., S. 726 eine Arbeit von A. Guyot und A. Kovache (C. r. 154, 121) referiert worden, in welcher gleichfalls über diese reduzierende Wirkung der Ameisensäure berichtet wird. Unsere Untersuchungen sind viel älteren Datums und bereits in der im Jahre 1909 von P. Pannwitz eingereichten Dissertation beschrieben.

der Methoxyle wächst, so daß 4.4'-Dimethoxy- und 4.4'.4'-Trimethoxy-triphenylcarbinol leichter reduziert werden als 4-Methoxy-triphenylcarbinol. In Metastellung hat das Methoxyl keine deutliche, vielleicht sogar eine schwach hindernde Wirkung. Von den drei Isomeren *o*-, *m*- und *p*-Methoxy-triphenylcarbinol wird somit das *ortho*-Derivat am leichtesten reduziert. Das Triphenylcarbinol selbst wird nur äußerst langsam reduziert.

2. Die Hydroxylgruppe verhält sich wie das Methoxyl. Das *o*-Oxy-triphenylcarbinol wird ebenso leicht reduziert wie das *o*-Methoxyderivat, während das *p*-Oxy-triphenylcarbinol schwer reduzierbar ist.

3. Halogene im Kern beeinflussen, soweit die Versuche bis jetzt reichen, die Wirkung der Methoxyle nicht in ausgesprochener Weise.

4. Triphenylmethan-Farbstoffe wie Fuchsin, Malachitgrün, Rosolsäure und Fluorescein, die man gewöhnlich als chinoid betrachtet¹⁾, werden durch alkoholische Salzsäure gar nicht oder nur in äußerst geringem Grad reduziert. Auch Chloranil wird nicht verändert.

5. Die Reduzierbarkeit und die basischen Eigenschaften der Triphenylcarbinole laufen einander nicht parallel; so ist das *o*-Methoxyderivat weniger basisch als die *para*-Verbindung, aber trotzdem viel leichter reduzierbar. Eher kann an eine Analogie mit der Farbe der Halochromie gedacht werden, denn das *ortho*-ständige Methoxyl vertieft diese Farbe viel stärker als das *para*-ständige.

Experimentelles.

Die Reduktionsversuche mit alkoholischer Salzsäure wurden in einem langhalsigen Kolben vorgenommen, dessen Verschuß ein Kork bildete, durch welchen 2 Glasröhren gingen. Die eine tauchte bis auf den Grund des Kolbens und diente zur Zuleitung von Luft oder bei schwer reduzierbaren Carbinolen von Salzsäuregas, während die andere, kurze, den Kolben mit einer Wasservorlage verband. Das abgewogene Carbinol wurde im Kolben mit einer bestimmten Menge alkoholischer Salzsäure übergossen und darauf die Mischung unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft bzw. Salzsäuregas zum Kochen erhitzt. Die Carbinole gingen stets mit mehr oder weniger intensiver Farbe in Lösung. Die Flüssigkeit entfärbte sich allmählich unter Entweichen von Aldehyddämpfen, die durch das Ableitungsrohr in die Wasservorlage gelangten und dort mit fuchsin-schwelliger Säure oder auch auf andere Weise nachgewiesen wurden. Als ungefähres Maß der Reduktionsgeschwindigkeit wurde die Zeit

¹⁾ Vergl. die auf S. 781 folgende Arbeit.

angesehen, die bis zur völligen Entfärbung der Lösung verstrich. Durch einen Kontrollversuch überzeugten wir uns, daß siedende alkoholische Salzsäure für sich allein beim Durchleiten von Luft keinen Aldehyd bildet. Die zur Reduktion dienende alkoholische Salzsäure wurde durch Sättigen von Alkohol mit gasförmigem Chlorwasserstoff bereitet.

Die Reduktionen mit Ameisensäure wurden in ähnlicher Weise vorgenommen. Das entstehende Kohlendioxyd wurde mittels eines Stromes trockner, kohlensäurefreier Luft zunächst durch eine Waschflasche mit Wasser und dann in eine Vorlage mit Kalkwasser eingeleitet. Die Waschflasche hatte den Zweck, die mitgeführten Ameisensäuredämpfe zurückzuhalten. Auch hier verlief die Reduktion in der Regel so, daß sich das Carbinol farbig in der Säure löste, und daß die Farbe allmählich wieder verschwand. Durch blinde Versuche wurde festgestellt, daß unter unseren Versuchsbedingungen kochende Ameisensäure für sich allein keine Trübung des vorgelegten Kalkwassers bewirkte. Die verwendete Säure war nahezu wasserfrei.

Das Triphenyl-carbinol selbst reduziert sich nach beiden Methoden nur sehr träge. Als 0.5 g mit 10 g alkoholischer Salzsäure behandelt wurden, trat nur langsam die Aldehydreaktion ein, und als man nach 1 Stunde die Lösung, aus welcher sich ein Öl ausgeschieden hatte, mit Wasser fällte, wurde eine bei 122° schmelzende Substanz erhalten, die aus einer Mischung von Triphenyl-methan und dem Carbinol bestand. Bei einem Versuch, der mit 1 g Triphenylcarbinol und 10 g Ameisensäure ausgeführt wurde, konnte eine deutliche Trübung des vorgelegten Kalkwassers erst nach 15 Minuten wahrgenommen werden. Nach 1-stündigem Kochen war das Carbinol noch nicht vollständig reduziert; die gelbe Lösung schied wieder auf Wasserzusatz eine Mischung von Triphenylmethan und -carbinol aus.

Methoxyhaltige Triphenyl-carbinole.

o-Methoxy-triphenyl-carbinol. Wir gewannen diese Substanz auf zwei verschiedenen Wegen, entweder durch Methylieren von *o*-Oxy-triphenylcarbinol oder durch Einwirkung von *o*-Jod-anisol-magnesium auf Benzophenon. Baeyer, der sie schon vor einigen Jahren beschrieb, hatte sie aus Brom-benzol-magnesium und Methylsalicylsäure-methylester hergestellt¹⁾. Da das *o*-Oxy-triphenylcarbinol eine leicht zugängliche Verbindung ist, empfiehlt sich der erste Weg am meisten. Löst man 5 g davon in 50 g warmer 5-proz. Natronlauge

¹⁾ A. 354, 168 [1907].

und versetzt unter Schütteln allmählich mit 5 g Dimethylsulfat, so scheidet sich schnell sein Methyläther in festen, weißen Flocken ab. Man filtriert noch heiß, weil sonst das Produkt durch das schwer lösliche Natriumsalz von noch unverändertem Oxycarbinol verunreinigt ist. Nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol schmilzt die Substanz bei 128° und zeigt die von Baeyer angegebenen Eigenschaften.

Die Reduktion erfordert nach Baeyer ein 3–4-stündiges Erhitzen mit Eisessig und Zinkstaub. Im Gegensatz hierzu beobachteten wir, daß die Substanz sehr leicht reduzierbar ist und nach unseren Verfahren in wenigen Minuten in das entsprechende Triphenylmethan verwandelt wird.

1 g Carbinol und 10 g alkoholische Salzsäure. Die rote Lösung entfärbte sich beim Kochen unter reichlicher Aldehydentwicklung innerhalb 5 Minuten. Beim Erkalten der Lösung krystallisierte das Reduktionsprodukt aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt von 114° zeigte.

0.5 g Carbinol, 10 g absoluter Alkohol und 2 g konzentrierte Schwefelsäure. Die rotgelbe Lösung entwickelte beim Erhitzen Aldehyd und war nach 10 Minuten nur noch hellgelb. Auf Wasserzusatz schied sie das Reduktionsprodukt aus, das nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol gleichfalls richtig schmolz.

1 g Carbinol und 10 g Ameisensäure. Entfärbung der roten Lösung unter rascher Kohlensäureentwicklung in 5 Minuten. Das mit Wasser ausgefallte Reduktionsprodukt schmolz nach der Krystallisation aus Alkohol wieder bei 114°.

m-Methoxy-triphenyl-carbinol. Die Darstellung dieser Substanz erfolgte auf die von Baeyer angegebene Art aus *m*-Methoxybenzoesäureester und Brom-benzol-magnesium¹⁾. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin wurde das Produkt in farblosen, kleinen Blättchen vom Schmp. 88° erhalten. Es ist in den üblichen Lösungsmitteln außer Ligroin leicht löslich und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure, ebenso in alkoholischer Salzsäure und in Ameisensäure, mit orangegelber Farbe auf. Es ist schwer reduzierbar.

1 g Carbinol und 10 g alkoholische Salzsäure. Bei halbstündigem Kochen erfolgte keine Reduktion, auch nicht, wenn ein Salzsäurestrom durch die Lösung geleitet wurde. Wurden überdies noch 10 g Chlorzink hinzugegeben, so trat innerhalb einer halben Stunde Reduktion ein und befand sich im Vorlagewasser Aldehyd. Das Reduktionsprodukt selbst war verharzt und konnte nicht isoliert werden. Die Verharzung wurde vom Aldehyd bewirkt, denn auf anderem Wege hergestelltes, reines *m*-Methoxytriphenylmethan verharzt gleichfalls beim Kochen mit Aldehyd und alkoholischer Salzsäure.

1 g Carbinol und 10 g Ameisensäure. Kochdauer 1 Stunde. Die orangefarbene Lösung entfärbte sich allmählich, entwickelte langsam Kohlensäure

¹⁾ A. 354, 171 [1907].

und schied ein brannes Öl aus, das beim Anreiben mit Alkohol fest wurde. Das Produkt wurde durch fünfmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und stellte das entsprechende Methan dar.

Das in der Literatur noch nicht beschriebene *m*-Methoxy-triphenyl-methan bildet bei 86° schmelzende Blättchen, die in Äther, Benzol und Chloroform leicht, in Alkohol und Eisessig schwerer löslich sind. In konzentrierter Schwefelsäure löste es sich mit gelber Farbe.

0.1868 g Sbst.: 0.5990 g CO₂, 0.1102 g H₂O.

C₂₀H₁₈O. Ber. C 87.59, H 6.57.

Gef. » 87.45, » 6.60.

p-Methoxy-triphenyl-carbinol wurde von Baeyer und Villiger aus Anissäureester mit Brombenzol-magnesium gewonnen¹⁾. Wir stellten die Substanz aus *p*-Methoxy-benzophenon und Brombenzol-magnesium her. Den von Bistrzycki und Herbst²⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 84° können wir gleichfalls bestätigen.

0.5 g Carbinol und 10 g alkoholische Salzsäure. Die Lösung, durch welche ein Salzsäurestrom geleitet wurde, entfärbte sich nach halbstündigem Kochen. Das Produkt war verharzt.

1 g Carbinol und 10 g Ameisensäure. Zur vollständigen Reduktion mußte eine halbe Stunde gekocht werden. Das Produkt schied sich als dunkles, langsam erstarrendes Öl aus und wurde nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Methylalkohol als *p*-Methoxy-triphenyl-methan identifiziert.

p,p'-Dimethoxy-triphenyl-carbinol stellten wir wie Baeyer und Villiger durch Oxydation des Dianisylphenylmethans mit Bleisuperoxyd³⁾, aber überdies auch aus *p*-Methoxybenzophenon und *p*-Jodanisolmagnesium her.

0.5 g Carbinol und 10 g alkoholische Salzsäure, bzw. 10 g Ameisensäure. Die Reduktion verlief etwas rascher als beim *p*-Methoxyderivat und erforderte etwa 20 Minuten langes Kochen. Bei der Salzsäure trat wieder Verharzung ein. Bei der Ameisensäure schied sich das Reduktionsprodukt zunächst ölig aus; es konnte durch einen Keim von Dianisyl-phenyl-methan zum Erstarren gebracht und als solches erkannt werden.

p,p',p''-Trimethoxy-triphenyl-carbinol wurde nach der Vorschrift von Baeyer und Villiger gewonnen⁴⁾.

0.5 g Carbinol und 10 g alkoholische Salzsäure, bzw. 10 g Ameisensäure. Die Reduktion war nach einer Viertelstunde beendet. Die Salzsäure bewirkte wieder Verharzung; die Ameisensäure schied beim Erkalten das Trianisyl-methan in langen weißen Nadeln aus.

o,p-Dimethoxy-triphenyl-carbinol wurde nach dem schon früher von uns beschriebenen Verfahren⁵⁾ aus 2.4-Dimethoxy-benzo-

¹⁾ B. 35, 3024 [1902]; 36, 2789 [1903]. ²⁾ B. 36, 2333 [1903].

³⁾ B. 36, 2787 [1903]. ⁴⁾ B. 35, 1197 [1902]. ⁵⁾ B. 43, 1210 [1910].

phenon und Brom-benzolmagnesium bereitet und in verschiedener Weise auf seine Reduzierbarkeit geprüft. Die Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub ist in einer Viertelstunde völlig beendet.

1 g Carbinol und 10 g alkoholische Salzsäure. Entfärbung unter Aldehydentwicklung innerhalb 5 Minuten. Das Produkt setzte sich harzig ab und schmolz bei 119°. Bei mehrmaliger Wiederholung wurden entweder unterhalb 124° schmelzende Harze erhalten oder manchmal ein in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslicher Körper vom Schmp. 135°, dessen Menge jedoch zu gering war, als daß seine Natur hätte festgestellt werden können.

0.5 g Carbinol, 2 g konzentrierte Schwefelsäure und 10 g Alkohol. Die Reduktion vollzog sich so schnell wie bei der Verwendung von Salzsäure. Das Produkt war wieder verharzt.

0.5 g Carbinol, 2 g sirupdicke Phosphorsäure und 10 g Alkohol. Eine Reduktion war nicht nachweisbar und trat erst ein, als die Menge der Phosphorsäure erhöht wurde. 0.5 g Carbinol, 5 g Phosphorsäure und 5 g Alkohol entfärbten sich erst im Verlauf von 12 Minuten. Die Reduktion vollzog sich also wesentlich langsamer als mit Salzsäure oder Schwefelsäure. Das Produkt war wieder harzig.

0.5 g Carbinol, 5 g Alkohol und 5 g oder 10 g Eisessig. Nach halbstündigem Kochen war in beiden Fällen noch keine Reduktion eingetreten und wurde das Carbinol unverändert zurückerhalten. Alkoholischer Eisessig übt somit keine reduzierende Wirkung aus.

1 g Carbinol und 10 g Ameisensäure. Völlige Entfärbung unter Kohlensäureentwicklung in 5 Minuten. Das *o,p*-Dimethoxy-triphenyl-methan krystallisierte beim Erkalten der Lösung aus und war nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol vollkommen rein. Schmp. 124°.

o,p'-Dimethoxy-triphenyl-carbinol stellten wir aus *p*-Methoxy-benzophenon und *o*-Jod-anisol-magnesium her. Die Substanz bildet nach der Krystallisation aus Ligroin oder Alkohol farblose Blättchen, die bei 115° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig und löst sich in konzentrierte Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

0.1700 g Sbst.: 0.4900 g CO₂, 0.0963 g H₂O.

C₂₁H₃₀O₃. Ber. C 78.75, H 6.25.

Gef. » 78.61, » 6.34.

Das *o,p'*-Dimethoxy-triphenyl-methan entsteht leicht aus diesem Carbinol beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig. Die Reduktion ist in 15 Minuten beendet. Dieses Triphenylmethan-Derivat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 94°, ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2 g Carbinol und 20 g alkoholische Salzsäure. Entfärbung innerhalb 5 Minuten. Das Produkt schied sich ölig ab, wurde allmählich fest und schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 94°.

1 g Carbinol und 10 g Ameisensäure. Entfärbung gleichfalls innerhalb 5 Minuten. Das Produkt wurde mit Wasser ausgefällt und schmolz wiederum nach dem Umkrystallisieren bei 94°. Nach beiden Methoden war das *o,p'*-Dimethoxy-triphenylmethan entstanden, wie die Analyse beweist.

0.1949 g Sbst.: 0.5917 g CO₂, 0.1170 g H₂O. — 0.1622 g Sbst.: 0.4926 g CO₂, 0.0940 g H₂O.

C₂₁H₂₀O₂ Ber. C 82.90, H 6.58.
Gef. » 82.80, 82.83, » 6.72, 6.48.

m,p-Dimethoxy-triphenyl-carbinol wurde nach dem Verfahren von Sachs und Thonet¹⁾ aus 3.4-Dimethoxy-benzophenon und Brombenzol-magnesium gewonnen. Das keines der Methoxye orthoständig ist, zeigt die Substanz eine erschwerte Reduzierbarkeit. Sachs und Thonet erhitzen zur Reduktion mit Zink und Eisessig 10 Stunden lang.

1 g Carbinol und 10 g alkoholische Salzsäure. Kochen unter Durchleiten von Salzsäure. Nach 20 Minuten trat Aufhellung der Farbe ein; nach einer halben Stunde war die Lösung nur noch gelb. Aldehydentwicklung. Das durch Wasser ausgefällte, ölige Produkt erstarrte allmählich und schmolz nach dem Krystallisieren aus Alkohol bei 110°, war also das *m,p*-Dimethoxy-triphenyl-methan.

1 g Carbinol und 10 g Ameisensäure. Nach einer halben Stunde war die rote Farbe der Lösung vollständig verschwunden. Das mit Wasser gefällte Produkt schmolz nach der Krystallisation ebenfalls bei 110°.

o,o',p'-Trimethoxy-triphenyl-carbinol wurde aus 2.4-Dimethoxy-benzophenon und *o*-Jodanisol-magnesium erhalten, und zwar zunächst als zähes Öl, das aber durch Anreiben mit ganz wenig Schwefelkohlenstoff zum Erstarren gebracht werden konnte. Die Substanz bildete nach fünfmaliger Krystallisation aus Alkohol farblose Körner vom Schmp. 119°, die in den meisten Lösungsmitteln leicht, in Ligroin sehr schwer löslich sind. Die Eisessiglösung ist in der Kälte gelb, in der Hitze rot; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelrot. Die Substanz ist leicht reduzierbar.

0.1688 g Sbst.: 0.4662 g CO₂, 0.0966 g H₂O.
C₂₃H₂₂O₄. Ber. C 75.43, H 6.29.
Gef. » 75.32, » 6.40.

1 g Carbinol und 10 g alkoholische Salzsäure. Vollständige Entfärbung unter Aldehydentwicklung schon in 4 Minuten. Das Produkt schied sich beim Erkalten ab und war verharzt.

1 g Carbinol und 10 g Ameisensäure. Entfärbung in etwa 5 Minuten. Das Produkt wurde durch Wasser ausgefällt und dreimal aus Alkohol krystallisiert. Es bildet farblose Blättchen vom Schmp. 118°, die das *o,o',p'*-Trimethoxy-triphenyl-methan darstellen.

¹⁾ B. 37, 3333 [1904].

0.1782 g Sbst.: 0.5156 g CO₂, 0.1053 g H₂O.

C₂₂H₂₂O₃. Ber. C 79.04, H 6.59.

Gef. » 78.91, » 6.61.

Oxy-triphenyl-carbinole.

o-Oxy-triphenyl-carbinol entsteht nach Baeyer aus Salicylsäuremethylester und Brombenzol-magnesium. Wir gewannen diese Substanz überdies auch aus Salol und ferner aus Salicylresorcin¹⁾.

1 g Carbinol und 10 g alkoholische Salzsäure. Entfärbung unter Aldehydentwicklung in 5 Minuten. Das mit Wasser ausgefällte Produkt war etwas harzig und wurde über das Natriumsalz gereinigt. Nach dem Auflösen in Benzol und Ausscheiden durch Ligroin schmolz es, wie Baeyer für das *o*-Oxy-triphenylmethan angibt, bei 124°.

1 g Carbinol und 10 g Ameisensäure. Kochdauer 5 Minuten. Das mit Wasser ausgefällte Produkt war nach zweimaliger Krystallisation aus Benzol-Ligroin rein.

p-Oxy-triphenyl-carbinol wurde nach der Vorschrift von Baeyer und Villiger²⁾ aus *p*-Methoxy-triphenylcarbinol durch Verseifen gewonnen. Die Reduktion von 0.5 g der Substanz mit 10 g alkoholischer Salzsäure oder 10 g Ameisensäure erforderte halbstündiges Kochen. In beiden Fällen war Verharzung eingetreten.

o, p'-Dioxy-triphenyl-carbinol wurde nach den Angaben Baeyers³⁾ aus 2.4'-Dioxy-benzophenon mit Brom-benzol-magnesium

¹⁾ Das Salicyl-resorcin wurde von Michael (B. 14, 658 [1881]) aus Salicylsäure und Resorcin gewonnen und als ein 2.2'.4'-Trioxy-benzophenon aufgefaßt. Als wir, um zu einem Trioxytriphenylcarbinol zu gelangen, die Substanz herstellten, fiel uns sofort auf, daß bei ihrer Bildung die Gegenwart eines Kondensationsmittels unnötig sein soll. Wir haben sie näher untersucht und gefunden, daß sie überhaupt gar kein Keton, sondern nichts anderes als der Resorcinester der Salicylsäure ist. Ihr Schmelzpunkt wird zu 133—134° angegeben; er steigt aber nach unseren Befunden bei wiederholter Krystallisation bis auf 139°, und dies ist die gleiche Temperatur, bei welcher auch der Cohnsche Salicylsäureresorcinester schmilzt (J. pr. [2] 61, 549 [1900]). Wir haben die Identität beider Stoffe auf verschiedenen Wegen festgestellt. Eine Mischung beider ändert den Schmelzpunkt nicht. Beide werden durch Alkali leicht in Salicylsäure und Resorcin gespalten. Beide setzen sich mit Brombenzolmagnesium zu *o*-Oxytriphenylcarbinol und Resorcin um. Dieses Resultat macht die Beobachtung Graebes (B. 32, 1680 [1899]) verständlich, daß das Salicylresorcin mit Anilin anstatt des erwarteten Phenylimins, das sich besonders leicht bilden sollte, Salicylphenylamid und Resorcin ergab. Auch die von Graebe und Eichengrün (A. 269, 320, 323 [1892]) konstatierte leichte Spaltbarkeit durch Schwefelsäure oder Ammoniak wird nun dadurch aufgeklärt.

²⁾ B. 36, 2791 [1903].

³⁾ A. 354, 178 [1907].

bereitet. Die Reduktion von 1 g Substanz mit 10 g alkoholischer Salzsäure bezw. Ameisensäure war in 5 Minuten nahezu beendet; die Produkte waren jedoch verharzt.

Wir haben versucht, noch weitere Oxy-triphenylcarbinole durch Verseifung der entsprechenden Methoxyverbindungen darzustellen. Da jedoch die Verseifung nicht gelang, und da anzunehmen ist, daß die hydroxylreicheren Carbinole bei unseren Reduktionsmethoden wahrscheinlich noch leichter verharzen, wurden diese Versuche einstellen abgebrochen.

Einfluß von Halogenen.

2,4-Dimethoxy-5-brom-triphenyl-carbinol. Das 2,4-Dimethoxy-triphenylcarbinol läßt sich unter geeigneten Bedingungen leicht bromieren, wobei vermutlich das Brom in den methoxylhaltigen Kern, und zwar in 5-Stellung eintritt. Die Bromierung in Chloroformlösung ergab unbefriedigende Resultate; dagegen verlief eine solche in Schwefelkohlenstoff glatt. Auch eine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure eignet sich zur Bromierung. Bei einem Überschuß von Brom entsteht besonders nach der letzteren Methode leicht ein höher bromiertes Produkt.

Die Substanz bildet nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und aus Eisessig farblose Prismen vom Schmp. 186°. Sie ist leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Äther und Benzol, sowie heißem Alkohol, schwer löslich in Ligroin. Die Lösung in Eisessig ist weinrot, die in konzentrierter Schwefelsäure dunkelrot.

0.1519 g Sbst.: 0.0710 g AgBr.

$C_{21}H_{19}O_3Br$. Ber. Br 20.05. Gef. Br 19.89.

2 g Carbinol und 6 g alkoholische Salzsäure. Die Reduktion trat sofort ein, nachdem das Carbinol in Lösung gegangen war. Aus der farblosen Flüssigkeit krystallisierte beim Erkalten das Reduktionsprodukt und bildet nach dreimaliger Krystallisation aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 176°. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe.

0.1864 g Sbst.: 0.0917 g AgBr.

$C_{21}H_{19}O_2Br$. Ber. Br 20.88. Gef. Br 20.93.

2 g Carbinol und 30 g Ameisensäure. Das Carbinol löste sich langsam mit roter Farbe und wurde, sobald es einmal gelöst war, rasch reduziert. Das Produkt krystallisierte beim Erkalten aus und schmolz nach zweimaliger Krystallisation aus Eisessig bei 176°.

2,4-Dimethoxy-5-chlor-triphenyl-carbinol. Versuche, diese Substanz aus dem 2,4-Dimethoxy-triphenylcarbinol durch direkte Einwirkung von Chlor herzustellen, führten nur zu harzigen Stoffen; die Anwendung von Antimontrichlorid als Halogenüberträger änderte

hieran nichts. Sehr gute Resultate wurden dagegen erzielt, als wir Phosphorpentachlorid als Chlorierungsmittel verwendeten. Wir lösten 4 g des 2,4-Dimethoxy-triphenylcarbinols in 20 g Chloroform, gaben unter Kühlung 8 g Pentachlorid hinzu, kochten das rote Reaktionsgemisch kurze Zeit, destillierten das Chloroform ab und zersetzten den Rückstand mit Eiswasser. Die sich ausscheidende hellgelbe Masse wurde zur Entfernung von Säure mit Ammoniak gewaschen und aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute 3,4 g. Die Substanz bildet farblose, prismatische Krystalle vom Schmp. 182°, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe und ist schwer löslich in Äther, Alkohol und Ligroin.

0.1967 g Sbst.: 0.0791 g AgCl.

$C_{21}H_{19}O_3Cl$. Ber. Cl 10.00. Gef. Cl 9.95.

2 g Carbinol und 60 g alkoholische Salzsäure. Die Reduktion verlief ebenso wie beim Bromderivat. Das Produkt krystallisierte beim Erkalten der entfärbten Lösung und wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Das 2,4-Dimethoxy-5-chlor-triphenylmethan wird so in Form farbloser, tafelförmiger Krystalle erhalten, die bei 159° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin.

0.1600 g Sbst.: 0.0672 g AgCl.

$C_{21}H_{19}O_2Cl$. Ber. Cl 10.49. Gef. Cl 10.39.

2 g Carbinol und 30 g Ameisensäure. Verlauf wie beim Bromderivat. Das Produkt krystallisiert beim Abkühlen aus und schmilzt nach dem Krystallisieren aus Alkohol bei 159°.

Das 2,4-Dimethoxy-5-chlor-triphenyl-methan kann auch aus dem 2,4-Dimethoxy-triphenylmethan gewonnen werden, und zwar durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf eine Chloroformlösung dieses Methans. Die auf verschiedenen Wegen dargestellten Präparate verhalten sich ganz gleich.

Stuttgart. Technische Hochschule.

100. Hugo Kauffmann und Albrecht de Pay: Über das *p*-Nitro-2,5-dimethoxy-benzophenon.

(Eingegangen am 1. März 1912.)

Um den Valenzausgleich beim Benzophenon und seinen Derivaten zu studieren, haben wir eine größere Reihe von substituierten Methoxy-benzophenonen hergestellt. Die erste von uns in Angriff genommene Substanz war das *p*-Nitro-2,5-dimethoxy-benzophenon, das wir aus *p*-Nitro-benzoylchlorid und Hydrochinon-dimethyläther gewannen, und das nach verschiedenen Richtungen besonderes