

dann in Wasser gegossen und nach einigen Tagen abfiltriert; man erhielt hierbei eine gelbe, halbfeste Substanz (luft-trocken ca. 20 g), welche mehrmals aus Eisessig und Alkohol umkrystallisiert wurde. Farblose, glänzende, prismatische Krystalle vom Schmp. 139°. Die Analyse zeigt, daß diese Substanz ein Benzhydrol-*o*-kresol ist.

0.2158 g Sbst.: 0.6946 g CO<sub>2</sub>, 0.1260 g H<sub>2</sub>O. — 0.1922 g Sbst.: 0.6177 g CO<sub>2</sub>, 0.1093 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 87.53, H 6.64. Gef. C 87.78, 87.65, H 6.54, 6.37.

### 3. Benzhydrol und Phenol.

15 g Benzhydrol und 3.75 g Phenol wurden in 90 ccm Eisessig und 22 ccm Schwefelsäure aufgelöst und das Gemisch dann auf dem kochenden Wasserbade, unter mechanischem Umrühren, 4 Stdn. erhitzt. Es schieden sich körnige Krystalle aus, welche abfiltriert, mit Essigsäure und Wasser ausgewaschen und in einem Vakuum-Exsiccator (über KOH) getrocknet wurden (ca. 18 g). Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus heißem Eisessig erhält man farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 166°.

0.1969 g Sbst.: 0.6603 g CO<sub>2</sub>, 0.1115 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 91.17, H 6.13. Gef. C 91.45, H 6.33.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.3400 g Sbst. in 9.9 g Benzol: 0.285° Depression.

Ber. Mol.-Gew. 592.3. Gef. Mol.-Gew. 611.0.

Nach diesen Resultaten ist die Substanz nichts anderes als Tribenzhydrol-phenol; nach van Alphen (l. c.) soll das *o*,*o'*,*p*-Tribenzhydrol-phenol bei 168° schmelzen.

## 397. Paul Schorigin und J. Makaroff-Semljanski: Über den Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Mendelejewschen Instituts zu Moskau.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1928.)

Der eine von uns<sup>1)</sup> hat diesen Äther unlängst durch Einwirkung von Triphenyl-methylchlorid auf Na-*p*-Kresolat in Form von glänzenden, farblosen Prismen vom Schmp. 114° erhalten. van Alphen<sup>2)</sup> stellte denselben Äther nach dem Helferichschen Verfahren — durch Einwirkung von Triphenyl-methylchlorid auf *p*-Kresol in Pyridin-Lösung — dar und schreibt ihm den Schmp. 81° zu. In einer zweiten Abhandlung behauptet van Alphen<sup>3)</sup>, daß dieser Äther wenigstens in zwei Formen (A, Schmp. 81° und B, Schmp. 95°) existieren soll; den Äther vom Schmp. 114° konnte er überhaupt nicht erhalten.

In Anbetracht dieser widersprechenden Angaben, haben wir den Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther einer erneuten Untersuchung unterzogen, und zwar in einem anderen Laboratorium, damit die im früheren Arbeitsraum etwa noch vorhandenen Keime der Form vom Schmp. 114° die Gewinnung von niedriger schmelzenden Formen nicht verhindern könnten. Der Äther

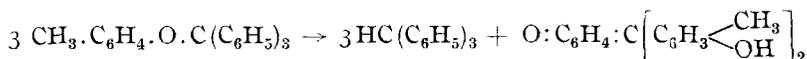
<sup>1)</sup> P. Schorigin, B. 60, 2369 [1927].

<sup>2)</sup> van Alphen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 287 [1927].

<sup>3)</sup> B. 61, 276 [1928].

wurde nach beiden, oben erwähnten Verfahren, und zwar mit demselben Resultat, dargestellt: Es entstand immer nur die Form vom Schmp. 114°. Die Versuche wurden mehrmals wiederholt, ohne daß wir dabei Andeutungen für die Existenz von irgendwelchen anderen Formen beobachtet hätten. Nur bei der Anwendung von ungenügend gereinigtem Triphenyl-methylchlorid und von nicht vollkommen trockenem Pyridin haben wir die niedriger schmelzenden Produkte erhalten — wohl infolge einer Beimengung von Triphenyl-carbinol, welches dem unreinen Chlorid beigemischt oder durch eine teilweise Hydrolyse während der Reaktion aus dem letzteren entstanden war.

Weiter haben wir die Versuche von van Alphen bezüglich des Verhaltens des Äthers beim Schmelzen mit entwässertem  $ZnCl_2$  wiederholt und dabei die Bildung von Triphenyl-methan konstatiert, jedoch in viel geringerer Menge, als van Alphen angibt. Hätte die Zersetzung nach der Gleichung von van Alphen:



stattgefunden, so sollte die Ausbeute an Triphenyl-methan ca. 70% vom Gewicht des angewandten Äthers betragen. Dagegen haben wir, als Hauptprodukt der Zersetzung, Triphenyl-carbinol (3.5—4 g aus 6 g des Äthers) und nur in untergeordneter Menge Triphenyl-methan (0.4—0.45 g) erhalten. Das spricht zugunsten eines anderen Mechanismus des Zersetzungsprozesses:  $ZnCl_2$ , besonders in Gegenwart von unvermeidlichen Feuchtigkeits-Spuren, wirkt bekanntlich bei erhöhter Temperatur als ein ziemlich stark saures Reagens; der betreffende Äther wird aber durch Salzsäure unter Bildung von Triphenyl-carbinol aufgespalten, das bei Einwirkung von *p*-Kresol, welches bei dieser Spaltung ebenfalls entsteht, teilweise reduziert wird. Solche Prozesse können sich auch in der  $ZnCl_2$ -Schmelze vollziehen, worauf allerdings die relativ große Ausbeute an Triphenyl-carbinol hinweist; die Zersetzung nach der obigen Gleichung von van Alphen scheint dagegen weniger wahrscheinlich zu sein.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther.

Wir beschreiben hier seine Darstellung nur nach dem Verfahren von Helferich, da die Gewinnung nach der Methode von Baeyer schon früher genügend ausführlich geschildert worden ist<sup>4)</sup>.

In 30 ccm absol. Pyridins<sup>5)</sup> wurden 6 g *p*-Kresol und 15 g Triphenyl-methylchlorid (vom Schmp. 110—111°) aufgelöst; das Gemisch wurde in einem Kolben, welcher mit einem durch ein  $CaCl_2$ -Rohr verschlossenen Luftkühler verbunden war, zuerst 5 Stdn. auf dem kochenden Wasserbade, dann auf einem Ölbade 30 Min. bis zum Sieden erhitzt; schließlich wurden 20 ccm Pyridin aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und der Rest, nach dem Erkalten, in 10-proz. Salzsäure eingegossen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgezogen; die ätherische Schicht wurde mehr-

<sup>4)</sup> P. Schorigin, B. 60, 2371 [1927].

<sup>5)</sup> Pyridin von Kahlbaum wurde mit BaO getrocknet, dann destilliert und über BaO aufbewahrt; Sdp. 115—116°.

mals mit Salzsäure, Kalilauge und Wasser ausgewaschen und dann über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Abtreiben des Äthers wurde der Rückstand aus Alkohol (mit Tierkohle) 2-mal umkrystallisiert; die Ausbeute an Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther beträgt ca. 80% der theoretischen. Farblose Krystalle vom Schmp. 113–114°.

0.2170 g Sbst.: 0.7074 g  $\text{CO}_2$ , 0.1237 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}$ . Ber. C 89.09, H 6.34. Gef. C 88.91, H 6.38.

Der Versuch wurde 4-mal mit demselben Resultat ausgeführt.

## 2. Verschmelzen von Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther mit $\text{ZnCl}_2$ .

Ein Gemisch von 6 g dieses Äthers und 3 g frisch entwässertem  $\text{ZnCl}_2$  wurde in einem Rundkölbchen (mit Luftkühler, dessen oberes Ende durch ein  $\text{CaCl}_2$ -Rohr verschlossen war) 30 Min. auf einem Ölbad bis auf 180° erhitzt. Die abgekühlte Masse wurde mit Benzol mehrmals ausgezogen, die benzolische Lösung 2-mal mit reiner Schwefelsäure gut ausgeschüttelt; die gelb gefärbte Schwefelsäure wurde dann in Wasser ausgegossen, wobei sich rosa-gefärbte Krystalle ausschieden; diese wurden abfiltriert und in Äther aufgelöst, die erhaltene Lösung wurde mit Kalilauge gewaschen. Nach dem Abtreiben des Äthers und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol wurden 4 g reines Triphenyl-carbinol (Schmp. 160–161°) erhalten. Die benzolische Lösung ergab ca. 0.45 g farbloser Krystalle, die nach 1-maligem Umkrystallisieren bei 91–92° schmolzen (Triphenylmethan).

## 398. R. Malachowski und M. Maslowski: Untersuchungen über Aconitsäuren, I.: Stereochemie der Aconitsäuren.

(Eingegangen am 27. Oktober 1928.)

Eine genauere Kenntnis der verwickelten Isomerie-Verhältnisse im Gebiete der Glutaconsäure und ihrer Substitutions-Produkte verdankt man in erster Reihe den Untersuchungen von Feist und von Thorpe. In theoretischer Hinsicht gehen die Ansichten der beiden Forscher allerdings auseinander. Von Feist wird die bei den alkylierten Glutaconsäuren vorkommende Isomerie als geometrische gedeutet; dagegen führt Thorpe den Begriff einer besonderen „normalen“ Form ein, die durch eine symmetrische Formel mit freien Valenzen am  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Kohlenstoff-Atom veranschaulicht wird<sup>1)</sup>. Insbesondere sollen die Glutaconsäure selbst, sowie die Aconitsäure (=  $\beta$ -Carboxy-glutaconsäure) im stabilen Zustand symmetrisch gebaut sein (Formel I). Die Aconitsäure vermag außerdem, wie Bland und Thorpe<sup>2)</sup> angeben, in einer „labilen“ Form aufzutreten, die sich bei der Hydratation des ebenfalls „labilen“ Anhydrids, der sog. „Hydroxy-anhydrosäure“ vom Schmp. 135° als eine bei 173° schmelzende Verbindung bilden soll. Der „labilen“ Säure teilt Thorpe die übliche Formel einer Propen- $\alpha, \beta, \gamma$ -tricarbonsäure zu.

<sup>1)</sup> Eine zusammenfassende Darstellung findet man bei F. Feist, A. **370**, 41 [1909].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **101**, 1490 [1912].