

trales Kupfersalz erwarten liess (10.76 pCt. Kupfer statt 9.25 pCt.). Auch Elbs und Tölle¹⁾ haben von der Triphenylessigsäure kein normales Kupfersalz erhalten können.

Die Condensation von Benzilsäure mit weiteren einwerthigen Phenolen ist von Hrn. Geipert²⁾ im unterzeichneten Laboratorium bereits eingehend untersucht worden.

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

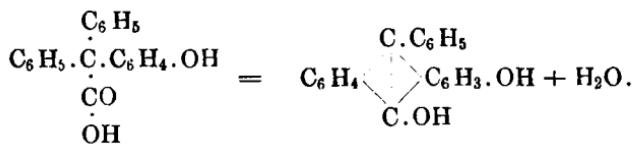
**468. A. Bistrzycki und C. Herbst: Ueber das
p-Oxytriphenylcarbinol.**

[I. Mittheilung.]

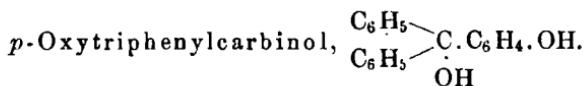
(Eingegangen am 14. August 1901.)

Wie Bernthsen³⁾ gezeigt hat, lässt sich Formyldiphenylamin unter intramolekularer Wasserabspaltung in Acridin überführen.

Es erschien daher sehr wohl möglich, dass die in der vorstehenden Abhandlung beschriebene *p*-Oxytriphenylessigsäure in analoger Reaction ein Oxy-Phenylanthranol liefern könnte:



Aus diesem Grunde wurde die genannte Säure der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure unterworfen⁴⁾.



Werden 2 g *p*-Oxytriphenylessigsäure mit 80 ccm concentrirter destillirter Schwefelsäure allmäglich unter Kühlung übergossen, so löst sich erstere Säure unter starker Gasentwickelung und zwar mit gelber Farbe, welche schnell in ein tiefes Roth übergeht. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser fällt aus der gekühlten schwefelsauren Lösung ein flockiger, orange gefärbter Niederschlag (1.5 g) aus,

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 32, 625 [1885].

²⁾ Ueber die Condensation von Benzilsäure mit einigen einwerthigen Phenolen. Inaug.-Dissert. Freiburg (Schweiz) 1900.

³⁾ Ann. d. Chem. 224, 6 [1884].

⁴⁾ Die ersten Vorversuche in dieser Richtung habe ich gemeinsam mit Nowakowski angestellt, jedoch ohne entscheidende Resultate. Bistrzycki.

welcher aus heisser, 50-procentiger Essigsäure auf Zusatz von viel heissem Wasser in glänzenden, orange gefärbten, kleinen Täfelchen krystallisiert (Substanz der Analysen I und II). Minder gut krystallisiert wird die Verbindung erhalten, wenn ihre kalte Lösung in Chloroform langsam mit Ligroin versetzt wird (Substanz der Analyse III). Auch aus Benzol (Analyse IV), in welchem sie ziemlich schwer löslich ist, kann die Verbindung krystallisiert erhalten werden, endlich auch aus Benzol-Ligroin (Analyse V). Die letzteren Krystallisationen aus den indifferenten Lösungsmitteln bezweckten zu beweisen, dass das Reactionsproduct — im Gegensatz zu einem später zu beschreibenden ätherartigen Anhydrid — durch das Umkrystallisiren aus wässriger Essigsäure nicht verändert wird.

Da die Substanz schon bei 70° verwittert, wurde sie zur Analyse im Vacuum über Natronkalk und (bei III—V) Paraffin¹⁾ getrocknet.

I. 0.1610 g Sbst.: 0.4834 g CO₂, 0.0845 g H₂O. — II. 0.1742 g Sbst.: 0.5245 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — III. 0.1995 g Sbst.: 0.6030 g CO₂, 0.1050 g H₂O. — IV. 0.2007 g Sbst.: 0.6255 g CO₂, 0.1125 g H₂O. — V. 0.1967 g Sbst.: 0.5945 g CO₂, 0.1060 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₂. Ber. C 82.60, H 5.79.

Gef. » I. 81.89, II. 82.44, III. 82.43, IV. 82.41, V. 82.44.
» H I. 5.83, II. 5.86, III. 5.84, IV. 6.03, V. 5.98.

Die Analysen zeigen, dass bei der Reaction keine Abspaltung von Wasser stattgefunden hat, sondern eine solche von Kohlenoxyd. Ein Condensationsversuch, bei welchem das sich entwickelnde Gas aufgefangen und qualitativ untersucht wurde, bestätigte das Vorliegen von Kohlenoxyd²⁾. Das absolut schwefelfreie Reactionsproduct ist demnach als *p*-Oxytriphenylcarbinol zu betrachten. Es reiht sich diese Verbindung den Benzeinen (*p*₂-Dioxytriphenylcarbinoleu) und den Aurinen an.

Das *p*-Oxytriphenylcarbinol schmilzt bei 138—139°. Es ist schon in der Kälte leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton, etwas weniger leicht in Chloroform, noch weniger in siedendem Benzol. Auch in kalter, verdünnter Kalilauge löst sich der Körper und zwar farblos auf, während er von Sodalösung erst bei längerem Kochen und auch dann nur unvollständig aufgenommen wird.

Da von einem Oxytriphenylcarbinol nicht zu erwarten war, dass es gefärbt sei, haben wir viel Mühe darauf verwandt, unser Product farblos zu erhalten. Das gelang schliesslich nahezu — nachdem die Behandlung des Rohproductes mit verschiedenen Reductionsmitteln er-

¹⁾ C. Liebermann, diese Berichte 12, 1294 [1879].

²⁾ Auch aus Benzilsäure spaltet sich übrigens beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd ab. Klinger und Standke, diese Berichte 22, 1214 [1889].

folglos geblieben war — durch vielfaches (etwa sechsmaliges) Umkrystallisiren aus Essigsäure + Wasser.

Die so erhaltenen Krystalle erwiesen sich einzeln unter dem Mikroskop als völlig ungefärbt, während sie in grösserer Anzahl ein schwach gelbliches Pulver darstellten.

p₂-Dioxy-hexaphenyl-dimethyläther, O[C(C₆H₅)₂.C₆H₄.OH]₂.

Recht bemerkenswerth ist das Verhalten des Oxycarbinols beim Erhitzen. Schon bei 70° verwittern die Krystalle und nehmen hierbei eine etwas dunklere Farbe an. Die bei dieser Temperatur bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz wurde sowohl direct analysirt (Analyse I), wie auch nach dem Umkrystallisiren aus Benzol (Analyse II).

0.1632 g Sbst.: 0.5105 g CO₂, 0.0868 g H₂O. — 0.2496 g Sbst.: 0.7800 g CO₂, 0.1320 g H₂O.

C₃₈H₃₀O₃. Ber. C 85.39, H 5.61.
Gef. » 85.23, 85.23, » 5.91, 5.87.

Den Analysen zufolge hat sich aus je zwei Molekülen des Oxycarbinols ein Molekül Wasser abgespalten.

Das Reactionsproduct ist in Alkali namentlich beim Erwärmen löslich, wenn auch merklich schwieriger als das Oxycarbinol. Somit kann die Anhydrisirung nur das Carbinolhydroxyl betroffen haben¹⁾, wonach die Bildung eines substituirten Methyläthers, \geqslant C.O.C \leqslant , anzunehmen ist.

Um diese Wasserabspaltung ganz sicher zu stellen, wurde das Oxycarbinol in eine U-Röhre gebracht und in einem auf 90° erhitzen Schwefelsäurebade unter Durchleiten von trockner Luft so lange erhitzt, bis ein vorgelegtes Calciumchloridrohr keine Gewichtszunahme mehr erfuhr.

2.0758 g Sbst.: 0.0690 g H₂O. — 0.6364 g Sbst.: 0.0210 H₂O.
2 C₁₉H₁₆O₂ — H₂O. Ber. H₂O 3.26. Gef. H₂O 3.32, 3.29.

Noch auffallender als diese leichte Aetherbildung aus dem Carbinol ist die Thatsache, dass sich der Aether überaus leicht in das Carbinol zurückverwandelt. Das geschieht schon beim Umkrystallisiren des Aethers aus 50-procentiger Essigsäure, wie die Analysen der so bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen und im Vacuum getrockneten Producte beweisen:

0.2106 g Sbst.: 0.6365 g CO₂, 0.1160 g H₂O. — 0.1735 g Sbst.: 0.5250 g CO₂, 0.0940 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₂. Ber. C 82.60, H 5.79.
Gef. » 82.43, 82.53, » 6.12, 6.00.

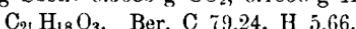
¹⁾ Triphenylcarbinol ist nach Hemilian in Alkali unlöslich (diese Berichte 7, 1207 [1874]).

In seinen physikalischen Eigenschaften lässt sich der Aether von dem Carbinol nicht leicht unterscheiden. Der Schmelzpunkt ist der gleiche, was leicht erklärlich ist, da ja das Carbinol schon bei 70°, ohne zu schmelzen, in den Aether übergeht. Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind nahezu die gleichen; dagegen krystallisiert der Aether aus Benzol in mikroskopischen Nadelchen, während das Oxycarbinol viel grössere Tafeln bildet.

p-Acetoxy-triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.O.COCH_3).OH$.

Kocht man das *p*-Oxytriphenylcarbinol mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat einige Minuten, lässt das Gemisch nach Zusatz von kaltem Wasser 1–2 Stunden stehen und krystallisiert das ausgeschiedene Rohproduct aus Eisessig um, so erhält man ein in Alkali unlösliches Monoacetyl derivat¹). Analysen²):

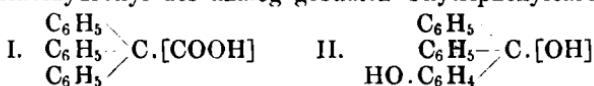
I. 0.2617 g Sbst.: 0.7615 g CO_2 , 0.1400 g H_2O . — II. 0.1980 g Sbst.: 0.5743 g CO_2 , 0.1020 g H_2O . — III. 0.1825 g Sbst.: 0.5300 g CO_2 , 0.0952 g H_2O . — IV. 0.1935 g Sbst.: 0.5635 g CO_2 , 0.1050 g H_2O .



Gef. C I 79.36, II 79.11, III 79.21, IV 79.42.

» H » 5.93, » 5.85, » 5.79, » 6.02.

Es hat also weder eine Acetylierung des Carbinolhydroxyls noch eine Aetherbildung an demselben stattgefunden. Da Letztere beim Erhitzen des Carbinols für sich so leicht eintritt (siehe oben), ist ihr Ausbleiben auffallend. Dagegen überraschte es uns nicht allzusehr, dass das Carbinolhydroxyl unacetyliert geblieben war. Wenn, wie in der vorstehenden Abhandlung erörtert wurde, die Carboxylgruppe in den triarylirten Säuren, z. B. in der Triphenylessigsäure (I), einen besonderen, merkwürdig schwach sauren Charakter annimmt, so erscheint es nicht sehr sonderbar, dass auch das Carbinolhydroxyl des analog gebauten Oxytriphenylcarbinols (II)



irregulär functionirt, was vielleicht in beiden Fällen auf sterische Ursachen zurückzuführen ist³). Wir sind bereits mit Versuchen beschäftigt, um die hier obwaltenden Verhältnisse weiter aufzuklären, möchten aber nicht verfehlten, darauf hinzuweisen, dass demnächst eine Arbeit von Herzig und Wengraf⁴) zu erwarten ist, die sich

¹) Ein Diacetyl derivat $C_{23}H_{20}O_4$ müsste enthalten C 76.67, H 5.56, ein diacetyliertes Anhydrid $C_{42}H_{34}O_5$: C 81.55, H 5.50.

²) Die Analysen röhren von Substanzen aus vier verschiedenen Darstellungen her.

³) Vergl. Bistrzycki in der Inaug.-Dissertation von R. Geipert, Freiburg (Schweiz). 1900, S. 15–16.

⁴) Vergl. Chem.-Ztg. 25, 535 [1901], Sitzungsbericht.

auf das gleiche Thema — das anomale Verhalten des Hydroxyls im Triphenylcarbinol — bezieht.

Das *p*-Acetoxytriphenylcarbinol krystallisiert in farblosen, mikroskopischen Täfelchen, die bei 136° schmelzen. Sie sind in Aceton, Aether, Chloroform schon in der Kälte leicht löslich, ein wenig schwerer in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich jedoch in Ligroin. Von verdünnter, kalter Kalilauge werden sie nicht aufgenommen.

p-Diacetoxy-hexaphenyl-dimethyläther,
 $O[C(C_6H_5)_2.C_6H_4.O.COCH_3]_2$,

wurde durch Acetylieren des obigen Dioxyhexaphenyldimethyläthers ganz so wie die eben beschriebene Acetylverbindung gewonnen (Analyse I). Dieselbe Verbindung haben wir einmal auch erhalten beim Acetylieren des Oxytriphenylcarbinols nach dem Verfahren von Franchimont¹⁾, d. h. durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, das eine Spur concentrirter Schwefelsäure enthielt (Analyse II). Im letzteren Falle findet also neben der Acetylierung gleichzeitig Aetherbildung statt.

0.2034 g Sbst.: 0.6065 g CO_2 , 0.1070 g H_2O . — 0.1825 g Sbst.: 0.5452 g CO_2 , 0.0956 g H_2O .

$C_{42}H_{34}O_5$. Ber. C 81.55, H 5.50.
 Gef. » 81.36, 81.48, » 5.84, 5.78.

Bei einer Wiederholung der Acetylierung des Oxycarbinols nach Franchimont, unter anscheinend genau den gleichen Bedingungen, erhielten wir indessen wieder das Acetoxycarbinol (Analyse IV des selben).

Der Diacetoxyhexaphenyl-dimethyläther krystallisiert aus Eisessig in sechsseitigen, flachen Tafeln. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind von denen des Acetoxytriphenylcarbinols nicht merklich verschieden. Schmp. 136—137°.

p-Benzoxy-triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.O.CO)C_6H_5.OH$.

Die Benzoylierung des Oxycarbinols nach Lossen²⁾ und Baumann wurde vorgenommen unter Verwendung von 0.92 g Carbinol, 3.7 g Benzoylchlorid und 27 g 10-prozentiger Natronlauge. Das Rohprodukt krystallisiert aus Benzol-Ligroin in farblosen, mikroskopischen Prismen vom Schmp. 132°, die in Aceton, Chloroform, Aether, Benzol in der Kälte, in Alkohol und Eisessig erst beim Kochen löslich, in Ligroin und verdünnter Kalilauge unlöslich sind.

¹⁾ Compt. rend. 89, 711 [1879]; vergl. Skraup, Monatsh. 19, 458 [1898]; Freyss, Chem. Centralbl. 1899 [I], 835.

²⁾ Ann. d. Chem. 265, 148 Anmerk. [1891].

0.1865 g Sbst.: 0.5625 g CO₂, 0.0940 g H₂O.

C₂₆H₂₀O₃. Ber. C 82.10, H 5.29.

Gef. » 82.26, » 5.60.

Die Analyse stimmt zwar gut auf ein Monobenzoylderivat, da aber der Unterschied in der Zusammensetzung gegenüber dem Dibenzoylderivat nur sehr klein ist, wurde noch die Acylierung mit *m*-Nitrobenzoylchlorid (unter sonst gleichen Bedingungen) ausgeführt.

p-(*m*-Nitrobenzoxy-)triphenylcarbinol,
(C₆H₅)₂C(C₆H₄.O.COC₆H₄.NO₂).OH,

krystallisiert aus Benzol-Ligroin in zu Büscheln vereinigten, mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 150°. Die Löslichkeitsverhältnisse ähneln denen des Monobenzoylproducts.

0.2216 g Sbst.: 0.5960 g CO₂, 0.0940 g H₂O. — 0.2170 g Sbst.: 7.0 ccm N (24°, 709 mm).

C₂₆H₁₉O₅N. Ber. C 73.40, H 4.47, N 3.27.

Gef. » 73.35, » 4.71, » 3.38.

Ein Bis-[Nitrobenzoyl]-derivat würde 70.96 C, 3.94 H und 4.87 N verlangen. Demnach ist auch hier nur ein Hydroxyl des Oxycarbinols acyliert worden und zwar das Phenolhydroxyl, weil das Product in verdünnter, wässriger Kalilauge ganz unlöslich ist.

Dibrom-*p*-oxy-triphenylcarbinol, (C₆H₅)₂C(C₆H₂Br₂.OH).OH.

Die Dibrom-*p*-Oxytriphenylessigsäure (vergl. die vorstehende Abhandlung) spaltet, analog der nicht bromirten Säure, bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd ab, jedoch erst beim Erwärmen auf 50°. Das Rohproduct, ein ziegelrother Niederschlag, krystallisiert aus Eisessig in vierseitigen Täfelchen, die unter Braunfärbung und nach vorhergehendem Erweichen bei 225° schmelzen. Sie sind in Chloroform und in Benzol schon in der Kälte löslich, in Alkohol, Eisessig, Aceton, Aether erst beim Kochen, in Ligroin so gut wie unlöslich. In verdünnter Kalilauge sind sie selbst beim Erwärmen nur mangelhaft löslich.

0.1990 g Sbst.: 0.3970 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.2275 g Sbst.: 0.2050 g AgBr.

C₁₉H₁₄O₂Br₂. Ber. C 54.54, H 3.34, Br 38.27.

Gef. » 54.41, » 3.62, » 38.35.

Tetrabrom-*p*-diacetoxy-hexaphenyl-dimethyläther,
O[C(C₆H₅)₂.C₆H₂Br₂.O.COCH₃]₂.

Das vorstehend beschriebene Bromproduct wird bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht allein im Phenolhydroxyl acetyliert, sondern erfährt auch eine Anhydrisirung im Carbinolhydroxyl. Es krystallisiert aus Eisessig in mit einander verwachsenen, flachen, mikroskopischen Tafeln, die bei 171° nach vor-

hergehendem Erweichen schmelzen. Sie sind in Aceton, Chloroform und Benzol schon in der Kälte leicht löslich, in Alkohol und Eisessig erst beim Kochen, in Aether und Ligroin fast unlöslich.

0.2014 g Sbst.: 0.3995 g CO_2 , 0.0640 g H_2O . — 0.1772 g Sbst.: 0.3498 g CO_2 , 0.0550 g H_2O .

$\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{O}_5\text{Br}_4$. Ber. C 53.96, H 3.20.
Gef. » 54.10, 53.84, » 3.53, 3.44.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

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

469. A. Bistrzycki und K. Wehrbein: Synthese rein aromatischer tertiärer Säuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Unter rein aromatischen tertiären Säuren verstehen wir solche, bei denen die Carboxylgruppe an einem Kohlenstoffatom haftet, dessen übrige drei Affinitäten an drei Benzolkerne direct gebunden sind. Die einfachste derartige Säure und — soviel uns bekannt — zugleich die einzige¹⁾ bisher dargestellte²⁾ ist die Triphenylessigsäure. Nach Elbs und Tölle³⁾, welche diese Säure relativ am eingehendsten untersucht haben, besitzt dieselbe einen so merkwürdigen chemischen Charakter, dass sie ein noch specielles Studium durchaus verdient. Man sollte erwarten, dass durch Einführung dreier Phenylgruppen für drei Wasserstoffatome die sauren Eigenschaften der Essigsäure vermehrt würden; die ist jedoch nicht der Fall, die Triphenylessigsäure ist eine so schwache Säure, dass nach dem gewöhnlichen Verfahren ihre Salze gar nicht gewonnen werden können. Es muss das durch die Bindung der Carboxylgruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom bedingt sein; denn die Trimethyllessigsäure bildet auch wenig beständige und leicht saure Salze⁴⁾ (E. und T.). Nicht minder auffällig ist, dass die Tri-

¹⁾ Eine zweite derartige Säure, die Di-*p*-tolylphenylessigsäure, glaubte Thörner unter den Händen gehabt zu haben (Ann. d. Chem. 189, 123 [1877]). Er hat aber später diese Annahme selbst als unwahrscheinlich bezeichnet (Thörner und Zincke, diese Berichte 11, 70, Anm. 2 [1878]). Vergl. Auger, Bull. d. l. Soc. chim. [3] 21, 452 [1899].

²⁾ Abgesehen von den vorstehend von Bistrzycki und Nowakowski beschriebenen.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 32, 622 [1885].

⁴⁾ Butlerow, Ann. d. Chem. 173, 359 [1874].