

Ausbeute an *p*-Benzochinon aus dem Bichromat-Schwarz.

Falls das Bichromat-Schwarz wirklich die ihm weiter oben zugeschriebene Formel II. bzw. III. besitzt, müssen fünf von seinen elf Benzolkernen zu Chinon oxydierbar sein; das Schwarz muß deshalb ebenfalls 53.5 % seines Gewichtes an Chinon liefern. Die Bestimmung des sich bei der Oxydation mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure bildenden Chinons wurde ganz in der gleichen Weise wie oben (S. 3770) durchgeführt und ergab die folgenden Resultate:

I.	0.1380 g	der Base des Bichromat-Schwarz	erfordert.	10.2 ccm	$\frac{1}{10}$ Thiosulfat	
II.	0.2000	» » » » »		14.0	» »	
III.	0.2793	» » » » »		17.4	» »	
IV.	0.2086	» » » » »		13.8	» »	

Chinon gef. I. 40.0, II. 37.8, III. 37.8, IV. 35.8 %.

Die erzielte Ausbeute an Chinon bleibt demnach in diesem Fall, selbst wenn man wieder 5 % für Verluste infolge zu weit gehender Oxydation hinzuaddiert, etwas weiter hinter dem theoretisch zu erwartenden Betrage zurück. Es ist aber zu berücksichtigen, daß der hydroxylierte Kern, dessen Wasserstoffatome leichter substituierbar sind, kein Chinon zu liefern vermag, so daß man dann mit 42.8 % (statt 53.5 %) Chinon-Ausbeute zu rechnen hat.

Die Anzahl der chinoiden Gruppen im Chlorat- und Bichromat-Anilinschwarz bleibt auch jetzt noch eine offene Frage. Obwohl in den aufgestellten Formeln ihre Zahl provisorisch zu drei angenommen ist, so würde die Fähigkeit der Basen, sich mit 2 Mol. Salzsäure fester zu vereinigen, doch mit einer dichinoiden Konstitution in besserer Übereinstimmung stehen. Auf alle Fälle ist aber aus den bei der Oxydation und Reduktion zu beobachtenden Veränderungen in der Farbe darauf zu schließen, daß mehr als eine chinoiden Zwischenstufe existiert.

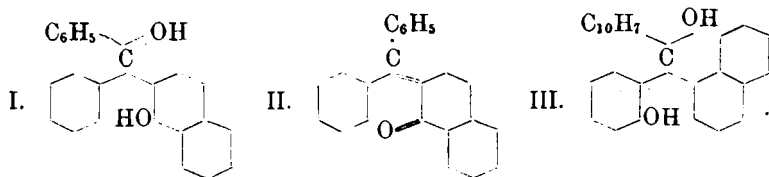
#### 480. Hugo Kauffmann und Max Egner: Zur Kenntnis der Triphenyl-carbinole. IV.

(Eingegangen am 10. November 1913.)

Wie H. Kauffmann und P. Pannwitz<sup>1)</sup> feststellten, gehen Triphenylcarbinole, welche ein Methoxyl in *ortho*-Stellung zum Zentralkohlenstoff bergen, schon durch schwache Reduktionsmittel sehr leicht in die entsprechenden Methane über. Um weitere Erfahrungen

<sup>1)</sup> Zur Kenntnis der Triphenylcarbinole, III., B. 45, 766 [1912].

über den spezifischen Einfluß der *ortho*-Stellung zu sammeln, haben wir nach andren Reaktionen gesucht, bei welchen die *ortho*-Derivate gleichfalls eine besondere Rolle spielen. Eine solche Reaktion ist die Umwandlung der *o*-Oxy-triphenylcarbinole in Xanthene<sup>1)</sup>. Wohl liegt hier der Einwand nahe, daß bei dieser Reaktion die *ortho*-Derivate nur darum eine Bevorzugung genießen, weil in der *meta*- und *para*-Reihe eine analoge Umwandlung aus strukturellen Gründen ausgeschlossen sei. Wir vermuteten jedoch, daß die *ortho*-Stellung des Hydroxyls, obgleich sie selbstverständlich als notwendige Vorbedingung für die Xanthen-Bildung angesehen werden muß, dennoch keine zureichende Hauptbedingung ist, und daß andre Faktoren, welche mit der Valenzverteilung zusammenhängen, von maßgebenderem Einfluß sind. Diese Vermutung hat sich bestätigt, denn wir sind bei unseren Nachforschungen einem Vertreter der *o*-Oxy-triphenylcarbinole begegnet, bei welchem die Xanthen-Bildung nicht eintrat.



Diese Substanz ist das  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -naphthyl-diphenyl-carbinol (Formel I). Beim Erhitzen spaltet dieser Stoff zwar ebenfalls Wasser ab und geht sogar in eine Verbindung von der Bruttoformel des entsprechenden Xanthens über; da das Produkt intensiv rote Krystalle bildet, liegt aber zweifellos kein Xanthen vor. Das Auftreten der Farbe spricht dafür, daß die Wasser-Abspaltung sich in andrem Sinne vollzogen hat, und daß das Produkt als ein Chinon, als das *o*-Naphthofuchson (Formel II), aufzufassen ist. Um es zu gewinnen, erhitzt man das Carbinol auf über 140°; geht man nur bis 120°, so entsteht ein andrer Stoff, der noch tiefer rot ist und noch ein halbes Molekül Wasser enthält. Da das Chinon bei 139° und dieses Zwischenprodukt bei 143° schmilzt, so kann letzteres leicht übersehen werden. Das Zwischenprodukt steht offenbar den Chinhydrone nahe, und in der Tat vermag man es auch durch Zusammenkrystallisieren äquimolekularer Mengen Chinon und Carbinol herzustellen.

Außer der roten Farbe sprechen noch weitere Gründe dafür, daß das Produkt kein Xanthen ist. Das Produkt löst sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure mit derselben grünen Halochromie wie das

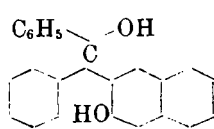
<sup>1)</sup> Baeyer, A. 354, 168 [1907].

Carbinol. Ferner kann es auf einfachem Wege wieder in das Carbinol zurückverwandelt werden, z. B. dadurch, daß man es lange Zeit mit 90-proz. Alkohol kocht oder daß man zu seiner alkoholischen Lösung Natronlauge gibt und das allmählich sich abscheidende Natriumsalz des Carbinols mit Essigsäure versetzt.

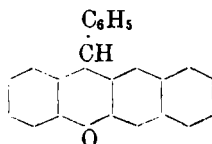
Chinone von der Art des hier beschriebenen sind übrigens schon bekannt. Clough<sup>1)</sup> gelangte durch Kondensation von Benzophenonchlorid mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthol zu Isomeren unseres Produktes.

Was unser Carbinol von dem gewöhnlichen *o*-Oxy-triphenylcarbinol unterscheidet, ist das Vorhandensein eines Naphthalin-Skeletts, und man könnte geneigt sein, in diesem Umstande den zureichenden Grund für den ungewöhnlichen Verlauf der Wasser-Abspaltung zu erblicken. Eine solche Erklärung kann jedoch nicht in Betracht kommen, denn beim *o*-Oxy-phenyl-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol (Formel III), das sogar zwei Naphthalinreste enthält, vollzieht sich die Xanthenbildung ohne Schwierigkeit und schon so leicht, daß die Reinherstellung des Carbinols besondere Vorsicht erfordert. Schon beim Umkrystallisieren findet in diesem Falle die Umwandlung statt.

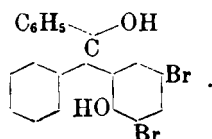
Wir haben ferner das 3-Oxy- $\beta$ -naphthyl-diphenyl-carbinol (Formel IV) untersucht, da es abweichend vom eben genannten und übereinstimmend mit dem abnorm sich verhaltenden Carbinol das Hydroxyl im Naphthalinkern trägt. Aber auch bei dieser Substanz tritt die Bildung des Xanthen (Formel V), wenn auch erst bei höherer Temperatur, ohne Schwierigkeiten ein.



IV.



V.



VI.

Da bei unserem Carbinol die beiden *ortho*-Stellungen zum Hydroxyl substituiert sind, so ist die Möglichkeit zu erwägen, ob das ungewöhnliche Verhalten durch eine sog. sterische Hinderung verursacht ist. Wir sind an diese Frage in der Weise herangetreten, daß wir im *o*-Oxy-triphenylcarbinol die zweite *ortho*-Stellung mit Brom, das bekanntlich stark sterisch hindernd wirkt, besetzten. Wir untersuchten das 2-Oxy-3,5-dibrom-triphenylcarbinol (Formel VI) und fanden, daß auch dieses Carbinol in ein Xanthen übergeht. Hier-

<sup>1)</sup> Soc. 89, 771 [1906].

nach kommt für das abnorme Carbinol eine sterische Hinderung wohl nicht mehr in Frage.

Um das Verhalten ganz verschiedenartiger Carbinole kennen zu lernen, haben wir im Verlauf der Untersuchungen auch einen Azokörper geprüft, nämlich das Benzolazo-*o*-oxy-triphenylcarbinol, welches den Azorest vermutlich in *para*-Stellung zum Phenol-Hydroxyl trägt. Die Verbindung, die zugleich ein Oxy-azofarbstoff und ein Oxy-triphenylcarbinol ist, geht ebenfalls in ein Xanthen über.

Weitere Versuche müssen darüber entscheiden, ob bei dem abnormen Carbinol das entstehende Chinon ein Ausweichprodukt ist, oder ob auch bei den normalen Carbinolen solche Chinone sich bilden, die in diesen Fällen nur darum wohl nicht gefaßt worden sind, weil sie sich sofort in ein Xanthen umlagern. Dieser letzteren Anschauung, nach welcher der Weg der Xanthen-Bildung stets über ein orthochinoides Zwischenprodukt geht, fügt sich in der Tat unser bis jetzt gesammeltes Beobachtungsmaterial ganz gut. Wenn die erste Phase der Xanthen-Umlagerung tatsächlich die Chinon-Bildung ist, so hängt die zweite Phase von der Beständigkeit der entstandenen Chinone ab. In allen den Fällen, in welchen wir die Xanthen-Bildung feststellten, wäre das Zwischenprodukt entweder ein *o*-Chinon des Benzols oder ein 2,3-Chinon des Naphthalins, also Chinone, die nach den allgemeinen derzeitigen Erfahrungen wenig beständig sind. Dagegen entstände in dem Falle, in welchem die Xanthen-Bildung ausblieb, ein 1,2-Naphthochinon, das wie das  $\beta$ -Naphthochinon selbst einen wesentlich höheren Grad von Beständigkeit besitzen könnte.

#### **$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -naphthyl-diphenyl-carbinol (Formel I).**

Dieses Carbinol wurde durch Umsetzung von Magnesiumbrombenzol mit  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -naphthoesäure-methylester hergestellt. Die Veresterung der  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -naphthoesäure mit Alkohol und Schwefel- oder Salzsäure ergab stets schlechte Ausbeuten an Ester<sup>1)</sup>; dagegen lieferte die Behandlung der in überschüssiger Soda gelösten Säure mit Dimethylsulfat gute Resultate.

Die ätherische Lösung von 6 g  $\alpha$ -Oxy-naphthoesäureester wurde allmählich zu einer aus 50 g Äther, 20 g Brombenzol und 3.5 g Magnesium bereiteten Lösung gegeben. Es schied sich hierbei ein weißer Körper aus, der wieder in Lösung ging. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eis zersetzt, mit Essigsäure angesäuert und der abgehobene Äther mit Bicarbonat behandelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde unter vermindertem Druck verdampft und der hinterbliebene, ölige Rückstand durch Anreiben mit Ligroin zum Erstarren gebracht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur

<sup>1)</sup> Vergl. Schmitt und Burkard, B. 20, 2700 [1887].

zeigte die Substanz die Neigung, sich zu verändern, indem die weiße Farbe nach kurzer Zeit in Rosa überging; auf dem Wasserbade trat dieser Umschlag sofort ein. Deshalb bewerkstelligten wir das Umkrystallisieren ohne Erwärmen nur durch Lösen in Aceton oder Chloroform und Fällen mit Ligroin.

Auf diese Weise wurde das Carbinol in Form weißer Krystalle erhalten, die bei 117° unter Zersetzung schmolzen. Die Ausbeute betrug 7 g.

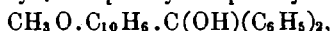
0.1781 g Sbst.: 0.5517 g CO<sub>2</sub>, 0.0890 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 84.66, H 5.52.

Gef. » 84.48, » 5.59.

Die Substanz färbt konzentrierte Schwefelsäure grün. Sie löst sich in 5-proz. Natronlauge und wird aus der Flüssigkeit durch stärkere Lauge in Form des Salzes ausgeschieden. In Aceton und Chloroform zerfließt sie; auch in Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther ist sie leicht, in Ligroin hingegen schwer löslich. Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid und Benzoylchlorid lösen sie mit roter Farbe.

$\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -naphthyl-diphenyl-carbinol,



bildet sich leicht, wenn die Lösung von 1 g Carbinol in 20 ccm 5-proz. Natronlauge mit 1 g Dimethylsulfat geschüttelt wird. Der Methyläther fällt rasch als roter Körper aus, der aber nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol und aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle fast rein weiß wird. Sein Schmelzpunkt liegt bei 127°.

0.1765 g Sbst.: 0.5474 g CO<sub>2</sub>, 0.0940 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 84.71, H 5.88.

Gef. » 84.59, » 5.96.

Es gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine grüne Halochromie, ist in Äther und Benzol leicht und in Alkohol und Ligroin ziemlich schwer löslich.

$\beta$ -Naphthofuchson (Formel II). Man erhitzt das Carbinol im Ölbade auf 150°, bis die ganze Masse zusammengeschmolzen ist. Die rote Schmelze wird mit Äther angerieben und dann aus Ligroin krystallisiert. Die orangeroten Krystalle vom Schmp. 139° sind unlöslich in Natronlauge, zeigen mit konzentrierter Schwefelsäure grüne Halochromie und lösen sich leicht in Aceton und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin.

0.2163 g Sbst.: 0.7101 g CO<sub>2</sub>, 0.0984 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 89.61, H 5.19.

Gef. » 89.53, » 5.09.

Verbindung des  $\beta$ -Naphthofuchsons mit dem Carbinol. Wird das Carbinol längere Zeit im Ölbade auf  $120^{\circ}$  erhitzt, so verwandelt es sich, ohne zu schmelzen, in eine fast schwarze Masse. Durch Krystallisation aus Ligroin erhält man daraus eine phosphorrote Substanz, die bei  $143^{\circ}$ , also  $4^{\circ}$  höher als das Fuchson schmilzt und sich dabei zersetzt, während dies beim Fuchson auch bei höheren Temperaturen nicht der Fall ist.

0.1973 g Subst.: 0.6288 g  $\text{CO}_2$ , 0.0954 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{O}_3$ . Ber. C 87.07, H 5.36.

Gef. » 86.92, » 5.41.

Die Verbindung zeigt die gleiche grüne Halochromie wie das Carbinol. Ihre Natur wurde dadurch aufgeklärt, daß wir 1.09 g Carbinol und 1.03 g Fuchson in Ligroin lösten und wieder auskrystallisieren ließen; es schieden sich die gleichen phosphorroten Krystalle vom Schmp.  $143^{\circ}$  aus.

#### ***o*-Oxy-phenyl-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol (Formel III).**

Die aus 160 g  $\alpha$ -Brom-naphthalin, 20 g Magnesium und 300 g Äther mit 30 g Salicylsäure-methylester gebildete, aus zwei Schichten bestehende Reaktionsflüssigkeit wurde in der üblichen Weise mit Wasser und Essigsäure zersetzt. Der Äther hinterließ nach dem Waschen mit Bicarbonat und Abdampfen eine weiße, stark naphthalinhaltige Substanz, die nach mehrmaligem Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol einen weißen Körper ergab, der bei  $140$ – $141^{\circ}$  unter Zersetzung schmolz und unzweifelhaft das gesuchte Carbinol darstellte. Der Körper war in Essigester und Aceton leicht, in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff schwerer und in Ligroin sehr schwer löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigte er dunkelblaue Halochromie.

0.2573 g Subst.: 0.8165 g  $\text{CO}_2$ , 0.1262 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_2$ . Ber. C 86.17, H 5.32.

Gef. » 86.49, » 5.49.

Um eine genauer stimmende Analyse zu bekommen, wurde die Substanz durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin umkrystallisiert. Dabei stieg jedoch der Schmelzpunkt beim ersten Mal auf  $150$ – $152^{\circ}$ , beim zweiten Mal auf  $162^{\circ}$  und beim dritten Mal auf  $165^{\circ}$ . Die Substanz hatte also eine Veränderung erlitten; sie bestand jetzt in der Hauptsache aus dem entsprechenden Xanthen. Bei einem Versuch, das Carbinol mit Zinkstaub und Eisessig zu reduzieren, wurde nicht das Methan, sondern wieder das Xanthen erhalten.

*o*-Methoxyphenyl-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol. Man löst 2 g Carbinol in 80 ccm 5-prozentiger Natronlauge und schüttelt die vom

beigemischten Xanthen abfiltrierte Flüssigkeit mit 2 g Dimethylsulfat. Das mehrfach aus Alkohol umkrystallisierte Produkt schmilzt bei 233° und zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure dieselbe tiefblaue Haloechromie wie das Carbinol.

0.2035 g Sbst.: 0.6444 g CO<sub>2</sub>, 0.1039 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 86.15, H 5.64.

Gef. » 86.36, » 5.71.

$\alpha$ -Naphthyl-naphthoxanthen entsteht sehr leicht durch Erhitzen des *o*-Oxyphenyl-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinols. Am einfachsten stellt man es her, indem man aus dem bei der Synthese des Carbinols anfallenden Rohprodukt mit Wasserstoff das Naphthalin abtreibt und den Rückstand mehrfach aus Benzol und Ligroin und schließlich aus Alkohol krystallisiert. Die Substanz schmilzt bei 171° und gibt mit kalter, konzentrierter Schwefelsäure keine Färbung mehr; heiße Schwefelsäure färbt sich rot und wird schwach grün fluorescierend. Die Substanz ist in Benzol leicht, in Alkohol, Äther und Ligroin schwer löslich.

0.1866 g Sbst.: 0.6181 g CO<sub>2</sub>, 0.0865 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 90.50, H 5.02.

Gef. » 90.35, » 5.19.

### 8-Oxy- $\beta$ -naphthyl-diphenyl-carbinol (Formel IV).

Dieses Carbinol wurde in der üblichen Weise aus 30 g Brombenzol, 3.5 g Magnesium und 6.5 g  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -naphthoesäure-äthylester in einer Ausbeute von 8 g erhalten. Es ist nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol rein weiß und schmilzt bei 181° unter Zersetzung. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit rotbrauner Farbe gelöst, die von etwas tieferer Nuance als beim *o*-Oxy-triphenyl-carbinol ist. Heiße 5-prozentige Natronlauge löst die Substanz; beim Abkühlen scheidet sich das Natriumsalz aus. Das Carbinol ist in Schwefelwasserstoff leicht, in Alkohol, Benzol und Chloroform ziemlich schwer, in Ligroin sehr schwer löslich.

0.2644 g Sbst.: 0.8196 g CO<sub>2</sub>, 0.1293 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 84.66, H 5.52.

Gef. » 84.54, » 5.47.

Phenyl- $\beta$ -naphthoxanthen. Erhitzt man das eben beschriebene Carbinol im Ölbad einige Zeit auf 165°, so sintert es zusammen und schmilzt allmählich unter Wasser-Abspaltung. Das gebildete Xanthen scheidet sich beim Aufkochen der Schmelze mit Alkohol oder Äther krystallinisch ab und wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle weiter gereinigt. Die weißen Krystalle schmelzen bei 171° und sind in den meisten gewöhnlichen

Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich allmählich und verursachen dann eine grünlich-gelbe Färbung.

0.2185 g Sbst.: 0.7169 g  $\text{CO}_2$ , 0.0986 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}$ . Ber. C 89.61, H 5.19.

Gef. » 89.49, » 5.05.

### 2-Oxy-3.5-dibrom-triphenyl-carbinol (Formel VI).

Der für die Gewinnung dieses Carbinols erforderliche 3.5-Dibrom-salicylsäureester wurde durch Bromieren von Salicylsäuremethylester in Schwefelkohlenstoff-Lösung hergestellt. Ohne Halogen-Überträger bildete sich hierbei hauptsächlich das Monobrom-Derivat, und erst als etwas Eisen beigelegt wurde, stieg die Ausbeute an Dibrom-Derivat. Da der Dibrom-salicylsäure-methylester in Äther sehr schwer löslich ist, wurde er für die Zwecke der Carbinol-Synthese in die Hülse eines Extraktionsapparates verbracht, den man auf das Reaktionsgefäß aufsetzte. Man erhielt auf diese Weise aus 21 g Brombenzol und 3.5 g Magnesium mit 10 g Ester 10 g Carbinol. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin und schließlich aus Ligroin allein wurde das Carbinol rein weiß mit dem Schmp.  $144^\circ$  gewonnen. Bei dieser Temperatur zersetzt es sich noch nicht.

0.1645 g Sbst.: 0.3150 g  $\text{CO}_2$ , 0.0512 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2447 g Sbst.: 0.2143 g AgBr.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2$ . Ber. C 52.53, H 3.23, Br 36.87.

Gef. » 52.43, » 3.48, » 36.83.

Das Produkt löst sich leicht in Aceton, Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff und namentlich in Ligroin. Es löst sich in verdünnter Natronlauge und wird durch stärkere Lauge als Salz ausgefällt. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt rotbraune Halochromie ein.

2.4-Dibrom-9-phenyl-xanthen. Erhitzt man das Carbinol im Schwefelsäurebad, so zeigt sich, daß bei etwa  $190^\circ$  lebhaftes Aufschäumen eintritt und Wasserdampf entweicht. Nach 5 Minuten, während welcher man die Temperatur auf  $200^\circ$  ansteigen läßt, ist die Wasser-Abspaltung beendet, und die Substanz bleibt in ruhigem Schmelzfluß. Die dunkel gefärbte Schmelze wird nach dem Erkalten mit Äther behandelt und der Rückstand aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Das so gewonnene Xanthen ist weiß und schmilzt bei  $105\text{--}107^\circ$ . In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich nicht. In Benzol ist es leicht, in Alkohol und Äther schwer löslich.

0.1609 g Sbst.: 0.3213 g  $\text{CO}_2$ , 0.0432 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1820 g Sbst.: 0.1637 g AgBr.

$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{OBr}_2$ . Ber. C 54.81, H 2.88, Br 38.46.

Gef. » 54.60, » 3.01, » 38.28.



**2-Methoxy-3.5-dibrom-triphenyl-carbinol**, durch Schütteln einer alkalischen Lösung des Carbinols mit Dimethylsulfat hergestellt und aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt bei 115°. Die Substanz zeigt rotbraune Halochromie und ist in Chloroform, Äther und Benzol leichter, in Alkohol und Ligroin schwerer löslich.

0.2008 g Sbst.: 0.1678 g AgBr.

$C_{20}H_{16}O_2Br_2$ . Ber. Br 35.71. Gef. Br 35.56.

### **Benzolazo-o-oxy-triphenylcarbinol.**

Man ließ die aus 5.4 g Anilin bereitete Diazolösung zu einer einge-kühlten Lösung von 16.8 g o-Oxy-triphenylcarbinol in 500 ccm 2-prozentiger Kalilauge fließen. Die Verwendung einer derartig verdünnten Lauge war notwendig, weil sich sonst das Kaliumsalz des o-Oxy-triphenylcarbinols ausschied. Der bei der Zugabe der Diazolösung ausfallende rotgelbe Körper ging beim Rühren sofort wieder in Lösung. Salzsäure fällte aus der Flüssigkeit in der Ausbeute von etwa 20 g einen braunen Körper, der durch Umkrystallisieren aus mit wenig Ligroin versetztem Benzol gereinigt wurde. Die hellbraunen Krystalle schmolzen bei 149°.

0.2255 g Sbst.: 0.6519 g  $CO_2$ , 0.1046 g  $H_2O$ . — 0.2165 g Sbst.: 14.1 ccm N (18°, 736 mm).

$C_{25}H_{20}N_2O_2$ . Ber. C 78.95, H 5.26, N 7.37.

Gef. » 78.84, » 5.19, » 7.41.

Der Azokörper ist in den meisten Solvenzien ziemlich leicht löslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er mit orangeroter Farbe aufgenommen. Verdünnte Natronlauge löst ihn orangefarben; konzentrierte fällt das Natriumsalz ölig aus.

Benzolazo-o-methoxy-triphenyl-carbinol entsteht leicht aus dem eben beschriebenen Azokörper durch Behandeln mit Dimethylsulfat. Das ockergelbe Produkt geht durch zweimalige Krystallisation aus Aceton in schöne, orangerote Krystalle vom Schmp. 193° über. Die Substanz ist in Benzol und Chloroform leicht, in Aceton und Alkohol schwerer löslich und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure die gleiche orangerote Färbung wie die nicht methylierte Verbindung.

0.1589 g Sbst.: 0.4617 g  $CO_2$ , 0.0825 g  $H_2O$ . — 0.2346 g Sbst.: 15.0 ccm N (23°, 746 mm).

$C_{26}H_{22}N_2O_2$ . Ber. C 79.15, H 5.62, N 7.10.

Gef. » 79.24, » 5.82, » 7.03.

**Benzolazo-phenyl-xanthen.** Das Benzolazo-o-oxy-triphenyl-carbinol spaltet bei 180—200° Wasser ab und verwandelt sich dabei in das entsprechende Xanthen, welches nach der Krystallisation aus

Eisessig hellbraune Krystalle vom Schmp.  $171^{\circ}$  bildet. Das Xanthen färbt konzentrierte Schwefelsäure purpurrot, also in ganz anderer Farbe als das Carbinol.

0.1978 g Sbst.: 14.2 ccm N ( $22^{\circ}$ , 730 mm).

$C_{25}H_{18}N_2O$ . Ber. N 7.74. Gef. N 7.79.

#### 481. Hugo Kauffmann und Felix Kieser: Über die basische Funktion des Methoxyls.

(Eingegangen am 10. November 1913.)

1. Um in die basische und auxochrome Wirkungsweise des Methoxyls weitere Einblicke zu gewinnen, haben wir, wie schon früher angegeben<sup>1)</sup>, eine Anzahl methoxylierter Derivate des Chalkons und des Triphenyl-carbinols einer Untersuchung unterworfen. Die Zahl der Methoxyle, die wir in die genannten Verbindungen einführten, schwankte zwischen zwei und sechs. Der leitende Gedanke war, zu prüfen, wie die Funktionen einer Methoxylgruppe beeinflußt werden, wenn sich an demselben Benzolring noch ein zweites oder drittes Methoxyl befindet.

Baeyer und Villiger<sup>2)</sup> haben beobachtet, daß beim Dibenzal-aceton und Triphenyl-carbinol der basische Einfluß des Methoxyls am stärksten in *para*-Stellung und am schwächsten in *meta*-Stellung zum Chromophor ist. Wir haben gefunden, daß diese Regel auch dann noch Geltung besitzt, wenn die Zahl der am gleichen Benzolring sitzenden Methoxyle größer als eins ist. Dieser Regel liegt demnach unzweifelhaft eine Gesetzmäßigkeit von allgemeiner Bedeutung zugrunde, und es ist uns auch gelungen, im Rahmen der Lehre von der Teilbarkeit der Valenz Verständnis für diese Gesetzmäßigkeit zu erlangen.

2. Wir haben, wie Baeyer und Villiger, die Stärke des basischen Charakters der Verbindungen durch Titration der Eisessig-Schwefelsäure-Lösung mit 75-prozentigem Alkohol gemessen. Um über die Größe des Beobachtungsfehlers Aufschluß zu bekommen, haben wir jede einzelne Verbindung fünfmal titriert und den mittleren Fehler des Gesamtergebnisses berechnet. Dieser beträgt durchschnittlich 1 ccm pro Millimol und kommt also bei dem großen Unterschied der für die verschiedenen Substanzen erhaltenen Werte nicht in Betracht. Um sicher zu sein, daß sich die Substanzen in der Eisessig-Schwefelsäure nicht zersetzt haben, wurden diese Lösungen auf Eis gegossen, die

<sup>1)</sup> B. 45, 781, 2333 [1912].

<sup>2)</sup> B. 35, 1194, 3013 [1902].