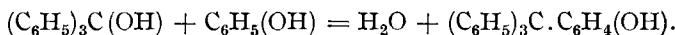


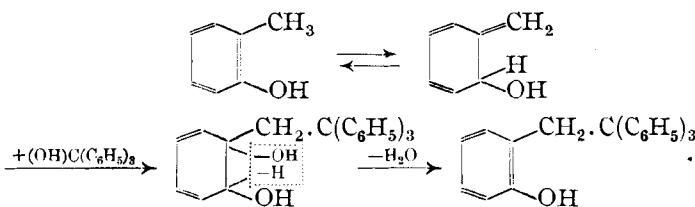
418. Paul Schorigin:
Über die Einwirkung von Triphenyl-carbinol auf Kresole.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Moskau.]
 (Eingegangen am 13. September 1927.)

Baeyer und Villiger¹⁾ haben bekanntlich gezeigt, daß Triphenyl-carbinol sich mit Phenol in einer Eisessig-Schwefelsäure-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von 4-Oxy-tetraphenyl-methan kondensiert:



Es schien mir von Interesse zu sein, anschließend an meine Untersuchungen²⁾ über Krypto-phenole, diese Reaktion mit den isomeren Kresolen auszuführen. Es lagen dabei zwei Möglichkeiten vor: Der Triphenyl-methyl-Rest konnte entweder in den Kern oder in die Seitenkette eintreten. In Anbetracht von Resultaten, die ich mit Na-*o*-Kresolat und Triphenyl-methyl-chlorid erhalten hatte, durfte man erwarten, daß auch in diesem Falle die Seitenkette in Anspruch genommen werden würde:



Diese Erwartung wurde auch erfüllt: es bildete sich in der Tat das von mir früher beschriebene α, α, α -Triphenyl- β -[2-oxy-phenyl]-äthan. Beim *m*-Kresol war dagegen der Eintritt des Triphenyl-methyl-Restes in den Kern zu erwarten, da das obige Schema bei diesem Kresol nicht anwendbar ist; in Wirklichkeit wurde dabei ein Krypto-phenol erhalten, das ein Derivat des Tetraphenyl-methans und nicht des *unsymm.* Tetraphenyl-äthans ist. Die Struktur dieser Substanz wird durch folgende Tatsachen bewiesen: Ihr Schmp. 213—214° liegt bedeutend höher, als die Schm. der entsprechenden Krypto-phenole aus *o*- und *p*-Kresol (186° und 182°), die *m*-Isomeren schmelzen aber fast ausnahmslos niedriger, als die *p*-Verbindungen³⁾; hätte dieses Krypto-phenol ein ähnliches Skelett, wie die Krypto-phenole aus *o*- und *p*-Kresol, so müßte es viel niedriger schmelzen⁴⁾. Die verschiedene Struktur erhellt auch daraus, daß bei der Oxydation der Krypto-phenole aus *o*- und *p*-Kresol mit CrO_3 Triphenyl-carbinol entsteht, dessen Bildung beim Krypto-phenol aus *m*-Kresol nicht beobachtet wird. Gomberg und Cone⁵⁾ hatten

¹⁾ B. 35, 3018 [1902]. ²⁾ B. 59, 2502 [1926].

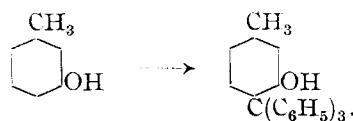
³⁾ Man vergl. z. B. die Schm. der isomeren Triphenylmethyl-tolyl-äther: *o*: 112—113°, *p*: 114°, *m*: 101°.

⁴⁾ Andererseits schmilzt Tetraphenyl-methan (Schmp. 285°) bedeutend höher als *unsymm.* Tetraphenyl-äthan (Schmp. 144°); man vergl. auch die Schm. von 4'-Oxy-4-methyl-tetraphenylmethan, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.CH_3).C_6H_4(OH)$ (201°) und von den mit ihm isomeren Krypto-phenolen aus *o*- und *p*-Kresol $(C_6H_5)_3C.CH_2.C_6H_4(OH)$ (186° und 182°).

⁵⁾ B. 39, 1464 [1906].

aber gezeigt, daß *unsymm.* Tetraphenyl-äthan bei der Einwirkung von CrO_3 Triphenyl-carbinol liefert; im Anschluß daran habe ich gefunden⁶⁾, daß bei derselben Behandlung von Oxy-tetraphenylmethan kein Triphenyl-carbinol entsteht. Die Zinkstaub-Destillation dagegen kann hier nicht zum Vergleich herangezogen werden, denn es erwies sich bei meinen Versuchen, daß alle drei isomeren Krypto-phenole, und auch das Oxy-tetraphenylmethan selbst, dabei Triphenyl-methan liefern; offenbar ist nicht nur *unsymm.* Tetraphenyl-äthan, sondern auch Tetraphenyl-methan unter solchen Bedingungen nicht genügend widerstandsfähig: beide zerfallen unter Bildung von Triphenyl-methan.

Was nun die Stellung anbetrifft, in welche die Triphenyl-methyl-Gruppe in den Kern des *m*-Kresols eintritt, so bleibt sie vorläufig unbestimmt, doch ist die *o*-Stellung zum Hydroxyl am wahrscheinlichsten:



Dasselbe Krypto-phenol habe ich durch Einwirkung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{Cl}$ auf Na-*m*-Kresolat dargestellt.

Ganz überraschende Resultate wurden mit *p*-Kresol erhalten: Statt des entsprechenden Krypto-phenols, welches sich ohne jegliche Schwierigkeit aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{Cl}$ und Na-*p*-Kresolat darstellen läßt, wurde unerwarteterweise nur Triphenyl-methan, und zwar in fast theoretischer Menge, erhalten. Diesbezügliche Versuche wurden zuerst bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt; das Gemisch von Triphenyl-carbinol, *p*-Kresol, Eisessig und Schwefelsäure schied schon nach wenigen Tagen zentimeterlange, hübsche Nadeln von reinem Triphenyl-methan aus und färbte sich dabei karminrot. Blindversuche haben gezeigt, daß in Abwesenheit von Schwefelsäure die Reaktion nicht stattfindet; ebenso schied sich auch bei längerem Stehen einer Lösung von Triphenyl-carbinol in Eisessig-Schwefelsäure kein Triphenyl-methan ab. Eine bedeutende Menge Triphenyl-methan wurde ferner bei Anwendung von *asymm.* *o*-Xylenol (3,4-Dimethyl-phenol) erhalten, dagegen waren die Versuche mit Hydrochinon in dieser Beziehung vorläufig erfolglos.

Zur weiteren Erforschung dieser merkwürdigen Reaktion habe ich noch Versuche unter Erwärmung auf dem Wasserbade angestellt; wie auch zu erwarten war, verlief die Umsetzung bei 100° bedeutend schneller: zu ihrer Vollendung genügten schon wenige Stunden. Bei Verwendung äquimolekularer Mengen von Triphenyl-carbinol und *p*-Kresol wurde reines Triphenyl-methan mit einer Ausbeute von 90% der theoretischen erhalten; das Krypto-phenol bildete sich dabei nur spurenweise.

Es ist nun schon längst bekannt, daß Triphenyl-carbinol sich leicht zu Triphenyl-methan reduzieren läßt, so z. B. beim Kochen mit Alkohol und ZnCl_2 ⁷⁾, durch Behandlung mit Zink und Essigsäure⁸⁾ usw. Welche Rolle spielt aber bei meiner Reaktion das *p*-Kresol? Zweifellos dient es als Sauerstoff-acceptor, denn nach Beendigung der Reaktion findet man es nicht

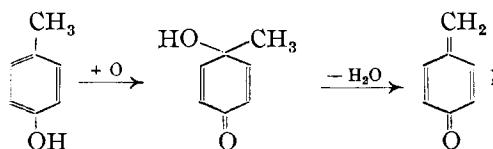
⁶⁾ B. 59, 2503 [1926].

⁷⁾ Kaufmann, Grombach, B. 38, 2706 [1905].

⁸⁾ Herzig, B. 37, 2107 [1904].

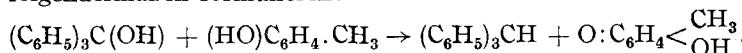
wieder; man erhält überhaupt, außer Triphenyl-methan, keine faßbaren Produkte, nur noch wechselnde Mengen eines amorphen, leichten, blaß-karminroten Pulvers, welches in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist.

Um die für die Reduktion von Triphenyl-carbinol notwendige Menge von *p*-Kresol aufzuklären, habe ich auch Versuche mit dem Molarverhältnis Triphenyl-carbinol : *p*-Kresol = 1 : 0.5 angestellt; es erwies sich dabei, daß in diesem Fall die Ausbeute an Triphenyl-methan auf die Hälfte sinkt. Das beweist unzweifelhaft, daß jedes Molekül *p*-Kresol 1 Atom Sauerstoff aufnimmt; als häufiges Oxydationsprodukt von *p*-Kresol ist *p*-Toluchinol bekannt, welches z. B. bei der Einwirkung von Sulfomonopersäure auf *p*-Kresol in kleiner Menge entsteht⁹⁾:



es ist aber äußerst schwer zu isolieren. Bei Anhydrisierung des Chinols kann Chino-methan (*p*-Benzochinon-methid) entstehen. Das obige amorphe, unlösliche Pulver zeigt nun tatsächlich die Zusammensetzung C_7H_6O und ist wahrscheinlich nichts anderes, als hochpolymerisiertes Chino-methan¹⁰⁾. Merkwürdigerweise entsteht es in viel besserer Ausbeute bei den oben erwähnten Versuchen mit nur der halbmolekularen Menge von *p*-Kresol.

Die Reaktion zwischen *p*-Kresol und Triphenyl-carbinol läßt sich demnach folgendermaßen formulieren:



Diese Gleichung gilt allerdings nur in erster Annäherung, weil an der betreffenden Reaktion nicht gewöhnliches Triphenyl-carbinol, sondern seine durch Salzbildung (mit H_2SO_4) aktivierte Form teilnimmt.

Als Ergänzungsversuch habe ich noch Triphenyl-carbinol, ohne *p*-Kresol, in einer Eisessig-Schwefelsäure-Lösung 5 Stdn. auf kochendem Wasserbade erhitzt. Dabei zeigte sich unerwarteterweise, daß auch in diesem Falle kleine Mengen von Triphenyl-methan entstehen (ca. 0.5 g aus 10 g Carbinol) und Triphenyl-carbinol aus den Reaktionsprodukten nicht zurückzuhalten ist: Es verwandelt sich in höheren schmelzende Produkte, die ich vorläufig nicht näher untersucht habe. Dasselbe Resultat erhielt ich bei Verwendung von über CrO_3 destillierter Essigsäure, so daß die Bildung des Triphenyl-methans nicht irgendwelchen reduzierenden Beimengungen der käuflichen Essigsäure zugeschrieben werden darf. Offenbar erleidet das Triphenyl-carbinol unter obigen Reaktionsbedingungen eine tiefgreifende Veränderung, bei welcher, wie z. B. bei einer Kern-Kondensation, gewisse Mengen Wasserstoff frei werden, die dann reduzierend wirken¹¹⁾.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

⁹⁾ Bamberger, B. 36, 2030 [1903].

¹⁰⁾ Diese Substanz wird allerdings nur unter allem Vorbehalt als Chino-methan angesprochen, denn bei solchen unlöslichen amorphen Stoffen sind auch gut stimmende Resultate der Elementaranalyse nicht besonders überzeugend; später werde ich die Verbindung näher untersuchen.

¹¹⁾ So hat z. B. Kliegl (B. 38, 287 [1905]) gefunden, daß Triphenyl-carbinol beim Erhitzen mit krystallisierter Phosphorsäure 9-Phenyl-fluoren, neben Triphenyl-methan, ergibt.

Beschreibung der Versuche.

1. Triphenyl-carbinol und *o*-Kresol.

5 g Triphenyl-carbinol und 16 g *o*-Kresol wurden in einem Gemisch von 200 ccm Eisessig und 30 g Schwefelsäure gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; schon nach einigen Tagen begannen dann kleine, körnige Krystallchen sich auszuscheiden. Nach 6 Wochen wurden sie abfiltriert (0.7 g) und aus Eisessig, hiernach aus einem Gemisch von Benzol und Benzin (1:4) umkristallisiert; Schmp. 183°; bei derselben Temperatur schmolz auch eine Mischprobe mit α, α, α -Triphenyl- β -[2-oxy-phenyl]-äthan¹²⁾, $(C_6H_5)_3C.CH_2.C_6H_4(OH)$. Das Filtrat wurde in Wasser gegossen, mit Äther ausgezogen, die ätherische Schicht mit Natronlauge gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und der Äther abdestilliert; der kristallinische Rückstand wurde aus 10 ccm heißem Benzol umkristallisiert; es schieden sich dabei farblose Prismen (1.6 g) aus, Schmp. 180–181°; nach sorgfältiger Reinigung (Umlösen aus Claisenscher Mischung und Krystallisieren aus heißem Eisessig) steigt der Schmp. bis auf 186°; auf dieselbe Höhe steigt übrigens der Schmp. des Krypto-phenols aus $(C_6H_5)_3C.Cl$ und Na -*o*-Kresolat, wenn man es derselben Reinigung unterwirft. Die Ausbeute an Krypto-phenol (0.7 g + 1.6 g) beträgt ca. 34% der theoretischen.

2. Triphenyl-carbinol und *m*-Kresol.

Ein Gemisch von 3.2 g Triphenyl-carbinol, 10 g *m*-Kresol, 130 ccm Eisessig und 20 ccm Schwefelsäure schied innerhalb 6 Wochen 1.7 g farbloser Krystalle aus, welche nach 2-maligem Umkristallisieren aus heißem Eisessig bei 213–214° schmolzen.

0.1847 g Sbst.: 0.6027 g CO_2 , 0.1046 g H_2O .

$C_{26}H_{22}O$. Ber. C 89.09, H 6.33. Gef. C 89.00, H 6.33.

Hydroxyl-Bestimmung nach Zerewitinoff (in Xylol): 0.2766 g Sbst.: 17.8 ccm CH_4 (23°, 760 mm) = 16.42 ccm (0°, 760 mm).

Ber. für $C_{26}H_{21}(OH)$: 4.86% (OH) oder 1.00 (OH). Gef. 4.54% (OH) oder 0.94 (OH).

Über die Auffassung dieses Krypto-phenols als 2-Oxy-4-methyl-tetraphenyl-methan vergl. den theoretischen Teil.

3. Triphenyl-chlor-methan und Na -*m*-Kresolat.

In 100 ccm trocknes Xylol wurden 3 g Na -Draht eingepreßt und dann 33 g *m*-Kresol hinzugefügt; das Natrium tritt sofort mit dem Kresol in Umsetzung, zur Vollendung der Reaktion wurde das Gemisch 30 Min. gekocht. Nach dem Erkalten wurden 20 g $(C_6H_5)_3C.Cl$ hinzugefügt und das Gemisch einige Stunden bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Kalilauge und Äther behandelt, die ätherische Schicht mit KOH -Lösung gewaschen, getrocknet, der Äther abdestilliert. Beim Erkalten der Xylol-Lösung schied sich eine gelbe Substanz (8 g) aus, welche 2-mal aus heißem Eisessig (mit Tierkohle) umkristallisiert wurde; man erhält schließlich 4.2 g farbloser Krystalle, Schmp. 213–214°; bei derselben Temperatur schmolz auch die Mischprobe mit dem soeben beschriebenen Krypto-phenol aus Triphenyl-carbinol und *m*-Kresol, was ihre Identität beweist.

Hydroxyl-Bestimmung nach Zerewitinoff (in Xylol): 0.3130 g Sbst.: 20.4 ccm CH_4 (17°, 746 mm) = 18.85 ccm (0°, 760 mm).

Ber. für $C_{26}H_{21}(OH)$: 4.86% (OH) oder 1.00 (OH). Gef. 4.60% (OH) oder 0.95 (OH).

¹²⁾ B. 59, 2507 [1926].

Bei der Oxydation dieses Krypto-phenols mit CrO_3 (in Eisessig) wurde kein Triphenyl-carbinol erhalten. Die Zinkstaub-Destillation von 1.1 g Krypto-phenol ergab ca. 0.1 g Triphenyl-methan; dasselbe Resultat wurde aber auch mit 4-Oxy-tetraphenylmethan erzielt.

4. Triphenyl-carbinol und *p*-Kresol.

a) Bei gewöhnlicher Temperatur: Ein Gemisch von 5.2 g Triphenyl-carbinol, 17 g *p*-Kresol, 200 ccm Eisessig und 30 ccm Schwefelsäure beginnt schon nach wenigen Tagen schöne, lange Nadeln auszuscheiden. Nach 2 Wochen wurden die Krystalle abfiltriert: schneeweisse Nadeln (1.6 g), Schmp. 92—93°. Das karminrote Filtrat wurde in Wasser gegossen, mit Äther ausgezogen, die ätherische Schicht mit KOH-Lösung gewaschen, getrocknet, der Äther abgetrieben und der Rückstand (eine farblose, kry-stallinische Masse) in Benzin gelöst und mit Claisenscher Lösung geschüttelt; die Benzin-Lösung ergab beim Verdampfen 2.5 g Triphenyl-methan, Schmp. 92—93°. Die Gesamtausbeute an Triphenyl-methan beträgt (1.6 g + 2.5 g) ca. 84% der Theorie.

0.2010 g Sbst.: 0.6865 g CO_2 , 0.1184 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}$. Ber. C 93.39, H 6.61. Gef. C 93.15, H 6.59.

Die Claisensche Lösung lieferte (nach Versetzen mit Wasser, Ansäuern, Ausziehen mit Äther usw.) nur eine winzige Menge (ca. 0.05 g) farbloser Krystalle vom Schmp. 245—247°.

Ebenso verläuft die Reaktion bei Verwendung äquimolekularer Mengen von Triphenyl-carbinol und *p*-Kresol, nur geht sie langsamer, und die Ausbeute ist etwas niedriger.

b) Beim Erwärmen auf 100°: 26 g Triphenyl-carbinol und 10.8 g *p*-Kresol (äquimolekulare Mengen) wurden in einem Gemisch von 160 ccm Eisessig und 25 ccm Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst und dann 5 Stdn. auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Am folgenden Tage findet man eine mit langen Nadeln erfüllte, karminrote Flüssigkeit; nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Eisessig erhält man rosa gefärbte Krystalle, welche mit einer roten, amorphen Substanz vermischt sind. Beim Umkristallisieren aus 140 ccm heißem Alkohol (die amorphe Substanz bleibt ungelöst) erhält man 19.2 g Triphenyl-methan, Schmp. 93°. Das Filtrat wurde in Wasser gegossen, mit Äther ausgezogen usw.; man gewinnt daraus noch weitere 2.7 g Triphenyl-methan; die Gesamtausbeute beträgt somit 21.9 g oder ca. 90% der Theorie.

Andere Versuche wurden mit der halbmolekularen Menge *p*-Kresol ausgeführt; z. B. wurde ein Gemisch von 13 g Carbinol, 2.7 g *p*-Kresol, 80 ccm Eisessig und 12 ccm Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbade 5 Stdn. erwärmt; die Flüssigkeit erfüllt sich dabei bald mit einem dicken Niederschlag. Die Reaktionsmasse wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag (ein inniges Gemisch von farblosen Nadeln mit einer roten amorphen Substanz) wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und dann getrocknet; das erhaltene Produkt (13 g) wurde mehrmals mit Benzol und hierauf mit Alkohol am Rückflußkühler gründlich ausgekocht. Die Benzol- und Alkohol-Auszüge hinterließen beim Verdampfen 10.3 g einer kry-stallinischen Masse, aus welcher, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Eisessig, 6.4 g Triphenyl-methan erhalten wurden; die Ausbeute ist etwas größer als die theoretische (6.1 g), berechnet auf *p*-Kresol; der Überschuss hängt offenbar mit einer Selbstreduktion des Triphenyl-carbinols zusammen (vergl. den theoretischen Teil).

Die ungelöst gebliebene amorphe Substanz stellt ein sehr leicht zerstäubendes, blaß-karminrotes Pulver dar; es ist praktisch unlöslich in Äther, Alkohol, Benzol, Benzin, Eisessig, Kalilauge, Claisenscher Lösung (bei Einwirkung von Alkalien wird es grünlich-grau) usw.; es schmilzt nicht beim Erwärmen bis auf 300°.

0.2191 g Sbst.: 0.6391 g CO₂, 0.1070 g H₂O.

C₂₆H₂₂O. Ber. C 79.21, H 5.70. Gef. C 79.54, H 5.47.

Über die Auffassung dieser Substanz als hochpolymerisiertes Chino-methan vergl. den theoretischen Teil.

5. Triphenyl-chlor-methan und Na-*p*-Kresolat.

2 g Natrium wurden in 80 g heißem *p*-Kresol aufgelöst, nach dem Erkalten 20 g (C₆H₅)₃C.Cl hinzugesetzt und das Gemisch 3 Stdn. auf 130—140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit KOH-Lösung und Äther versetzt, die ätherische Schicht mit Kalilauge mehrmals gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand aus 300 ccm heißem Alkohol (mit Tierkohle) umkristallisiert; hierbei schieden sich farblose Krystalle ab (16.5 g), welche aus 120 ccm heißem Eisessig umkristallisiert wurden. Man erhält so glänzende, rhombische Prismen vom Schmp. 182°. Die Substanz gibt mit Schwefelsäure keine Färbung.

0.2093 g Sbst.: 0.6813 g CO₂, 0.1201 g H₂O.

C₂₆H₂₂O. Ber. C 89.09, H 6.33. Gef. C 88.78, H 6.42.

Hydroxyl-Bestimmung nach Zerewitinoff (in Xylol): 0.2918 g Sbst.: 18.8 ccm CH₄ (19°, 752 mm) = 17.38 ccm (0°, 760 mm).

Ber. für C₂₆H₂₁(OH): 4.86 % (OH) oder 1.00 (OH). Gef. 4.55 % (OH) oder 0.94 (OH).

Die Oxydation dieses Krypto-phenols mit CrO₃ in Eisessig ergab Tri-phenyl-carbinol¹³⁾; es ist demnach als α, α, α -Triphenyl- β -[4-oxy-phenyl]-äthan, (C₆H₅)₃C.CH₂.C₆H₄(OH), aufzufassen.

419. Andor Récsei: Die chinoide und chinolide Struktur.

(Eingegangen am 20. September 1927.)

Gegen die chinoide Formulierung der Farbstoffe wurden in den letzten Jahren zahlreiche Einwände erhoben und damit parallel mehrere neue Theorien aufgestellt. Obwohl einige von diesen Theorien manche Vorgänge und Tatsachen besser zu erklären vermögen, werden doch noch heute die chinoiden Konstitutionsformeln am meisten gebraucht; wahrscheinlich aus dem Grunde, weil bisher keine der neuen Auffassungen allgemein zur Annahme gelangt ist.

Es scheint nun aber, daß die chinoide Theorie der Farbstoffe mit einer Ergänzung, der chinoliden Struktur, noch immer daseinsberechtigt ist. Als „chinolide Struktur“ wird im Sinne Kehrmanns der Bau solcher Verbindungen bezeichnet, die an Stelle des einen Chinon-Sauerstoffs zwei einwertige Radikale enthalten, während die Doppelbindung des anderen Chinon-Sauerstoffs an ein mehrwertiges Element gebunden erhalten bleibt. Die Bezeichnung ist von Chinol abgeleitet.

¹³⁾ Der Versuch wurde genau so ausgeführt, wie B. 59, 2507 [1926] beschrieben.