

sofort reines Triphenylmethan in Form farbloser Nadeln, vom Schmelzpunkte 92,5°; die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur Identificirung wurde das Triphenylmethan zunächst mit Eisessig und Chromsäure behandelt; das erhaltene Triphenylcarbinol zeigte den Schmelzpunkt 159°, in Uebereinstimmung mit den Angaben von E. und O. Fischer, während Hemilian\*) 157° angiebt. Ferner wurde das Triphenylmethan nach der Methode von E. und O. Fischer \*\*) durch Nitriren, Reduciren und Erhitzen der so erhaltenen salzsauren Basis in Rosanilin verwandelt, welches in Alkohol gelöst das bekannte Fuchsin-spectrum in unzweifelhafter Weise zeigte.

## Kapitel II. Abkömmlinge des Diphenylphtalids, welche zur Gruppe des Anthracens gehören; von A. Schilling.

### 1) Phenylanthranol.

Die charakteristischste Reaction der Triphenylmethancarbonsäure ist die Bildung einer der Anthracenreihe angehörigen Substanz bei der Einwirkung Wasser entziehender Mittel. Uebergießt man Triphenylmethancarbonsäure mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Masse unter gelinder Erwärmung im ersten Augenblicke gelb, dann braun und löst sich schliesslich vollständig auf; setzt man nun Wasser hinzu, so scheidet sich ein grün-gelber, körnig-krySTALLINISCHER Niederschlag aus, der zum grössten Theile aus Phenylanthranol besteht. Erwärmt man die Säure mit Phosphorpentachlorid, so färbt sich die Masse gelb unter Bildung desselben Körpers; auch Phosphorsäureanhydrid wirkt in derselben Weise, doch liefert die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure eine grössere Ausbeute und ein reineres Product. Zur Darstellung des Phenylanthranols verfährt man am

---

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 1206.

\*\*) Diese Annalen 184, 272.

besten folgendermaßen : 1 Theil fein zerriebener Säure wird mit 3 Theilen reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen und innig gemischt. Nachdem sich Alles zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit gelöst hat, wird dieselbe in Wasser gegossen und der sich dabei ausscheidende gelbe körnig-krySTALLINISCHE Niederschlag nach dem Zerreiben mit einer kalten Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, wodurch etwa noch unzersetzt gebliebene Säure, sowie kleine Mengen von gebildeten Sulfo Säuren entfernt werden, während die Substanz selbst darin vollständig unlöslich ist. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird darauf abgepresst und in heißem absoluten Alkohol gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich das Phenylantranol in gelben Nadelchen ab, welche an der Luft unveränderlich sind.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen :

0,198 g Substanz gaben 0,6445 CO<sub>2</sub> und 0,091 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O	Gefunden
C	88,88	88,77
H	5,18	5,11.

Die Zusammensetzung dieser Substanz gestattet, dieselbe als ein phenylirtes Derivat des von Liebermann und Topf\*) durch Reduction aus dem Anthrachinon erhaltenen Anthranols C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O zu betrachten; eine Annahme, welche durch die Vergleichung der Eigenschaften beider Substanzen vollständige Bestätigung findet.

*Anthranol.*

Krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nadeln.

Scheidet sich beim Erkalten einer heiß gesättigten alkoholischen Lösung aus.

*Phenylantranol.*

Krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln.

Löst sich in heißem Alkohol, Ligroin, Aceton mit gelber Farbe und scheidet sich beim Erkalten

---

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 9, 1201.

## 56 Baeyer, Verbindungen d. Phtalsäure mit d. Phenolen.

### Anthranol.

Verdünnte Alkalien lösen Anthranol in der Kälte kaum, beim Kochen stark mit gelber Farbe; Säuren scheiden es aus der Lösung in schön citronengelben Flocken aus.

Schmilzt zwischen 168 und 170°, färbt sich bei höherem Erhitzen grün und verkohlt dann ohne zu sublimiren.

Mit Essigsäureanhydrid erhitzt giebt es ein Monacetylderivat.

Mit Zinkstaub erhitzt liefert es Anthracen.

Mit Jodwasserstoff und gelbem Phosphor gekocht geht es in Anthracendihydrür über.

Mit Chromsäure in Eisessiglösung behandelt giebt es Anthrachinon.

### Phenylanthranol.

zum größten Theile aus, auch Aether löst es leicht mit sehr starker grün-gelber Fluorescenz.

Phenylanthranol löst sich in verdünnten caustischen und kohlensauren Alkalien in der Kälte kaum, in der Wärme mit gelber Farbe, Säuren scheiden es in Form gelber Flocken aus.

Schmilzt bei 141 bis 144° unter Bräunung, höher erhitzt destillirt ein kleiner Theil, während die Hauptmasse verkohlt.

Mit Essigsäureanhydrid erhitzt giebt es ein Monacetylderivat.

Mit Zinkstaub erhitzt liefert es Phenylanthracen.

Mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 150 bis 170° erhitzt liefert es Phenylanthracendihydrür.

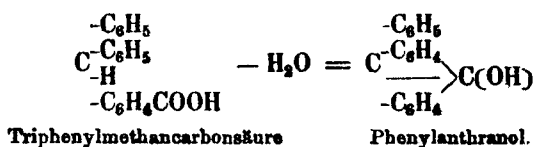
Mit Chromsäure in Eisessiglösung behandelt giebt es Phenyl-oxanthranol.

Da das Anthranol durch Vertretung eines Sauerstoffatoms durch zwei Wasserstoffatome aus dem Anthrachinon entsteht, so sind für ersteres zwei Formeln möglich :

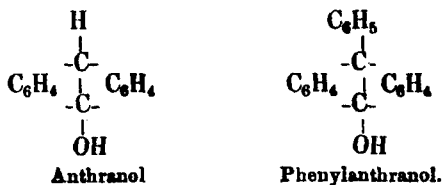


Liebermann und Topf haben sich, und wohl mit vollem Recht, wegen der Löslichkeit des Anthranols in Alkalien und der Bildung eines Monacetylderivates für die letztere Formel entschieden. Betrachtet man unter Zugrundelegung derselben die Umwandlung der Triphenylmethancarbonsäure in Phenylanthranol, so besteht dieselbe in zwei inneren Condensationen : zunächst greift die in einem Benzolreste in der Orthostellung befindliche Carboxylgruppe unter Wasseraustritt in einen zweiten Benzolrest ebenfalls in der Orthostellung ein, und dann ver-

bindet sich der von der Carboxylgruppe herrührende Kohlenstoff mit dem Methankohlenstoff, indem der Sauerstoff des ersteren durch den Wasserstoff des letzteren in ein Hydroxyl verwandelt wird :



Die Beziehungen der letzteren Substanz zum Anthranol treten deutlicher hervor, wenn man die Formeln folgendermaßen schreibt :



Für die Feststellung der Constitution des Phenylanthranols sind zwei Punkte von wesentlicher Bedeutung, nämlich der Nachweis einer Hydroxylgruppe in demselben durch Herstellung eines Acetylderivates, und zweitens die Ueberführung des Phenylanthranols in Phenylanthracen.

## 2) Acetylphenylanthranol.

Die Löslichkeit des Phenylanthranols in Alkalien macht die Existenz einer Hydroxylgruppe in demselben wahrscheinlich. Um einen weiteren Beweis dafür beizubringen, wurde es mit Essigsäureanhydrid behandelt, wobei es in der That in eine Monacetylverbindung übergeht. Phenylanthranol wurde mit dem 3 bis 4 fachen Gewicht Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang im Oelbade auf 140° erwärmt und das überschüssige Essigsäureanhydrid in der üblichen Weise durch Behandeln mit Alkohol entfernt. Die zurückbleibende Masse in heifsem

Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt giebt nach dem Abdestilliren der größten Menge des Alkohols nach dem Erkalten der Flüssigkeit gelbe sternförmig gruppirte Nadelchen, die nach der Längsaxe gedreht erscheinen. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 165 bis 166° (uncorrigirt), stärker erhitzt destillirt es in kleinen Mengen fast ohne Abscheidung von Kohle.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen :

0,1812 g Substanz gaben 0,5635 CO<sub>2</sub> und 0,092 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C	84,61	84,81
H	5,13	5,64.

Die Substanz ist also ein Monacetylphenylantranol C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O). Sie löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton leicht mit blauer Fluorescenz, wird von concentrirter Schwefelsäure sofort unter Rückbildung der Generatoren zersetzt, ist dagegen gegen verdünnte Alkalien und kohlen saure Alkalien sehr beständig. Concentrirte Natronlauge färbt die Krystalle erst roth und löst sie dann beim Erwärmen mit gelber Farbe.

### 3) *Phenyloxanthranol.*

Das Phenylantranol läßt sich durch Oxydationsmittel leicht in Phenyloxanthranol überführen. Zur Darstellung des Phenyloxanthranols verfährt man am besten folgendermaßen : Das Phenylantranol wird in heissem Eisessig gelöst und mit einem Ueberschusse von fein gepulvertem chromsauren Kali etwa 10 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit wird darauf in viel Wasser gegossen, wobei das Phenyloxanthranol sich in farblosen käsigen Flocken ausscheidet, die beim Kochen krystallinisch werden. Zur Reinigung wird die Substanz in heissem Alkohol gelöst und mit Wasser ausgespritzt, wobei sie sich in farblosen, glänzenden Blättchen ausscheidet. Da

diesen Krystallen eine Spur von Chromoxyd anhattete, wurden sie zur Analyse aus Eisessig umkrystallisirt, aus welchem sich die Substanz in farblosen spitzen rhombischen Tafelchen vom Schmelzpunkt 208° abscheidet. Da dieselbe sich am Lichte roth färbt, wurde sie zur Analyse im Dunkeln im Vacuum getrocknet und gab dann folgende Zahlen :

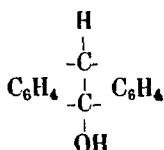
0,1563 g Substanz gaben 0,479 CO<sub>2</sub> und 0,072 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C	83,92	83,58
H	4,89	5,11.

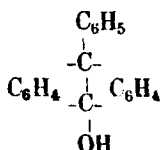
Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit intensiv purpurrother Farbe, welche ein wenig charakteristisches Spectrum zeigt Verdunkelung aller Farben mit Ausnahme von Roth und Orange. Erhitzt man die Flüssigkeit, so wird sie blau und zeigt nun einen starken Absorptionsstreifen an der Grenze zwischen Blau und Grün und zwei schwächere einander genäherte im Gelb. Bei noch stärkerem Erhitzen tritt eine violette Färbung ein, welche ähnliche spectrale Erscheinungen zeigt wie die nicht erwärmte Lösung. Der Grund dieser verschiedenen Färbung beruht aller Wahrscheinlichkeit nach auf der Bildung von Sulfosäuren. In caustischen und kohlensauren Alkalien ist die Substanz unlöslich; schmelzendes Kali färbt sie roth, ohne sie zu lösen.

Das Phenyloxanthranol steht zu dem Phenylnanthranol offenbar in derselben Beziehung wie das Anthrachinon zu dem Anthranol :





Anthranol



Phenylanthranol.

Die Oxydation des Anthranols findet so statt, daß beide C-Atome von einander gelöst und mit einem O-Atom verbunden werden. In dem Phenylanthranol wird ebenfalls die Bindung der beiden C-Atome gesprengt und eins derselben in gleicher Weise wie beim Anthrachinon mit Sauerstoff verbunden. An dem andern C-Atom dagegen, welches mit einem Phenyl verbunden ist, findet der Sauerstoff keinen Platz um sich mit 2 Affinitäten anzulagern und muß daher in Form der Hydroxylgruppe eintreten. Diese Hydroxylgruppe befindet sich, wie man aus der oben stehenden Formel ersieht, in einer ähnlichen Stellung wie im Triphenylcarbinol und muß daher auch ähnliche Eigenschaften besitzen, das heißt in ihrem Verhalten gegen Säureanhydride in der Mitte zwischen einem Alkohol und einer Säure stehen und zweitens leicht durch Wasserstoff ersetzt werden können.

Wird Phenylloxanthranol mit Essigsäureanhydrid 5 Stunden gekocht und das überschüssige Essigsäureanhydrid abgedampft, so hinterbleibt eine dicke Flüssigkeit, die beim Erkalten über Schwefelsäure eine röthliche Krystallmasse abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man schwach röthliche compacte aber undeutlich ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 168 bis 176°. Mit Wasser läßt sich der Körper ohne Zersetzung kochen, Schwefelsäure zersetzt ihn dagegen schon in der Kälte, da dieselbe ihn mit derselben Farbe wie das Phenylloxanthranol löst und auch auf Zusatz von Wasser dieses letztere abscheidet. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

	Berechnet für $C_{22}H_{16}O_2$	Gefunden
C	80,49	82,27
H	4,87	4,89,

welche in der Mitte liegen zwischen der Zusammensetzung des Phenylloxanthranols und des Monoacetylderivats.

Da hiernach die Substanz wahrscheinlich nicht vollständig acetylirt war, wurde Phenylloxanthranol mit Essigsäureanhydrid in einem zugeschmolzenen Rohr auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Man erhält so nach dem Abdampfen ebenfalls Krystalle, die aus Benzol umkrystallisirt einen Schmelzpunkt von  $194$  bis  $196^{\circ}$  sonst aber dasselbe Verhalten zeigten, wie das oben beschriebene Product. Chloracetyl wirkt ebenfalls ein.

Wenn es hiernach bisher auch nicht gelungen ist, ein Acetylderivat in reinem Zustande darzustellen, so ist doch andererseits die Existenz eines solchen mit Bestimmtheit nachgewiesen.

Das Phenylloxanthranol wird durch Erhitzen mit Zinkstaub in Eisessiglösung zu Phenylanthranol reducirt. Antimonchlorid giebt damit beim Erhitzen einen rothen Körper, der ein höheres Condensationsproduct zu sein scheint. Triphenylmethan-carbonsäure und Phenylanthranol verhalten sich ebenso gegen dieses Reagens.

#### 4) Phenylanthracen.

Ebenso wie das Anthranol beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen liefert, giebt das Phenylanthranol Phenylanthracen. Es treten hierbei in reichlicher Menge gelbe Dämpfe auf, die sich zu einer röthlichbraunen Masse verdichten. Zur Reinigung wird die alkoholische Lösung derselben längere Zeit mit Thierkohle gekocht und heiß filtrirt. Beim Erkalten scheiden sich gelbe, das Licht stark brechende Blättchen aus, welche aus reinem Phenylanthracen bestehen und einen Schmelzpunkt von



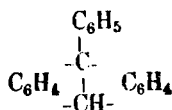
## 62 *Baeyer, Verbindungen d. Phtalsäure mit d. Phenolen.*

152 bis 153<sup>o</sup> zeigen, der sich beim Umkrystallisiren nicht ändert. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

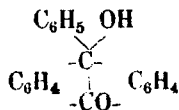
0,1513 g Substanz gaben 0,525 CO<sub>2</sub> und 0,0766 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>14</sub>	Gefunden
C	94,49	94,36
H	5,51	5,68.

Das Phenylanthracen löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform in der Wärme leicht und scheidet sich beim Erkalten daraus in Blättchen ab. Die Lösung besitzt eine blaue Fluorescenz. Es löst sich in der Wärme in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim weiteren Erhitzen braun und schmutzig wird, wahrscheinlich unter Bildung von Sulfosäuren, da Wasser nichts mehr aus der Lösung fällt. Beim Erhitzen für sich entwickelt es Dämpfe, welche sich zu allmählig erstarrenden Oeltropfen verdichten. Das Phenylanthracen verbindet sich ebenso wie Anthracen mit Pikrinsäure. Die Lösung des Kohlenwasserstoffs in Benzol färbt sich auf Zusatz von Pikrinsäure tiefroth und scheidet beim Verdunsten rothe Krystalle ab. Wie das Anthracen beim Kochen mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig Anthrachinon liefert, so giebt das Phenylanthracen beim Kochen mit Eisessig und chromsaurem Kali Phenylloxanthranol. Eine Vergleichung der Formeln dieser beiden Körper :



Phenylanthracen



Phenylloxanthranol.

ergiebt, daß die Oxydation des Kohlenstoffpaares in beiden Fällen soweit als möglich getrieben wird, da in dem Phenylloxanthranol die eine Affinität des einen Kohlenstoffatoms gegen die Einwirkung des Sauerstoffs geschützt wird. Das auf dem

beschriebenen Wege aus dem Phenylanthracen gewonnene Phenylloxanthranol zeigte den dieser Substanz eigenen Schmelzpunkt  $208^{\circ}$  und die charakteristische Färbung mit concentrirter Schwefelsäure.

Diphenylphtalid und Triphenylmethancarbonsäure liefern beim Glühen mit Zinkstaub ebenfalls Phenylanthracen, aber nur in sehr geringer Menge.

### 5) *Phenylanthracendihydrür.*

Das Phenylanthranol zeigt sich gegen die gewöhnlichen Reductionsmittel sehr beständig. So wird es in Eisessiglösung durch halbstündiges Kochen mit Zinkstaub oder Natriumamalgam nicht verändert, ebenso ist Natriumamalgam ohne Wirkung auf die alkoholische Lösung. Jodwasserstoff reducirt es dagegen leicht unter Bildung von Phenylanthracendihydrür und wasserstoffreicheren Verbindungen. Phenylanthracen konnte auf diesem Wege nicht gewonnen werden.

Zur Darstellung des Dihydrürs kann man Phenylloxanthranol mit bei  $127^{\circ}$  siedender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor einige Stunden auf 150 bis  $170^{\circ}$  erhitzen. Merkwürdigerweise gelingt diese Operation eben so gut beim Erhitzen von Triphenylmethancarbonsäure mit denselben Reagentien auf 180 bis  $200^{\circ}$  während 5 bis 6 Stunden. Diese letztere Reaction ist wohl so zu erklären, daß die Jodwasserstoffsäure die Carboxylgruppe in ein Säurejodür verwandelt, welches dann unter Abspaltung von Jodwasserstoff zuerst Phenylloxanthranol liefert, ähnlich wie das bei der Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors der Fall ist. Zur Reinigung wird das schmierige Reactionsproduct in ätherischer Lösung mit schwefliger Säure geschüttelt, der Aether abdestillirt, der Rückstand in alkoholischer Lösung mit Thierkohle möglichst entfärbt und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Die beim freiwilligen Verdunsten sich abscheidenden braunen zu

Rosetten vereinigten Krystalle werden hierauf destillirt, wobei das Phenylanthracendihydrür als farbloses krystallinisch erstarrendes Oel übergeht. Der Schmelzpunkt liegt bei 120 bis 120,5°. Bei höherer Temperatur destillirt es unzersetzt. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,1816 g Substanz gaben 0,4566 CO<sub>2</sub> und 0,0752 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	Gefunden
C	93,78	93,38
H	6,25	6,34.

Die Eigenschaften des Phenylanthracendihydrürs stimmen mit denen des Anthracendihydrürs \*) vollständig überein, mit Ausnahme des Umstandes, daß die Anthracenverbindung mit Pikrinsäure keine Verbindung eingeht, während die vorliegende Substanz in Benzol gelöst auf Zusatz von Pikrinsäure eine bräunlichrothe Farbe annimmt und auch beim Verdunsten der Flüssigkeit eben so gefärbte Krystalle liefert. Es muß dahingestellt bleiben, ob dies der Substanz eigenthümlich ist oder auf der Beimengung einer kleinen Quantität Phenylanthracen beruht. Die Substanz ist in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform in der Wärme leicht löslich und zeigt in diesen Lösungen wie das Anthracendihydrür blaue Fluorescenz. Durch halbstündiges Kochen einer mit Chromsäure versetzten Lösung in Eisessig wird es bis zu Phenylloxanthranol oxydirt; letzteres, wohl durch Verdünnen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt, zeigte Krystallform, Schmelzpunkt und die charakteristische Färbung beim Uebergießen mit Schwefelsäure, welche dem Phenylloxanthranol zukommt. Durch höheres und längeres Erhitzen des Phenylloxanthranols oder der Triphenylmethancarbonsäure mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor wird ein wasserstoff-

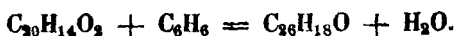
---

\*) Graebe und Liebermann, diese Annalen Suppl. 7, 265.

reicheres Product erhalten. Auf diese Weise wurde ein Kohlenwasserstoff gewonnen, welcher aus Alkohol und Ligroin leicht in farblosen Krystallen krystallisirt und bei 86 bis 88° schmilzt. Die Analyse ergab Zahlen, die ungefähr für die Zusammensetzung des Tetrahydrürs sprechen; indessen konnte wegen der geringen Menge des Materials nicht nachgewiesen werden, ob ein einheitliches Product, oder ein Gemenge von Di- und Hexahydrür vorlag. Letztere Annahme ist die wahrscheinlichere, da Graebe und Liebermann bei der Untersuchung eines auf dieselbe Weise erhaltenen Hydrürs von der Zusammensetzung des Tetrahydrürs gefunden haben, daß es aus einem solchen Gemische bestand. Jedenfalls war übrigens bei dem vorliegenden Kohlenwasserstoff keine tiefer greifende Zersetzung eingetreten, da er bei der Oxydation Phenyloxanthranol lieferte.

6) *Condensationsproduct von Phenyloxanthranol mit Benzol.*

Versetzt man die rothe Lösung des Phenyloxanthranols in concentrirter Schwefelsäure mit Benzol, so geht die Farbe nach einiger Zeit in schmutzig Violett, dann in Braun und schließlic in Grün über. Gießt man diese Lösung in Wasser, so erhält man nach dem Verdampfen des Benzols ein braunes Product, das durch Umkrystallisiren aus Benzol-Alkohol in farblose Krystalle umgewandelt werden kann. Die Zusammensetzung dieser Substanz ist  $C_{26}H_{18}O$ , sie ist also aus dem Phenyloxanthranol durch Aufnahme eines Benzols und Abspaltung eines Wassers entstanden:



Phenol verhält sich ähnlich gegen das Phenyloxanthranol und liefert ein farbloses Condensationsproduct, welches ebenso wie die Benzolverbindung noch ausführlicher untersucht werden soll.