

Schmilzt man Triphenylmethylbromid mit Magnesiumpulver, so tritt energische Bromwasserstoffentwicklung ein, und man erhält als Hauptprodukt Phenylendiphenylmethan, wie es schon beim Erhitzen des Bromides für sich allein entsteht.

Wendet man statt Magnesium Kupferpulver an, so entweicht nur eine ganz geringe Menge Bromwasserstoff; das Reaktionsprodukt ist ein Gemenge mehrerer krystallisirbarer Körper.

5. Aluminiumchlorid reagirt mit einer Lösung von Triphenylmethylbromid in Benzol nur träge in der Kälte; erst beim Erwärmen tritt nennenswerthe Bromwasserstoffentwicklung ein.

Die braune Masse wurde mit Wasser versetzt und mit Dampf destillirt. Ausser einem hellgelben Harze wurde nur Triphenylcarbinol gewonnen. Weitere Versuche müssen entscheiden, ob der grösste Theil des Bromides von Chloraluminium nicht angegriffen wurde und bei der Behandlung mit Wasserdampf Carbinol und Bromwasserstoff lieferte, oder ob bei der Reaktion ein Körper entsteht, der unter solchen Umständen als Spaltungsprodukt Carbinol erzeugt.

Ich bitte, mir die Bearbeitung der angedeuteten Umsetzungen des Triphenylmethylbromides für einige Zeit zu überlassen.

### 179. Karl Elbs: Ueber Amidoderivate des Triphenylmethans.

[Mittheilung aus dem Freiburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Sommer vorigen Jahres berichtete ich über einige mittels Chlorpikrin ausgeführte Synthesen und beschrieb im Anschlusse hieran die Einwirkung von Ammoniak auf Triphenylmethylbromid<sup>1)</sup>.

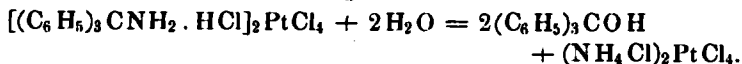
Eine von Otto Nauen im letzten Hefte dieser Berichte<sup>2)</sup> gemachte Mittheilung »über Triphenylmethylamin« berücksichtigt diese meine Versuche nicht, was mich veranlasst, schon jetzt die Resultate einer noch nicht zum Abschluss gebrachten Arbeit zu veröffentlichen.

An meinen früheren Angaben habe ich nichts zu ändern. Dagegen kann ich nun den Grund angeben, wesshalb meine damaligen Analysen des Platindoppelsalzes einen zu niedrigen Platin- und Kohlenstoffgehalt und einen zu hohen Wasserstoffgehalt ergaben für einen Körper von der Zusammensetzung:  $[(C_6H_5)_3CNH_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$ .

1) Diese Berichte XVI, 1274.

2) Diese Berichte XVII, 442.

Das Doppelsalz zersetzt sich nämlich beim Trocknen in der Wärme nach folgender Gleichung:



Diese Umsetzung geht sehr leicht vor sich; filtrirt man z. B. eine alkoholische Lösung der Verbindung in kaltes Wasser, so fällt ein gelber Niederschlag aus, der aber schon zum grössten Theile aus Zersetzungsprodukten besteht. Mit Aether lässt sich der gelben Masse zuerst Triphenylcarbinol entziehen, hierauf mit Alkohol das noch unzersetzte Doppelsalz; der krystallinische Rückstand besteht aus Ammoniumplatinchlorid.

Weit beständiger ist das salzsaure Triphenylmethylamin; allein auch diese Verbindung spaltet sich beim Kochen ihrer wässerigen Lösung, namentlich wenn dieselbe freie Säure enthält, theilweise in Triphenylcarbinol und Chlorammonium; versucht man der Reinigung halber das Salz aus kochendem Wasser umzukrystallisiren, so bleibt stets ein unlöslicher Rückstand von Carbinol zurück.

Eigenthümlich ist die schon in meiner früheren Mittheilung erwähnte Thatsache, dass das salzsaure Salz aus seiner Lösung durch rauchende Salzsäure fast völlig unverändert ausgefällt wird, während es von verdünnter Salzsäure ziemlich rasch zersetzt wird.

Mischt man ätherische Lösungen von Oxalsäure und Triphenylmethylamin, so erhält man das oxalsaure Salz in Form eines blendend weissen Niederschlages; die Verbindung ist in Alkohol auch in der Wärme sehr schwer löslich; beim Erkalten der heissen, alkoholischen Lösung scheidet sie sich in farblosen, harten, körnigen Krystallen ab, welche bei 253° C. schmelzen.

Aus reinem Triphenylmethylbromid lässt sich das Triphenylmethylamin sehr einfach darstellen; man leitet durch die Lösung des Bromides in Benzol zuerst 1/2 Stunde lang trockenes Ammoniakgas, dann Wasserdampf; das Benzol destillirt ab, das gebildete Bromammonium löst sich im Wasser, und das freie Amin bleibt als gelbliches Oel zurück, welches beim Erkalten erstarrt und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Aether rein erhalten wird. Die Ausbeute an krystallisirter Base beträgt 90 pCt. Einer der Gründe, weshalb Hr. Nauen eine wesentlich geringere Menge erhielt, dürfte wohl der sein, dass er das salzsaure Salz zur Reinigung aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirte, wobei ja partielle Zersetzung in Carbinol und Chlorammonium eintritt.

Setzt man zu der wässerigen Lösung des salzsauren Triphenylmethylamins etwas mehr als die berechnete Menge Kaliumnitrit, so beginnt nach kurzer Zeit eine lebhaft Stickstoffentwicklung und reines Triphenylcarbinol scheidet sich aus.

In rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.5 löst sich das freie Amin leicht auf; setzt man später Wasser zu, so erhält man einen weissen Niederschlag von reinem Carbinol; dasselbe gilt für concentrirte Schwefelsäure; Pyroschwefelsäure dagegen erzeugt eine Sulfonsäure, mit deren Untersuchung ich eben beschäftigt bin.

Durch die Einwirkung von Benzylchlorid auf das Triphenylmethylamin erhält man das salzsaure Triphenylmethylbenzylamin. Dasselbe krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $249^{\circ}$  C., und ist leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich. Ueberschüssiges Ammoniak scheidet daraus die freie Base ab, welche in Alkohol und Aether leicht sich löst, in Prismen krystallisirt und bei  $110^{\circ}$  C. schmilzt.

### Triphenylmethylanilin.

Man erhält diese Base, wenn man zu einer Lösung von Triphenylmethylbromid in Benzol überschüssiges Anilin zusetzt und mit Dampf destillirt, als gelbliches Harz, welches nach dem Erkalten krystallinisch wird.

Durch einmaliges Unkrystallisiren gewinnt man die Verbindung in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt  $146^{\circ}$  C. Alkohol löst dieselben schwer, Aether leichter, Benzol sehr leicht. Eine Elementaranalyse der Substanz hatte folgendes Ergebniss:

Ber. für $(C_6H_5)_3CNHC_6H_5$	Gefunden
C 89.5	89.2 pCt.
H 6.3	6.6 »

Die Salze des Triphenylmethylanilins spalten sich noch leichter unter Wasseraufnahme als diejenigen des Triphenylmethylamins. Als die ätherische Lösung der Base mit einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure versetzt wurde, gerieth der Aether sofort in's Sieden, und es bildete sich ein weisser Niederschlag. Derselbe war sehr leicht löslich in Wasser und erwies sich hierdurch und durch seinen Schmelzpunkt  $194^{\circ}$  C. als salzsaures Anilin. Dem entsprechend krystallisirte beim Eindunsten der ätherischen Lösung Triphenylcarbinol.

Die alkoholische Lösung des Triphenylmethylanilins liefert auf Zusatz von wässrigem Platinchlorid sofort einen gelben Niederschlag, der aus reinem Anilinplatinchlorid besteht. Der Platingehalt betrug:

Ber. für $(C_6H_5NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 32.8	32.6 pCt.

Selbst aus ätherischer Lösung gelang es bisher noch nicht, das Doppelsalz rein zu erhalten; stets waren schon Spuren von Zersetzungsprodukten beigemischt.

Benzylchlorid wirkt nur schwer auf Triphenylmethylanilin ein, und es konnte kein einheitliches Reaktionsprodukt erzielt werden.

Nitrosotriphenylmethylanilin erhält man, wenn man eine ätherische Lösung des Amins mit überschüssigem Amylnitrit versetzt. Dieser Körper krystallisirt in fast farblosen, concentrisch gruppirten Prismen; so lange er noch nicht völlig rein ist, färbt er sich an der Luft zuerst gelbgrün, dann roth und schliesslich braun; schon bei 90° C. explodirt er mit grösster Heftigkeit. Im Zustande vollkommener Reinheit ist die Nitrosoverbindung luftbeständig und schmilzt bei langsamem Erwärmen gegen 156° C., wobei sie heftig aufschäumt und sich blutroth färbt; erhitzt man rasch, so tritt bei 150° C. schwache Verpuffung unter Kohleabscheidung ein. Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol lösen den Körper nur wenig, Aether fast gar nicht. Sehr interessant ist seine Spaltung durch Platinchlorid. Eine Lösung des Nitrosamins in Benzol giebt auf Zusatz von Platinchlorid einen Niederschlag, der sich durch qualitative und quantitative Prüfung als Diazobenzolplatinchlorid erwies:

Ber. für $(C_6H_5N_2Cl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 31.1	30.7 pCt.

Es hat also Umsetzung nach folgender Gleichung stattgefunden:

$$2(C_6H_5)_3CNNOC_6H_5 + PtCl_4, 2HCl = 2(C_6H_5)_3COH + (C_6H_5NNCl)_2PtCl_4.$$

In der That wurde durch Abdampfen des Benzols krystallisirtes Triphenylcarbinol gewonnen.

Anilin löst das Nitrosotriphenylmethylanilin leicht auf; setzt man Chlorzink zu, erwärmt gelinde, giesst dann Kalilauge hinzu und destillirt mit Dampf, so erhält man in Form eines dunkelblauen Pulvers eine Base, deren salzsaures Salz in metallgrün glänzenden Nadeln krystallisirt, welche sich in Wasser mit intensiv rother Farbe lösen; das Platindoppelsalz bildet ein schwarzes Pulver.

Von concentrirter Schwefelsäure wird Triphenylmethylanilin in Carbinol und schwefelsaures Anilin gespalten, von geschmolzener Pyroschwefelsäure dagegen glatt sulfonirt, wenn man die Temperatur nicht über 60° C. steigen lässt.

Die freie Sulfonsäure, sowie ihre bisher untersuchten Salze sind in Wasser äusserst leicht löslich. Das Baryumsalz erhält man am leichtesten rein durch Eingiessen seiner concentrirten wässerigen Lösung in Alkohol; es stellt dann einen weissen, krystallinischen Niederschlag dar, welcher beim Trocknen im Dampfschrank zu einer honiggelben Masse zusammenbackt.

Die Analyse des Salzes erwies, dass Triphenylmethylanilintetrasulfonsaures Baryum vorliegt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_6H_4)_3CNHC_6H_4(SO_3)_4Ba_2$	
Ba	29.6	29.3 pCt.
S	13.8	13.7 »

Mit den gewöhnlichen Metallen bildet die Sulfonsäure sehr leicht in Wasser lösliche Salze.

Das Kupfersalz kann man durch Eindunsten seiner wässerigen Lösung in moosgrünen, blumenkohllartigen Massen erhalten. Anbei das Resultat einer Kupferbestimmung:

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_6H_4)_3CNHC_6H_4(SO_3)_4Cu_2$	
Cu	16.2	16.6 pCt.

Die Sulfonsäure ist in wässriger saurer oder neutraler Lösung farblos, in alkalischer tief orange gelb.

Wenn man die Lösung des triphenylmethylanilintetrasulfonsauren Baryums in verdünnter Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt und Natriumnitrit zusetzt, so erhält man einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und in Lösung bleibt ein sehr leicht in Wasser lösliches Natriumsalz, das beim Verdunsten krystallisiert, beim Erhitzen verpufft, aber noch nicht vollständig vom essigsäuren Natrium getrennt werden konnte; sämmtliches Baryum des angewandten Barytsalzes wird als Baryumsulfat abgeschieden.

Es lag nahe, zu versuchen, das Triphenylmethylanilin aus Anilin oder Anilinsalzen und Triphenylcarbinol durch Wasserentziehung herzustellen:



Bisher ist es noch nicht gelungen, eine Umsetzung im Sinne vorstehender Gleichung herbeizuführen; stets bildeten sich complicirter zusammengesetzte Basen.

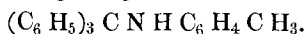
Auf Veranlassung des Hrn. Professor Claus hat es Hr. Otto Wittich übernommen, im hiesigen Universitätslaboratorium die drei Triphenylmethyltoluidine und ihre Derivate zu untersuchen.

#### Triphenylmethyl-*o*-Toluidin.

Die Darstellung dieser Verbindung wird analog derjenigen des Triphenylmethylanilins ausgeführt. Es entsteht bei der Reaktion in geringer Menge ein schwarzer Farbstoff, der sich jedoch durch Umkrystallisiren des Rohproduktes entfernen lässt. Aus ätherischer Lösung

gewinnt man die Base in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt  $142^{\circ}$  C.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



	Berechnet	Gefunden
C	89.4	89.6 pCt.
H	6.6	6.9 »

Die Darstellung von Salzen ist mit Schwierigkeiten verknüpft, weil äusserst leicht Spaltung eintritt in Triphenylcarbinol und die entsprechenden Salze des Orthotoluidins.

#### Triphenylmethyl-*p*-Toluidin.

Aus Triphenylmethylbromid und Paratoluidin erhält man nach früher angegebener Methode diese Base, welche beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung in schönen, flächenreichen Krystallen sich ausscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei  $177^{\circ}$  C. Die Analyse lieferte auf die Zusammensetzung  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C N H C}_6\text{H}_4\text{C H}_3$  stimmende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
C	89.4	89.5 pCt.
H	6.6	6.8 «

Die Salze des Triphenylmethyl-*p*-Toluidins sind ebenso wenig beständig wie diejenigen der Orthoverbindung.

Behufs Darstellung des Nitrosamins wird zur ätherischen Lösung der Base ein Ueberschuss von Amylnitrit gesetzt. Nach einiger Zeit bilden sich grosse, flache Prismen von gelblicher Farbe, welche in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich sind und bei  $145$ — $148^{\circ}$  C. schmelzen unter Rothfärbung und lebhafter Stickstoffentwicklung. Eine Stickstoffbestimmung erwies, dass die Substanz Nitrosotriphenylmethyl-*p*-Toluidin ist.

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C N N O C}_6\text{H}_4\text{C H}_3$	
N	7.4	7.8 pCt.

Auffallen müssen zwei Eigenthümlichkeiten dieses Nitrosokörpers: er schmilzt um  $8$ — $10^{\circ}$  C. niedriger als die entsprechende Anilinverbindung und verpufft nicht beim Erhitzen wie die letztere.