

welches auch in derselben Weise wie das Trichlorchinolin gereinigt wurde. Das Methyltrichlorchinolin krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, welche bei 134° schmelzen.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}$
C	48.54	48.78 pCt.
H	2.79	2.44 »

Kiel, Neues chemisches Universitätslaboratorium.

189. W. Hemilian und H. Silberstein: Ueber Triphenylamidomethane.

(Eingegangen am 26. März.)

Von den Ammoniakderivaten des Triphenylmethans sind bis jetzt nur Körper bekannt, in denen die stickstoffhaltenden Gruppen den Wasserstoff in den Benzolkernen ersetzen.¹⁾ Ausgehend vom Triphenylmethanbromid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$, ist es uns gelungen, eine Reihe von Basen darzustellen, entstanden durch Vertretung des Wasserstoffatoms des Methans.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir das nach der Angabe von Schwartz²⁾ dargestellte Triphenylmethanbromid. Dasselbe wurde durch Fällung einer concentrirten Benzollösung mit Ligroïn gereinigt, in wasserfreiem Benzol gelöst und der Einwirkung von Ammoniak und anderen Basen ausgesetzt.

Triphenylamidomethan.

In eine heiss gehaltene Benzollösung des Bromids wurde trocknes Ammoniak eingeleitet, bis der bei der Reaktion sich bildende Niederschlag von Bromammonium sich nicht mehr vermehrte. Um diesen Punkt zu erreichen, ist es nothwendig, die Benzollösung, nach längerem Einleiten von Ammoniak, vom abgeschiedenen Niederschlage zu trennen und auf's Neue mit Ammoniak zu behandeln. Nur auf diese Weise gelingt es, die ganze Menge des Bromids in die entsprechende

¹⁾ Vorstehende Arbeit war schon abgeschlossen und die Hauptresultate bereits niedergeschrieben, als uns das 4. Heft der diesjährigen Berichte zugekommen ist. In demselben fanden wir eine kurze Abhandlung von Hrn. Otto Nauen: »Ueber das Triphenylmethylamin« (S. 442).

²⁾ Diese Berichte XIV, 1516.

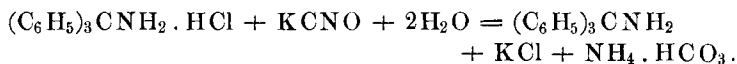
Amidoverbindung überzuführen. Die klar filtrirte Benzollösung wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand fein zerrieben, mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit viel kochendem Wasser behandelt und filtrirt. Diese Operation des Auslaugens wurde so lange wiederholt, bis eine Probe von der filtrirten Lösung mit Ammoniak versetzt, keine Fällung mehr zeigte. Es bleibt hierbei immer ein in Säuren unlöslicher Rückstand zurück, welcher hauptsächlich aus Triphenylcarbinol besteht, dessen Bildung auf die zersetzende Einwirkung des kochenden Wassers auf die Triphenylamidomethansalze zurückzuführen ist. Die wässrige Lösung scheidet nach dem Versetzen mit Ammoniak die neue Verbindung in krystallinischer Form aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist die Substanz vollkommen rein. Der ganze Process verläuft glatt, ohne Bildung von irgend welchen Nebenprodukten: $(C_6H_5)_3CBr + 2NH_3 = (C_6H_5)_3CNH_2 + NH_4Br$.

Die Analyse der bei 110^0 getrockneten Substanz lieferte auf die Formel $(C_6H_5)_3CNH_2$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	88.03	87.86	— pCt.
H	6.56	6.92	— »
N	5.41	—	5.32 »

Das Triphenylamidomethan krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln, es schmilzt bei 103^0 und lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Es ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Aether, schwieriger in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Sowohl die Base, wie die weiter unten zu besprechenden Salze, zeichnen sich durch ihre ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit aus.

Es ist uns nicht gelungen, irgend ein Harnstoffderivat der Base zu erhalten. So scheidet sich — beim Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit einer wässrigen Lösung von cyansaurem Kalium — die freie Base aus, während die Cyansäure weiter mit Wasser saures kohlensaures Ammon liefert:



Ebenso konnten wir beim Erhitzen der Base mit Schwefelkohlenstoff auf 140^0 für sich oder bei Gegenwart von alkoholischer Kalilauge keine Veränderung wahrnehmen.

Concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure lösen die Base mit gelber Farbe auf und scheiden auf Zusatz von Wasser Flocken von Triphenylcarbinol aus, während in der wässrigen Lösung die entsprechenden Ammoniumsalze sich vorfinden.

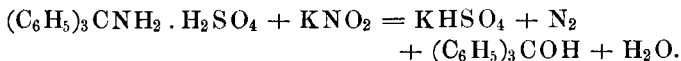
Salze des Triphenylamidomethans.

Sämmtliche Salze krystallisiren mit Krystallwasser. Sie sind leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser und werden durch Letzteres aus der alkoholischen Lösung gefällt. Sie haben sämmtlich einen sehr bitteren Geschmack.

Während die freie Base gegen kochendes Wasser sehr widerstandsfähig ist, zersetzen sich die Salze schon bei mässigem Erwärmen ihrer wässerigen Lösung. Dieselbe trübt sich beim Kochen und scheidet Flocken von Triphenylcarbinol aus, während die Lösung ein Ammoniumsalz enthält. Erwärmt man eine wässerige Lösung des schwefelsauren Salzes im zugeschmolzenen Rohr auf 130° , so wird es vollständig in Triphenylcarbinol und saures Ammoniumsulfat umgewandelt:



Durch salpetrige Säure werden die alkoholischen Lösungen der Salze in der Kälte nicht verändert. Beim Kochen des schwefelsauren Salzes mit salpetrigsaurem Kalium entsteht glatt Triphenylcarbinol:



Das salzsaure Salz wird durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäure und Fällen mit Wasser oder durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in eine Benzollösung der Base erhalten. Es bildet farblose Prismen.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab bei der Chlorbestimmung auf die Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNH}_2 \cdot \text{HCl}$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Cl	12.01	11.57 pCt.

Das Platindoppelsalz wird leicht durch Vermischen einer alkoholischen Lösung der Base mit salzsäurehaltigem Platinchlorid und Fällen mit Wasser in Form von goldgelben Blättchen erhalten. Das Salz enthält Krystallwasser und verliert dasselbe langsam über Schwefelsäure und vollständig bei 110° .

Die Analysen des lufttrockenen Salzes gaben auf die Formel $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNH}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Pt	18.53	18.16	18.25	18.20 pCt.
H ₂ O	12.67	12.51	—	»
C	42.80	—	43.09	»
H	4.79	—	5.05	»

Das salpetersaure Salz stellt zarte, atlasglänzende, weisse Blättchen dar. Beim Erhitzen wird es unter Verpuffen vollständig zersetzt.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in derben, körnigen Aggregaten.

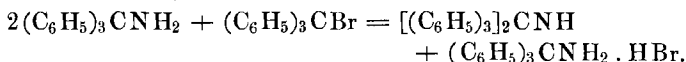
Acetyltriphenylamidomethan.

Wie durch Säuren, wird das Triphenylamidomethan auch durch Chloracetyl beim Erhitzen auf 100° zersetzt. Es spaltet sich die Amidogruppe ab und man erhält aus dem Produkt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol die bekannten, bei 159° schmelzenden Krystalle des Triphenylcarbinols. Beim mässigen Erwärmen auf dem Wasserbade mit Chloracetyl, oder besser noch mit Essigsäureanhydrid, bildet sich dagegen das Acetylderivat. Die so erhaltene Lösung wurde unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen und der entstandene weisse Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet feine, farblose Nadeln, die sich leicht in Aether und Chloroform, schwieriger in Alkohol lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 207—208°.

Die Analyse lieferte auf die Formel $(C_6H_5)_3CNHCH_3CO$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	83.72	83.63 pCt.
H	6.31	6.61 »

Es war zu erwarten, dass durch Einwirkung von Triphenylamidomethan auf Triphenylmethanbromid die secundäre Base entstehen wird:



Beim Aufeinanderwirken der beiden Körper in einer wasserfreien Benzollösung scheidet sich wirklich $(C_6H_5)_3CNH_2 \cdot HBr$ aus, das zweite Produkt der Reaktion konnten wir jedoch nicht isoliren, vielmehr erhielten wir bei den vielen Versuchen, die wir in dieser Richtung angestellt haben, nach dem Umkrystallisiren immer nur Triphenylcarbinol. Beim Zusammenschmelzen des Amids und des Bromids findet eine complicirte Reaktion statt. Die Erfolglosigkeit unserer Bemühungen, die secundäre Base zu erhalten, hängt wahrscheinlich von der Unbeständigkeit der Letzteren ab.

Es ist uns gleichfalls nicht gelungen, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Triphenylamidomethan zu einheitlichen Produkten zu gelangen. Erwärmt man die Base mit einem Ueberschuss von CH_3J auf dem Wasserbade, so erstarrt das Ganze sehr bald zu einer festen, undeutlich krystallinischen, weissen Masse. Dieselbe löst sich in Alkohol sowie in Wasser und ist als Gemisch substituirtter Jodammoniumsalze zu betrachten. Beim Behandeln derselben mit Alkalien erhielten wir ein Gemisch von Basen, aus welchem wir die einzelnen Bestandtheile nicht absondern konnten.

Auf ganz dieselbe Weise wie das Triphenylamidomethan können auch die methylirten, dimethylirten und phenylirten Basen dargestellt werden, nur ist hier der Umstand zu beachten, dass die Salze der methylirten Basen noch viel mehr unbeständig gegen Wasser und wässrige Säuren sind und dass die phenylirte Verbindung gar keine Salze mehr liefert.

Methyltriphenylamidomethan

wird erhalten durch Einleiten von trockenem Methylamingas in eine heisse Benzollösung des Triphenylmethanbromids. Nach der Beendigung der Reaktion wird vom ausgeschiedenen bromwasserstoffsäuren Methylamin abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterbleibt eine klebrige Masse, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und zuletzt aus Ligroin farblose Prismenaggregate der Methylbase liefert. Dieselben schmelzen bei 73°; beim Erkalten bleibt die Substanz sehr lange flüssig. Beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser scheiden sich Oeltropfen aus, die erst nach und nach erstarren. Diese Verbindung ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse auf die Formel $(C_6H_5)_3CNHCH_3$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	87.91	87.89	—	
H	6.96	7.15	—	»
N	5.13	—	4.90	»

Das salzsaure Salz wird durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in eine wasserfreie Benzollösung der Methylbase als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten. Es ist leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser und wird beim Kochen mit letzterem schnell in Triphenylcarbinol und $CH_3NH_2 \cdot HCl$ übergeführt.

Das Platindoppelsalz wird durch Vermischen der alkoholischen Lösung des vorhergehenden Salzes mit Platinchlorid und Fällen mit Wasser in Form gelber prismatischer Krystalle erhalten. Beim Kochen mit Wasser spaltet es sich in Platinchlorid und das salzsaure Salz, welch' letzteres bei längerem Kochen weiter in der oben angegebenen Weise zersetzt wird. Das in dem Salze enthaltene Krystallwasser entweicht nicht im Exsiccator und konnten wir auch nicht dasselbe durch Erhitzen im Luftbade bestimmen. Die Substanz zeigt nach etwa einstündigem Erhitzen auf 110° eine bedeutende Gewichtsabnahme; bei weiterem Erwärmen auf dieselbe Temperatur findet jedoch eine zwar geringe, jedoch stetige Gewichtszunahme statt.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab bei den Platinbestimmungen und bei einer Wasserstoffbestimmung durch Verbrennung auf die Formel $[(C_6H_5)_3CNHCH_3 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4 + 6H_2O$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Pt	18.51	18.56	18.57	18.52 pCt.
H	4.88	5.40	—	— »

Dimethyltriphenylamidomethan

wurde von uns durch Einleiten von trockenem Dimethylamingas in eine erwärmte wasserfreie Benzollösung des Triphenylmethanbromids erhalten. Der nach dem Abdampfen der vom ausgeschiedenen $(CH_3)_3NH \cdot HBr$ abfiltrirten Benzollösung zurückbleibende Rückstand kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder Ligroin gereinigt werden. Beim freiwilligen Verdunsten der Ligroinlösung erhält man grosse, salmiakähnliche, farblose Krystallaggregate. Dieselben schmelzen bei 97° und lösen sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser Wasser.

Zur Analyse wurde die bei 110° getrocknete Substanz genommen.

	Berechnet für $(C_6H_5)_3CN(CH_3)_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	87.80	88.16	— pCt.
H	7.31	7.57	— »
N	4.89	—	4.91 »

Das salzsaure Salz wird in Form eines krystallinischen, weissen Niederschlages durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Benzollösung der Base erhalten. Die wässrige Lösung desselben trübt sich unter Ausscheidung von Triphenylcarbinol schon bei mässigem Erwärmen.

Das Platindoppelsalz scheidet sich als krystallinischer, dunkelgelber Niederschlag — beim Versetzen der alkoholischen Lösung des vorhergehenden Salzes mit Platinchlorid und Stehenlassen — aus. Es ist wasserfrei und lieferte bei den Platinbestimmungen auf die Formel $[(C_6H_5)_3CN(CH_3)_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	20.01	19.38	19.56 pCt.

Phenyltriphenylamidomethan.

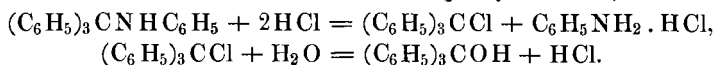
Diese Verbindung bildet sich, wenn eine Benzollösung von 1 Mol. Triphenylmethanbromid mit 2 Mol. in Benzol gelöstem Anilin versetzt wird. Unter bedeutender Erwärmung scheidet sich sofort bromwasser-

stoffsäures Anilin aus. Zur Vollendung der Reaktion ist es zweckmässig, das Gemisch noch kurze Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen. Die Benzollösung wird nun vom ausgeschiedenen $C_6H_5NH_2HBr$ getrennt und zur Trockne eingedampft. Dem Rückstand kann das in geringer Menge noch beigemengte unangegriffene Anilin durch warmen Alkohol entzogen werden. Zur weiteren Reinigung muss man die Substanz einige Mal aus Aetheralkohol oder Ligroin umkrystallisiren.

Die bei 110^0 getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse auf die Formel $(C_6H_5)_3CNHC_6H_5$ stimmende Zahlen.

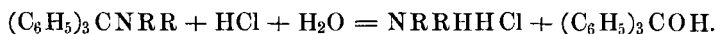
	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	89.55	89.41	—	»
H	6.27	6.68	—	»
N	4.18	—	4.61	»

Das Phenyltriphenylamidomethan krystallisirt aus Alkoholäther in sehr schönen, farblosen, mimetisch-hexagonalen Prismen, die bei 144.5^0 schmelzen. In Alkohol ist es äusserst schwer löslich, etwas leichter in Aether und Ligroin, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Es hat keine basischen Eigenschaften mehr und bildet keine Salze. Durch concentrirte Säuren wird es schon in der Kälte in Triphenylcarbinol und das Anilinsalz der betreffenden Säure übergeführt. Besonders leicht vollzieht sich die Zersetzung beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Benzollösung des Phenyltriphenylamidomethans. Schon die ersten Blasen von Salzsäure scheiden einen weissen Niederschlag aus, welcher sich als reines salzsaures Anilin erwies. Verdunstet man das Filtrat und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um, so erhält man reines Triphenylcarbinol¹⁾.



Aus den eben beschriebenen Eigenschaften und Reaktionen des Triphenylamidomethans sowie der methylirten, dimethylirten und phenylirten Verbindungen erhellt zur Genüge deren nur sehr schwach basischer Charakter. Unter dem Einfluss von Säuren zerfallen sie mehr oder weniger leicht unter Abspaltung der Amidogruppe, während der Rest direkt (bei Gegenwart von Wasser) oder indirekt Triphenylcarbinol liefert.

Die Zersetzung durch Salzsäure lässt sich beispielsweise folgendermassen formuliren:



¹⁾ Beim Kochen mit wässriger Salzsäure, in welcher das Phenyltriphenylamidomethan sich gar nicht löst, wird es nicht verändert. Durch Essigsäure wird es aber leicht in Triphenylcarbinol und Anilinetat übergeführt.

Die Verbindungen $(C_6H_5)_3CNRR$ zeigen Säuren gegenüber eine Analogie mit den Säureamiden. Der Rest $(C_6H_5)_3C---$ verhält sich ähnlich wie CH_3CO--- . Dieser Umstand veranlasste uns, für die von uns dargestellten Verbindungen den Namen substituierter Amidomethane zu wählen.

Es ist danach leicht zu ersehen, dass man — durch Einwirkung von starken Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder durch Agentien, bei deren Einwirkung Säuren entstehen könnten, wie z. B. Chlor — keine Substitutionsprodukte der besprochenen Amidoverbindungen erhalten kann.

Einwirkung der Halogene.

Da die Triphenylcarbylgruppe $(C_6H_5)_3C---$ in den bekannten Triphenylmethanderivaten verhältnissmässig sehr widerstandsfähig gegen Halogene sich erwiesen hat, so war zu erwarten, dass die Einwirkung der Halogene auf die von uns dargestellten Basen sich ausschliesslich auf deren Amidogruppe beschränken wird, was sich auch in den meisten Fällen bestätigt hat. Durch Behandeln des Triphenylamidomethans sowie der methylirten Derivate desselben mit Jod erhielten wir Additionsprodukte, ähnlich, wenn auch nicht so glatt mit Brom, während Chlor auf die Triphenylcarbylgruppe substituierend einwirkt und die dabei entstehende Salzsäure sofort die Amidogruppe abspaltet.

Wird zu einer Lösung von Triphenylamidomethan in Schwefelkohlenstoff eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff zugefügt, so verschwindet die violette Jodfärbung augenblicklich und es scheiden sich aus der entstandenen braunen Flüssigkeit nach einigem Stehen sehr schön ausgebildete grosse Krystalle aus. Dieselben sind zweierlei Art: grosse, durchsichtige, dunkelrothe Prismen und schwarze, metallglänzende, undurchsichtige Säulen. Die abgegossene Mutterlauge scheidet beim Stehen wieder rothe und schwarze Krystalle aus, jedoch viel mehr von den letzteren, und aus den folgenden Fraktionen scheiden sich nur die schwarzen Krystalle aus. Die aus der ersten Portion abgeschiedenen grösseren Exemplare der beiden Krystallarten können von einander mechanisch getrennt werden. Da die Analyse in den schwarzen Krystallen einen grösseren Jodgehalt wie in den rothen gezeigt hatte, so versuchten wir durch Versetzen der Schwefelkohlenstofflösung der Base mit überschüssigem Jod ausschliesslich die schwarzen Krystalle zu erhalten, was jedoch nicht gelang. Es hat sich erwiesen, dass die Bildung der einen oder der anderen Krystalle nicht soviel von der zugesetzten Jodmenge, als vielmehr von der Natur des angewandten Lösungsmittels abhängig ist. So bilden sich, wenn man Chloroform statt Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel anwendet, unabhängig von der Menge des zugesetzten Jods, ausschliesslich

die rothen Krystalle, deren Identität mit den aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen festgestellt wurde. Löst man dagegen die rothen Krystalle in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und fügt zu der Lösung Ligroin hinzu, so setzen sich an den Gefässwänden undurchsichtige, metallglänzende Blättchen ab, deren Zusammensetzung mit der der oben erwähnten schwarzen Krystalle übereinstimmt.

Beide Krystallarten sind einfache Additionsprodukte von Jod und dem Triphenylamidomethan. In der That kann denselben durch Schütteln ihrer Schwefelkohlenstofflösung mit fein vertheiltem Silber oder Quecksilber alles Jod entzogen werden, und es resultirt hierbei die unveränderte Base ohne alle Nebenprodukte.

Rothe Krystalle. Dieselben können centimeterlang erhalten werden; sie sind ganz durchsichtig und sehr schön ausgebildet. Sie lösen sich schwer in Chloroform, etwas leichter in Schwefelkohlenstoff und fast gar nicht in Ligroin. Vor den weiter zu beschreibenden Additionsprodukten zeichnen sie sich durch ihre verhältnissmässige Beständigkeit aus. Nur nach sehr langem Liegen an der Luft verlieren sie etwas Jod, werden matt und bedecken sich mit einem undurchsichtigen Ueberzuge. Aus Chloroform lassen sich die rothen Krystalle — unter theilweiser Zersetzung, die man durch Zugabe von etwas Jod zum Lösungsmittel vermeiden kann — umkrystallisiren. Alkohol löst die Krystalle, wie auch alle anderen unten beschriebenen Additionsprodukte, sehr leicht, jedoch unter Zersetzung, mit brauner Farbe auf. Die Lösung enthält freies Jod, wird durch wässrige Alkalien sofort entfärbt und scheidet dann farblose Krystalle des reinen Triphenylmethans aus. In kalter Schwefelkohlenstofflösung mit Quecksilber oder besser Silber geschüttelt, scheiden sie das Jodmetall aus, während in der farblos gewordenen Lösung die reine Base zurückbleibt.

Die aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen, von den schwarzen mechanisch getrennten, sowie die aus Chloroform dargestellten rothen Krystalle, haben die Zusammensetzung $(C_6H_5)_3CNH_2J_2$, wie aus folgenden Analysen ersichtlich ist:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	44.44	—	—	45.16 pCt.
H	3.32	—	—	3.48 »
J	49.51	49.72	49.90	— »

Schwarze Krystalle. Beim langsamen Verdunsten der Schwefelkohlenstofflösung erhält man schön ausgebildete, mit einem starken kupferfarbenen Metallglanz versehene schwarze Säulen und Tafeln; beim Fällen mit Ligroin scheidet sich dasselbe Produkt in Form feiner metallglänzender Blättchen aus. Dieses Produkt ist weit unbeständiger als das vorhergehende. Die Krystalle riechen deutlich nach

Jod und verlieren dasselbe, indem sie dabei matt werden, beim längeren Liegen an freier Luft. Unlöslich in Ligroin, sind sie leicht löslich in warmem Schwefelkohlenstoff und, unter Zersetzung, in Alkohol. Beim Behandeln ihrer kalten Schwefelkohlenstofflösung mit Silber, liefern sie Jodsilber, während in der Lösung die reine Base zurückbleibt.

Die von den verschiedenen Darstellungen stammenden, mit Schwefelkohlenstoff und Ligroin ausgewaschenen und über Nacht an der Luft getrockneten Krystalle gaben bei den Analysen Zahlen, die auf die Formel $[(C_6H_5)_3CNH_2]_2J_3$ stimmen.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	39.55	40.05	—	—	pCt.
H	2.95	3.14	—	—	»
J	55.07	—	54.39	55.20	»

Beim Versetzen der Schwefelkohlenstoff- oder besser Chloroformlösung des Triphenylamidomethans in der Kälte mit einer Bromlösung, scheiden sich beim Stehen kleine körnige dunkelgelbe bis rothe Krystalle aus, die in Ligroin unlöslich sind und sich nur sehr schwierig in Schwefelkohlenstoff auflösen. Alkohol löst sie leicht schon in der Kälte mit gelber Farbe; erwärmt man die Lösung, so wird sie sehr bald farblos, es entweichen Dämpfe von Aldehyd und es bildet sich das bromwasserstoffsäure Triphenylamidomethan. Kocht man die zerriebenen Krystalle mit wasserfreiem Benzol, in welchem sie fast unlöslich sind, so bildet sich gleichfalls das farblose bromwasserstoffsäure Salz neben Bromsubstitutionsprodukten des Benzols.

Beim Behandeln der zerriebenen Krystalle unter Schwefelkohlenstoff mit Silber liefern sie Bromsilber und die freie Base nebst einer sehr geringen Menge des bromwasserstoffsäuren Salzes.

Die Analysen der an der Luft während kurzer Zeit getrockneten Substanz lieferten auf die Formel $(C_6H_5)_3CNH_2Br_2$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	54.41	54.71	—	pCt.
H	4.06	4.53	—	»
Br	38.19	—	38.46	»

Chlor wirkt auf das Triphenylamidomethan vollständig zersetzend ein. Leitet man trockenes Chlor in eine Benzollösung der Base, so scheidet sich nach einiger Zeit Chlorammonium aus, während die filtrirte Lösung beim Eindampfen nebst einer klebrigen Masse Krystalle liefert, die nach dem Umkrystallisiren sich als reines Triphenylcarbinol erwiesen.

Von den Halogenadditionsprodukten der methylirten Triphenylamidomethane haben wir nur die Jodprodukte in analysirbarer Form erhalten können, während die Bromprodukte so unbeständig sind, dass an eine Analyse derselben nicht zu denken war. Chlor wirkt auch hier vollständig zersetzend ein.

Das Jodadditionsprodukt des Monomethyltriphenylamidomethans wurde erhalten durch Versetzen einer Schwefelkohlenstofflösung von 2.5 g der Methylbase mit 3 g in Schwefelkohlenstoff gelöstem Jod. Nach 24 Stunden schieden sich blauschwarze, lange metallglänzende Nadeln aus. Dieselben wurden mit Schwefelkohlenstoff so lange ausgewaschen, bis durch Versetzen einer Probe der Krystalle mit Ligroin das letztere sich nicht mehr merklich violett färbte.

Die an der Luft getrockneten Krystalle gaben bei der Analyse gemäss der Formel $[(C_6H_5)_3CNHCH_3]_2J_7$ folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
J	61.94	62.91	62.70 pCt.

Das Jodadditionsprodukt des Dimethyltriphenylamidomethans wurde — auf ganz ähnliche Weise wie das vorhergehende Produkt — in Form sehr kleiner grauschwarzer Nadeln, welche an der Luft leicht Jod verlieren und dabei braun werden, erhalten. Diese Jodabspaltung vollzieht sich auch sehr leicht bei längerem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff oder Ligroin. Wir erhielten deshalb bei verschiedenen Darstellungen Produkte, in denen der Jodgehalt nicht constant war und zwischen 69—72 pCt. variirte, was jedenfalls über 4 Atome Jod auf 1 Molekül $(C_6H_5)_3CN(CH_3)_2$ ausmacht.

Alle diese Jodadditionsprodukte, besonders die mit hohem Jodgehalt, sind sehr unbeständig; sie riechen nach Jod und verlieren daselbe theilweise beim Liegen an der Luft und auch bei längerem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff, wodurch die Darstellung derselben in vollkommen analysenreinem Zustande sehr erschwert und das nicht scharfe Stimmen der analytischen Resultate erklärt wird.

Die Zusammensetzung und das Verhalten der beschriebenen Halogenadditionsprodukte erinnert an die von Joergensen untersuchten Perjödide der Alkaloide.¹⁾

Bemerkenswerth ist der mit der Einführung der Methylgruppen steigende Jodgehalt derselben.

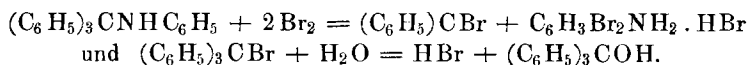
Etwas anders, als die methylirten Basen, verhält sich das phenylirte Triphenylamidomethan.

Giebt man zu dem in Schwefelkohlenstoff gelösten $(C_6H_5)_3CNHC_6H_5$ eine Schwefelkohlenstofflösung von Brom hinzu, so scheidet sich ein

¹⁾ Journ. f. pract. Chemie 2, 3, 14, 15, N. F.

farbloser Niederschlag aus, der sich bei näherer Untersuchung als bromwasserstoffsaurer Dibromanilin erwies, während der nach dem Verdunsten der Lösung zurückbleibende Rückstand, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, nebst geringen Mengen von $C_6H_3Br_2NH_2$ Triphenylcarbinol lieferte.

Da trockener Chlorwasserstoff, wie oben erörtert wurde, das Phenyltriphenylamidomethan unter Abspaltung von salzsaurem Anilin zersetzt, so kann wohl die zersetzende Wirkung des Broms folgendermaassen formulirt werden:



Es ist uns gleichfalls nicht gelungen, ein einfaches Jodadditionsprodukt zu erhalten. Fügt man zu einer Schwefelkohlenstofflösung von $(C_6H_5)_3CNHC_6H_5$ eine Jodlösung in Schwefelkohlenstoff, so scheiden sich nach einiger Zeit bräunlich gelbe Blättchen aus und in der Lösung bleiben noch andere von uns nicht näher untersuchte, unkrystallinische Produkte. Die gelben Blättchen enthalten nach einer Jodbestimmung 51 pCt. Jod, welches ihnen nur theilweise durch Silber entzogen werden kann. Es resultirt aber hierbei nicht das Phenyltriphenylamidomethan, sondern ein nicht krystallinischer, bei 200^0 noch nicht schmelzender jodhaltiger Körper, dessen Natur wir bis jetzt noch nicht ermitteln konnten.

Warschau, Universitätslaboratorium.

190. R. Gnehm: Ueber Chlorbenzaldehyd und Chlorindigo.

(Eingegangen am 2. April.)

Eine neuerdings erschienene Patentanmeldung¹⁾ veranlasst mich, über einige Verbindungen zu berichten, welche bereits vor längerer Zeit dargestellt worden sind.

Bekanntlich sind die Bestrebungen, den künstlichen Indigo im Grossen vortheilhaft darzustellen, bis jetzt nicht mit Erfolg gekrönt. Selbst die einfache Methode: Umwandlung des Orthonitrobenzaldehyd durch Einwirkung von Aceton u. s. w. in Gegenwart von Alkali in Indigo²⁾ hat zu keinem gewinnbringenden Verfahren geführt.³⁾ Eine Hauptschwierigkeit liegt in der Beschaffung von billigem Orthonitrobenzaldehyd. Wird Benzaldehyd mit Salpetersäure resp. Salpeter-

1) Patentanmeldung No. 2699: Verfahren zur Darstellung von substituirten Benzaldehyden und von substituirtem Indigo von Dr. H. Müller in Hersfeld.

2) Deutsches Patent No. 19768 vom 24. Februar 1882.

3) Richard Meyer, Entwicklung der Theerfarbenindustrie, S. 1053 u. f.