

sehr wohl erklärlich ist und sowohl mit der Formel des Citraconanils als auch mit meiner Pyranilpyroïnlactonformel in Einklang steht. Diese Reaction kann daher zu der vorliegenden Beweisführung nicht Verwendung finden.

Abgesehen von den physikalischen Verschiedenheiten dieser beiden Verbindungen und der aus ihnen durch Wasseraddition entstehenden Säuren, welche durch die Arbeit des Hrn. Anschütz keineswegs widerlegt sind, habe ich die Nichtidentität derselben aus den verschiedenen Ergebnissen bei der Oxydation im einen und im andern Falle geschlossen. Während nämlich Citraconanil bei der Behandlung mit Permanganat in alkalischer Lösung glatt in Oxanilsäure übergeht, liefert das Pyranilpyroïnlacton bei der in gleicher Weise ausgeführten Oxydation neben wechselnden Mengen Oxanilsäure als Hauptproduct eine neue Säure, welche von mir Anilberneinsteinsäure benannt wurde und deren Entstehung aus einem Körper von der Constitution des Citraconanils nicht verständlich ist.

Da ich diese Oxydationsversuche wiederholt controlirt und dabei die von Hrn. Anschütz vermuthete Identität der Anilberneinsteinsäure mit der Oxanilsäure nicht bestätigt gefunden habe, so sehe ich mich durch die letzt ausgeführten Arbeiten des Herrn Anschütz durchaus nicht veranlasst, von der von mir dem Pyranilpyroïnlacton zugesprochenen Constitutionsformel abzugehen.

250. Adolf Baeyer und Richard Löhr: Ueber das Para-amidotriphenylcarbinol.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 30. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem E. und O. Fischer gezeigt hatten, dass das Para-Tri- und Diamidotriphenylcarbinol die einfachsten Farbbasen der Rosanilin- und der Bittermandelölgrünreihe sind, war es von grossem Interesse zu untersuchen, ob auch der einfachste Repräsentant der Gruppe — das Paramonoamidotriphenylcarbinol — eine Farbbase ist.

Otto Fischer¹⁾ glaubte die entsprechende Leukobase durch Condensation von Anilin und Benzhydrol erhalten zu haben, war aber

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 155.

nicht im Stande, sie durch Oxydation in eine Farbbase zu verwandeln¹⁾. Dies Verhalten schien anfangs mit der Theorie im Widerspruch zu stehen, bis er durch eine genauere Untersuchung nachwies, dass sein Amidotriphenylmethan eine Orthocarbonsäure liefert, woraus folgt, dass es die Amidogruppe in der Orthostellung enthält. Wir versuchten daher nach der von Baeyer aufgefundenen Methode der Condensation von Paranitrobenzaldehyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche mit Sicherheit zu Paraderivaten führt, diese Verbindung darzustellen.

Tschacher hatte schon auf Veranlassung desselben nach diesem Verfahren die entsprechenden Derivate des Metanitrobenzaldehydes dargestellt²⁾ und auch dieselben Versuche bei dem Paranitrobenzaldehyd begonnen, als er das Laboratorium verlassen musste.

Die von ihm untersuchten Körper — das Paranitrotriphenylmethan und das zugehörige Carbinol — sind daher im folgenden mit seinem Namen bezeichnet.

Paranitrotriphenylmethan (Tschacher).

Man bringt 5 Th. Aldehyd, 20 Th. Benzol und 20 Th. Schwefelsäure zusammen und hebt nach 24 stündigem Stehen und häufigem Umschütteln die Benzollösung ab. Man wäscht mit kohlensaurem Natron, Natriumbisulfit und Wasser, verdunstet das Benzol und erhält so das Condensationsproduct als dickes Oel, welches nach einigem Stehen krystallinisch erstarrt. Dasselbe ist immer durch harzige Nebenproducte verunreinigt, die aber beim Ausziehen mit lauwarmem Alkohol oder Ligoïn grösstentheils zurückbleiben. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligoïn erhält man den Körper in farblosen schönen Krystallen, aus Alkohol in prächtigen weissen Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 93°.

In der dunkelbraun gefärbten Schwefelsäure befindet sich noch ein kleiner Theil des Körpers gelöst. Die rothgefärbte Beimengung kann man durch Umkrystallisiren aus Ligoïn entfernen, in welchem sie fast unlöslich ist.

Die Analyse des Körpers ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{19}H_{15}NO_2$	Gefunden
C 78.89	77.98 pCt.
H 5.18	5.75 »

Durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure geht derselbe glatt in die zu erwartende Trinitroverbindung über, welche sich durch den Schmelzpunkt als Triparanitrotriphenylmethan erkennen liess.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 362.

²⁾ Diese Berichte XXI, 188.

Paranitrotriphenylcarbinol (Tschacher).

Das Paranitrotriphenylmethan wird durch Oxydation mittelst Chromsäure glatt in das Carbinol verwandelt. Man trägt zu diesem Zwecke die 4—5 fache Menge Chromsäure in die Eisessiglösung der Substanz unter Erwärmen ein, bis eine Probe, in Wasser gegossen, sich krystallinisch ausscheidet. Der Körper ist sehr schwer löslich in Ligroin; unverändertes Nitrotriphenylmethan und sonstige Beimengungen sind daher leicht zu entfernen. Löst man denselben in heissem Eisessig und fällt durch vorsichtigen Zusatz von Wasser, so erhält man das Carbinol in schön krystallinischem Zustande. Es schmilzt bei 136°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{19}H_{15}NO_3$	Gefunden
C	74.75	74.39 pCt.
H	4.91	4.76 »

Da verschiedene Versuche, das Paranitrotriphenylcarbinol zu reduciren, nicht zu dem gewünschten Resultate führten, so wurde zur Erreichung des Zieles, der Darstellung des Amidocarbinols und seiner Salze, ein Umweg eingeschlagen.

Paraamidotriphenylmethan.

Wird das Paranitrotriphenylmethan in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure behandelt, so tritt anfangs Rothfärbung ein, die nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler wieder verschwindet. Giesst man sodann die Lösung in Eiswasser, so krystallisirt das salzsaure Salz des Amidotriphenylmethans in perlmutterglänzenden Blättchen aus.

Dasselbe ist in Benzol und Aether schwer löslich und krystallisirt daraus in Blättchen. Aus heisser verdünnter Salzsäure fällt es beim Erkalten in glänzenden Blättchen oder Nadeln aus. In concentrirter Salzsäure ist das Salz unlöslich; beim Erhitzen auf 100° bräunt es sich.

Die Analyse des Salzes ergab folgenden Chlorgehalt:

	Ber. für $C_{19}H_{15}HClNH_2$	Gefunden
Cl	12.01	11.82 pCt.

Die Base erhält man, indem man das Salz in warme Natronlauge einträgt, als weisse halb feste Masse.

Aus Benzol krystallisirt dieselbe in grossen glasglänzenden Prismen, welche Krystallbenzol enthalten.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab das Resultat:

	Ber. für $C_{19}H_{15}NH_2 + C_6H_6$	Gefunden
C	89.02	88.66 pCt.
H	6.82	7.19 »
N	4.14	3.97 »

Der Körper ist löslich in Aether und Alkohol und krystallisirt aus Ligroïn in kurzen glänzenden Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 83—84°. Das Paraamidotriphenylmethan verhält sich demnach ganz analog dem oben erwähnten Orthoamidotriphenylmethan von O. Fischer.

Das schwefelsaure und salpetersaure Salz des Parakörpers ist ebenfalls in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten der heissen Lösung in Nadeln oder Blättchen. Bei längerem Liegen an der Luft färbt sich die Base schwach violett.

Acetylparaamidotriphenylmethan.

Die freie Base wird auf dem Wasserbade mit Essigsäureanhydrid erwärmt. Nach einigen Minuten tritt bei Anwendung grösserer Mengen plötzliches Aufkochen ein, wonach die Reaction beendet ist. Man kann nun durch weiteres Erwärmen mit Alkohol das überschüssige Anhydrid entfernen; beim Verdunsten der Lösung bleibt dann die Acetylverbindung krystallinisch zurück oder man giesst die Lösung direct in Eiswasser, wodurch der Körper sich als Oel abscheidet, das allmählich erstarrt. Er krystallisirt aus Alkohol, Aether und Benzol durch Zusatz von Ligroïn in derben glänzenden Nadeln. Am schönsten erhält man ihn aus einer Eisessiglösung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser; er krystallisirt dann in grossen, zu Büscheln vereinigten Nadeln oder Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 157°.

Die Analyse ergab das Resultat:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_5\text{O}$		
C	83.72	83.39 pCt.
H	6.31	6.53 »

Acetylparaamidotriphenylcarbinol.

Man erhält diesen Körper durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung, bis eine Probe in Wasser gegossen sich krystallinisch abscheidet. Es ist nothwendig, die Chromsäure allmählich in kleinen Portionen einzutragen und starke Erwärmung zu vermeiden, da sonst leicht Verharzung des ganzen Productes eintritt. Der Körper krystallisirt aus Eisessig und Alkohol. Aus Benzol erhält man ihn durch Zusatz von Ligroïn in feinen glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 176°.

Die Analyse des Körpers ergab das Resultat:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{COH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_5\text{O}$		
C	79.49	79.76 pCt.
H	5.99	6.28 »
N	4.41	4.62 »

Verseifung des Acetylcarbinols.

Am vortheilhaftesten geschieht die Verseifung, indem man in heisse verdünnte Schwefelsäure den in Eisessig gelösten Körper allmählich einträgt. Man kocht so lange, bis sich das Acetylcarbinol in der Schwefelsäure vollständig gelöst und letztere eine dunkelrothe Farbe angenommen hat. Man fällt nun die Base mit Natronlauge oder Ammoniak aus, die sich in weissen Flocken abscheidet. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünnter heisser Schwefelsäure erhält man das Salz in rothen schön ausgebildeten Tafeln. In Alkohol ist es leicht löslich, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen färbt es sich dunkler und verliert bei 100° ein Molekül Wasser, gegen 120° wird es unter theilweiser Zersetzung schwarz.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

1. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz:

	Berechnet	Gefunden
für $2[C(C_6H_5)_2C_6H_4NH_2OH]H_2SO_4 + H_2O$		
C	68.46	68.45 pCt.
H	5.70	5.73 »

Erhitzt man das Salz 3 Stunden auf 100°, so verliert es ein Molekül Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	2.70	2.45 pCt.

Die Analysen des getrockneten Salzes ergaben:

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{19}H_{17}NO)_2SO_4H_2$		
C	70.37	70.22 pCt.
H	5.55	5.91 »
H ₂ SO ₄	15.13	15.43 »

Salzsaures Salz des Carbinols.

Löst man die Base in Alkohol und fügt einige Tropfen concentrirter Salzsäure hinzu, so krystallisirt beim Verdunsten des Alkohols das salzsaure Salz in langen rothgefärbten Nadeln aus. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in glänzenden rothen Würfeln. Dasselbe enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches es durch 4 stündiges Erhitzen auf 100° nicht verliert; bei 120° fängt es an sich zu zersetzen.

Eine Chlorbestimmung des Salzes ergab vor und nach dem Erhitzen auf 100°:

	Berechnet	Gefunden		
für $COH(C_6H_5)_2C_6H_4NH_2HCl + H_2O$		I.	II.	III.
Cl	10.77	10.79	10.83	10.76 pCt.

Versetzt man die salzsaure Lösung mit einigen Tropfen Platinchloridlösung, so scheidet sich das Platindoppelsalz in rothen Flocken aus.

Das pikrinsaure Salz des Carbinols ist ebenfalls in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in gefärbten Nadeln.

Wird das salzsaure Salz in saurer Lösung einige Zeit mit metallischem Zink erwärmt, so entfärbt sich die Lösung allmählich und beim Erkalten scheidet sich das Salz der Leukobase in feinen, farblosen Nadeln aus.

Paraamidotriphenylcarbinol.

Man erhält dasselbe durch Fällen der Salzlösung mit Ammoniak oder Natronlauge in farblosen Flocken. Die Base ist löslich in Aether, Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in Ligroin. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Toluol oder einem Gemisch von Aether und Ligroin erhält man sie in kleinen, farblosen, warzenförmigen Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 116°.

Die Analyse des Körpers ergab die Zahlen:

	Ber. für $C(C_6H_5)_2C_6H_4NH_2OH$	Gefunden
C	82.90	82.49 pCt.
H	6.18	6.51 »

Zum Schlusse mögen noch einige Versuche über die Reduction des Paranitrotriphenylcarbinols mit Zinn und Salzsäure erwähnt werden, welche merkwürdiger Weise nicht zu dem Amidotriphenylcarbinol oder Amidotriphenylmethan, sondern zu einem ganz anderen Körper geführt haben, der wahrscheinlich mit Amidobenzophenon identisch ist.

Reduction des Paranitrotriphenylcarbinols.

Löst man das Paranitrotriphenylcarbinol in Eisessig und kocht am Rückflusskühler unter Zufügen von Staniol so lange, bis die anfänglich rothe Lösung schwach gelb geworden ist, giesst dieselbe in viel Wasser und fällt mit Natronlauge im Ueberschuss, so kann man mit Aether eine Base extrahiren. Wird diese mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und filtrirt, so scheiden sich bei langsamem Verdunsten lange goldgelbe, oft zu Rosetten vereinigte Nadeln ab. Dieselben werden durch Umkrystallisiren aus heissem salzsäurehaltigem Wasser gereinigt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden	
für $CO C_6H_5 C_6H_4 NH_2 H Cl$		I.	II.
Cl	15.00	14.75	15.00 pCt.
N	6.00	6.09	6.21 »

Die Base erhält man in feinen filzartigen Nadeln durch Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak zu der sauren Lösung. Durch

Umkrystallisiren aus Aether entstehen centimeterlange, etwas gelblich gefärbte, glänzende Nadeln; aus Benzol krystallisirt der Körper ebenfalls sehr schön aus durch Zusatz von Ligroin. Schmelzpunkt 123° bis 124°.

Die Analyse des Körpers ergab folgendes Resultat:

für	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
$\text{CO C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$			
C	79.18	78.50	— pCt.
H	5.59	5.73	— »
N	7.10	6.93	6.93 »

Das Reductionsproduct ist also den Analysen zufolge als ein Amidobenzophenon zu betrachten. Der Schmelzpunkt der Base stimmt auch mit dem von Doebner¹⁾ durch Erhitzen von Phtalanil und Benzoylchlorid erhaltenen Amidobenzophenon überein, welches nach Doebner's und König's²⁾ Untersuchungen die Amidogruppe in der Parastellung enthalten muss.

Man kann zur Erklärung dieser Reaction annehmen, dass zuerst die Nitrogruppe reducirt wird und dann durch längeres Kochen mit der Säure die Spaltung in Benzophenon und Benzol eintritt, ähnlich wie sich Pararosanilin durch Erhitzen mit Wasser³⁾ im geschlossenen Rohr und nach Wichelhaus⁴⁾ durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure in Diamidobenzophenon und Anilin spalten lässt.

Verschiedene andere Versuche, durch vorsichtige Reduction das zu erwartende Amidotriphenylcarbinol zu erhalten, schlugen fehl. Es wurde immer das Auftreten eines gefärbten öligen Productes beobachtet, welches sich entweder überhaupt nicht in Säuren löste oder aus denselben in keiner Weise umzukrystallisiren war.

Aus den vorstehenden Untersuchungen ergibt sich, dass das *p*-Monoamidotriphenylcarbinol ebenso wie das *p*-Diamido- und das *p*-Triamidoderivat eine Farbbase ist, indem sie im freien Zustande zwar farblos ist, aber gefärbte Salze giebt. Dagegen unterscheidet sich die Monoamidoverbindung von den beiden andern erheblich durch die Nuance der Farbe, sowie durch das Fehlen des Färbevermögens. Die Salze der ersteren sind nämlich rein roth gefärbt, ähnlich wie Azobenzol, und geben rothe Lösungen mit einem Stich ins Gelbe, während die beiden andern sich bekanntlich mit violetter Farbe lösen. Der Umstand, dass sie thierische Faser nicht färben, ist übrigens nicht auffallend, wenn man berücksichtigt, dass schon die Salze der Diamido-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 267.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2404.

³⁾ Liebermann, diese Berichte V, 144 und XVI, 1927.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 110.

verbindung nur unvollkommene Farbstoffe sind. Doebner¹⁾ sagt darüber: »Die Salze färben Wolle und Seide violett, aber unächt. Der Charakter als Farbstoff ist hier weit weniger entwickelt als beim Rosanilin.« Wahrscheinlich ist demnach die Monoamidoverbindung eine zu schwache Base, um mit der als schwache Säure fungirenden thierischen Faser ein Salz zu bilden und in folge dessen diese zu färben.

Obleich das Verhalten des *p*-Amidotriphenylcarbinols in dieser Beziehung vollständig der heutigen Theorie entspricht, muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass es nicht gelang, die durch die Theorie geforderte Wasserabspaltung bei der Salzbildung experimentell nachzuweisen, indem sowohl das salzsaure als auch das schwefelsaure Salz Wasser enthalten, welches unterhalb der Zersetzungstemperatur nicht ausgetrieben werden kann. Dieser auffallende Umstand wird indessen erklärlich, wenn man sich daran erinnert, dass es auch Hofmann nicht gelang, alle Salze des Rosanilins von Krystallwasser zu befreien. So enthält zum Beispiel das oxalsaure Rosanilin ein Molekül Krystallwasser, welches es durch Erwärmen ohne Zersetzung der Substanz nicht verliert. Wenn man daher dieses Verhalten auch nicht als einen Beweis dafür anzusehen braucht, dass die Salze des Amidotriphenylcarbinols eine andere Constitution besitzen wie die des Triamidotriphenylcarbinols, und die ersteren in Anbetracht ihres Gefärbtseins doch als die Muttersubstanzen der Farbstoffe der Rosanilingruppe betrachten kann, so bleibt eine weitere Untersuchung über diesen Punkt im Interesse der Theorie der Rosanilinfarbstoffe immerhin wünschenswerth.

251. Georg Tobias: Zur Anwendung der Sandmeyer'schen Reaction auf Diazosulfosäuren und über die Zersetzung dieser Verbindungen bei Gegenwart von Kupfer oder Kupferoxydul.

(Eingegangen am 2. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Mittheilung L. Gattermann's: »Untersuchungen über Diazoverbindungen«²⁾ veranlasst mich zur Veröffentlichung folgender Versuche, welche, im wesentlichen bereits vor einigen Monaten gelegentlich einer anderen Untersuchung ausgeführt, keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 245.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1218.