

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{35}BrO_2$
C	59.16	59.50 pCt.
H	10.02	9.64 »
Br	22.53	22.99 »

Die Untersuchung wird fortgesetzt <sup>1)</sup>).

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

#### 403. E. Mellin: Zur Kenntniss des Triphenylbenzols.

(Eingegangen am 4. August.)

Vom Triphenylbenzol sind bisher nur äusserst wenige Verbindungen, nämlich ein Monobrom-, ein Trinitro- und ein Perchlor-substitutionsproduct bekannt. Ich habe mich daher mit der weiteren Untersuchung des Triphenylbenzols beschäftigt, das ich mir in grösseren Mengen nach dem Verfahren von C. Engler und E. Berthold <sup>2)</sup> darstellte.

Oxydation des Triphenylbenzols. Dieselbe kann zur Entscheidung der Frage benutzt werden, ob zuerst der die 3 Phenyle tragende Benzolkern oder diese letzteren angegriffen werden. Im ersteren Falle musste man die Entstehung von Benzoësäure, im letzteren von Trimesinsäure erwarten.

Verschiedene Oxydationsmittel wurden erfolglos zur Anwendung gebracht.

Concentrirte Salpetersäure ergab nur Nitroverbindungen, verdünnte liess den Kohlenwasserstoff unverändert. Gleich erfolglos war mehr-tägiges Kochen mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure, die das Triphenylbenzol unangegriffen lassen.

<sup>1)</sup> Eine analoge Versuchsreihe habe ich von Hrn. stud. Elfeldt mit den Isomeren: Eruka- und Brassidinsäure in Angriff nehmen lassen. Auch hier waren, wie zu erwarten, die beiden Dichloride — Brassidinsäuredichlorid und Erukasäuredichlorid,  $C_{22}H_{42}Cl_2O_2$  — verschieden, dagegen die beiden Salzsäureadditionsproducte — Monochlorbehensäuren,  $C_{22}H_{43}ClO_2$  — welche sich übrigens erst beim Erwärmen der bei 0° mit Salzsäuregas gesättigten Lösungen der Eruka- bzw. Brassidinsäure in Eisessig auf 150° bilden, identisch. Diese Monochlorbehensäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 38°. Hr. Elfeldt wird seine Resultate später ausführlicher mittheilen.

Liebermann.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1123.

Chromsäure in Eisessig führte endlich zum Ziel. Nach etwa halbstündigem Erwärmen auf 70° war der Kohlenwasserstoff vollständig zerstört. Die gebildete Säure ist Benzoësäure, die in guter Ausbeute — aus 1 g Triphenylbenzol wurden etwa 0.6 g Benzoësäure erhalten — entsteht.

Es wird also bei der Oxydation der mittlere Benzolkern zerstört.

Auch die Reduction des Triphenylbenzols ist von Interesse. Dasselbe nimmt eine grosse Anzahl Wasserstoffmoleküle auf.

Dodekahydrotriphenylbenzol,  $C_{24}H_{30}$ , entstand bei 16 stündigem Erhitzen von Triphenylbenzol mit rothem Phosphor und Jodwasserstoff auf 270—280°. Es ist ein zähes, schwach aromatisch riechendes Oel, welches nach langer Zeit zu einem bei Sommertemperatur wieder schmelzenden Krystallbrei erstarrt. Durch den Eintritt der Wasserstoffmoleküle nimmt das Triphenylbenzol einen sehr indifferenten Charakter an.

Concentrirte Salpetersäure greift das Dodekahydrotriphenylbenzol in der Kälte nicht an, erst beim Erwärmen bilden sich Nitroverbindungen. Rauchende Schwefelsäure ist in der Kälte ebenfalls unwirksam, in der Wärme entstehen Sulfosäuren unter Entwicklung schwefliger Säure. Chromsäure in Eisessig oxydirt erst beim Kochen unter Bildung von Benzoësäure.

Die Analysen zweier verschiedener Darstellungen gaben übereinstimmende Resultate:

	Gefunden		Ber. für $C_{24}H_{30}$
	I.	II.	
C	90.53	90.60	90.57 pCt.
H	9.46	10.02	9.43 »

Eikosihydrotriphenylbenzol,  $C_{24}H_{38}$ . Dasselbe wurde erhalten, als die Reduction unter denselben Bedingungen, aber 32 statt 16 Stunden in Gang gehalten wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{38}$
C	87.60	88.34 pCt.
H	11.78	11.65 »

Es bildet ein etwas dünnflüssigeres Oel als das vorhergehende.

Ueber die Vertheilung der Wasserstoffe konnte nichts Näheres bestimmt werden.

Bei der Nitrirung des Triphenylbenzols in Eisessiglösung wurden zwei isomere Nitroverbindungen erhalten, von denen die eine (a) in Eisessig unlöslich ist und sogleich beim Abkühlen der Reaktionsmasse auskrystallisirt, während die andere in Eisessig löslich ist (b).

Beim Nitriren von Triphenylbenzol in Salpetersäure ohne Eisessig, wie es von C. Engler und E. Berthold <sup>1)</sup> angegeben wird,

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1123.

konnte ich nur Gemische und kein reines Trinitrotriphenylbenzol erhalten.

a-Tetranitrotriphenylbenzol,  $C_{24}H_{14}(NO_2)_4$ . Dieses Nitroproduct schied sich beim Erkalten der Nitrirungsflüssigkeit in Nadelchen aus, die in allen gebräuchlicheren Lösungsmitteln nur spurenweise löslich sind. In kochendem Eisessig und Amylalkohol lösen sie sich in geringer Menge. Aus Nitrobenzol, Anilin und Benzoësäureäthylester krystallisirt das a-Tetranitrotriphenylbenzol in hellgelben Nadeln, die über  $370^{\circ}$  schmelzen.

	Gefunden			Ber. für $C_{24}H_{14}(NO_2)_4$
	I.	II.	III.	
C	59.40	—	—	59.25 pCt.
H	3.30	—	—	2.88 »
N	—	11.62	11.51	11.52 »

a-Tetramidotriphenylbenzol,  $C_{24}H_{14}(NH_2)_4$ . Durch Reduction des vorigen Körpers mit Zinn und Salzsäure unter Eisessigzusatz entsteht das Zinndoppelsalz, aus dem durch Natronlauge die Base abgeschieden wurde. Diese lässt sich mit Aether aus der alkalischen Reactionsmasse ausschütteln. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet sie kleine weisse Nadelchen, die bei  $137-138^{\circ}$  schmelzen.

	Gefunden		Ber. für $C_{24}H_{14}(NH_2)_4$
	C	H	
C	78.44		78.67 pCt.
H	6.30		6.01 »
N	14.96		15.32 »

a-Octacetyltetramidotriphenylbenzol,  $C_{24}H_{14}[N(C_2H_5O)_2]_4$ , erhielt ich durch 6 stündiges Kochen von a-Tetramidotriphenylbenzol mit Natriumacetat und Eisessig. Es krystallisirt in mikroskopischen weissen Nadelchen, die bei  $156-158^{\circ}$  schmelzen.

	Gefunden		Ber. für $C_{40}H_{38}N_4O_8$
	I.	II.	
C	68.56	—	68.37 pCt.
H	6.01	—	5.41 »
N	—	8.26	7.97 »

b-Tetranitrotriphenylbenzol,  $C_{24}H_{14}(NO_2)_4$ , fand sich in der von a-Tetranitrotriphenylbenzol abfiltrirten Nitrirungsflüssigkeit vor, aus der es durch Zusatz von Wasser in hellgelben Flocken ausfällt. Aus Alkohol umkrystallisirt wurde es in kleinen hübschen Nadelchen erhalten, die unter Zersetzung bei  $108^{\circ}$  schmelzen. Es ist löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig.

	Gefunden		Ber. für $C_{24}H_{14}(NO_2)_4$
	I.	II.	
C	59.29	—	59.25 pCt.
H	3.25	—	2.88 »
N	—	11.49	11.52 »

Durch Reduction des b-Nitroproductes in derselben Weise wie oben, entstand das b-Tetramidotriphenylbenzol,  $C_{24}H_{14}(NH_2)_4$ , welches im Wesentlichen dieselben Eigenschaften besitzt wie das a-Tetramidotriphenylbenzol. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in gelblichen Nadeln, die an der Luft rasch dunkler werden. Der Schmelzpunkt liegt bei  $96-98^\circ$  unter Zersetzung.

	Gefunden				Ber. für $C_{24}H_{14}(NH_2)_4$
	I.	II.	III.	IV.	
C	77.45	—	78.30	—	78.67 pCt.
H	6.17	—	6.36	—	6.01 »
N	—	14.82	—	15.52	15.32 »

b-Octacetyltetramidotriphenylbenzol,  $C_{24}H_{14}[N(C_2H_5O)_2]_4$ , kann in gleicher Weise wie das beschriebene a-Octacetylderivat durch 6 stündiges Kochen der Base mit Natriumacetat und Eisessig erhalten werden. Aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt, bildet es körnige Kryställchen, die bei  $142-143^\circ$  schmelzen. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{14}(NC_2H_5O_2)_4$
N	8.51	7.97 pCt.

Ferner wurde die Sulfosäure des Triphenylbenzols dargestellt. Diese entsteht durch Eintragen von Triphenylbenzol in rauchende Schwefelsäure bei  $100^\circ$ . Ihr Baryumsalz krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in kleinen weissen Täfelchen. Bei  $130^\circ$  getrocknet ergab es:

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{16}(SO_3)_2Ba$
Ba	22.76	22.79 pCt.

Berlin. Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

#### 404. Richard Herz: Ueber Triphenylaminderivate.

(Eingegangen am 4. August.)

Die seinerzeit von Heydrich<sup>1)</sup> im diesseitigen Laboratorium begonnene Untersuchung über das bisher noch wenig bekannte Triphenylamin habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann etwas weiter fortgesetzt. Wegen des eigenthümlichen Zusammenhangs, welcher nach der Arbeit von Heydrich<sup>2)</sup> zwischen den Amidoderivaten des Triphenylamins und den Saffraninen zu bestehen schien,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2156; XIX, 758.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 760.