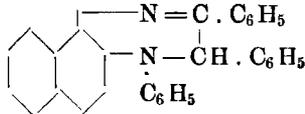


nach ca. 2stündigem Erhitzen beendet. Die Schmelze wurde in etwa der 30 fachen Gewichtsmenge Alkohol gelöst; aus dieser Lösung krystallisirte dann nach längerer Zeit ein gelbes Product aus, das nach nochmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel in schönen, intensiv gelben, glänzenden Blättchen oder Nadeln erhalten wurde. Dieselben schmelzen bei 163—164° und lösen sich leicht in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroin. Mit concentrirten Mineralsäuren bildet die Substanz tiefroth gefärbte Salze, die bei Zusatz von Wasser dissociiren. Die Lösungen in Benzol, Alkohol und Aether zeigen eine grünelbe Fluorescenz.

Dem Körper kommt der Analyse gemäss folgende Constitution zu:



	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2$
C	87.6	87.8 pCt.
H	5.2	5.36 »

Obige Constitutionsformel wurde noch bestätigt durch eine nach der Raoult'schen Methode in Benzollösung ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung, welche annähernd entsprechende Werthe ergab.

Diese Versuche werden fortgesetzt und auf einige andere Ketonalkohole, z. B. Benzoylcarbinol etc., ausgedehnt werden.

Hrn. Dr. Max Busch bin ich für eifrige Unterstützung bei vorliegenden Versuchen zu Dank verpflichtet.

133. Otto Fischer und Gustav Fischer: Zur Geschichte der *p*-Amidocarbinole.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen; mitgetheilt von Otto Fischer.]

(Eingegangen am 11. März.)

Nach den vor mehr als 10 Jahren entwickelten Ansichten über die Constitution der färbenden Salze der Triphenylmethanfarbstoffe beruht die Farbwirkung dieser Körper auf der unter dem Einfluss von Säuren stattfindenden Wasserabspaltung zwischen dem Carbinolhydroxyl und einer *p*-Amidogruppe des Benzolkernes.

Es schien nun von Wichtigkeit zu untersuchen, ob eine derartige Wasserabspaltung auch bei anderen Amidocarbinolen, wie z. B. bei

den Diphenylmethanfarbstoffen oder beim *p*-Amidophenylcarbinol (*p*-Amidobenzylalkohol) ebenfalls eintritt.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, habe ich schon vor 6 Jahren mit Dr. van Scherpenberg Versuche, besonders beim Tetramethyldiamidodiphenylcarbinol, sowie beim *p*-Amidobenzylalkohol angestellt. Leider wurde damals die Arbeit durch langwierige Erkrankung meines Mitarbeiters unterbrochen.

Erst in neuerer Zeit habe ich diese Versuche, gemeinschaftlich mit Hrn. Gustav Fischer wieder aufgenommen. Die Salzbildung beim Tetramethyldiamidodiphenylcarbinol ist eine zu complicirte, als dass mit Sicherheit Schlüsse zu ziehen sind, ob hierbei ähnliche Verhältnisse obwalten, wie beim Rosanilin.



Dieser bisher unbekannte Körper ist das einfachste *p*-Amidocarbinol, und es musste daher die Salzbildung gerade dieser Substanz ein gewisses Interesse beanspruchen.

Die Darstellung desselben ist eine höchst einfache. Das aus *p*-Nitrobenzylchlorid und Natriumacetat von Beilstein und Kuhlberg (Ann. Chem. Pharm. 147, 343) erhaltene *p*-Nitrobenzylacetat vom Schmelzpunkte 79° wird in geeigneter Weise mit Zinnchlorür reducirt.

10 g *p*-Nitrobenzylacetat wurden in Portionen von etwa 1 g in die berechnete Menge von Zinnchlorür und Salzsäure eingetragen. Bei kräftigem Umschütteln verläuft die Reduction sehr schnell und ist beendet, sobald das Nitroproduct in Lösung gegangen ist. Die rothgelb gefärbte Lösung wird nun sofort stark mit Wasser verdünnt und durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Nachdem vom abgetrennten Schwefelzinn abfiltrirt ist, wird die nunmehr farblose Lösung auf dem Wasserbade bis zur Ausscheidung einer Krystallhaut eingeeengt. Beim Erkalten werden feine, farblose Nadeln erhalten, welche das salzsaure Salz des Alkohols darstellen. Es wird also bei der Reduction gleichzeitig die Acetylgruppe abgespalten.

Will man gute Ausbeute an salzsaurem Amidobenzylalkohol erhalten, so muss die Reduction möglichst rasch von Statten gehen, da durch längere Berührung des Körpers mit der salzsauren Zinnlösung leicht Condensationsproducte gebildet werden. Man erhält dann ölige, gefärbte, harzige Nebenproducte.

Bei gut geleiteter Reduction wurden bis 70 pCt. der Theorie an *p*-Amidobenzylalkohol erhalten. Letzterer fällt aus der wässerigen

Lösung des salzsauren Salzes mit Sodalösung als feinkrystallinisches Pulver aus. Aus verdünntem, heissem Alkohol wird das AmidocarbinoI in prächtigen, silberglänzenden, farb- und geruchlosen Blättchen vom Schmelzpunkt 95° erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$
C	68.1	68.3 pCt.
H	7.2	7.1 »
N	11.1	11.3 »

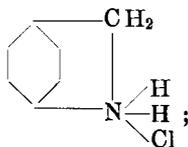
Der *p*-Amidobenzylalkohol ist leicht oxydirbar, so scheidet er aus salpetersaurem Silber durch Reduction Silber ab.

Salzsaures Salz. Wie schon erwähnt, ist das salzsaure Salz farblos. Es scheidet sich aus der wässrigen Lösung in langen, feinen Nadeln ab und ist in Wasser sowie in verdünntem Alkohol leicht löslich.

Im Vacuum getrocknet, gab das Salz normale Werthe für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{NH}_2\text{HCl} \end{smallmatrix}$.

	Gefunden (Chlor nach Carius bestimmt)	Berechnet
Cl	22.1	22.26 pCt.

Das salzsaure Salz lässt sich auch im Wasserstoffstrome selbst bei 130° unzersetzt erhitzen. An der Luft, sowie beim Trocknen auf 100—120° färbt es sich schön gelb und färbt dann in alkoholischer Lösung Seide gelb. Löst man das gelbe Salz in Wasser, so wird die Lösung rasch farblos und scheidet wieder das normale, farblose Salz ab. Es ist wohl zweifellos, dass diese Färbung des farblosen Salzes auf Wasserabspaltung beruht, also auf theilweiser Bildung von



aber diese Wasserabspaltung ist nur unvollständig durchzuführen. Das Salz nimmt im Luftbade nach längerem Trocknen bei 110° an Gewicht ab, während der Chlorgehalt steigt, niemals jedoch war die Wasserabspaltung eine vollständige. Erhitzt man längere Zeit auf 130—140°, so werden Condensationsproducte gebildet.

Bromwasserstoffsäures Salz. Dieses in farblosen Nadeln krystallisirende Salz wird durch Concentration der Auflösung des Amidobenzylalkohols in verdünnter Bromwasserstoffsäure erhalten. Es gleicht dem salzsauren Salz durchaus, färbt sich auch beim Liegen an der Luft, sowie bei 100° gelb. Das gelbe Product wird durch Auflösen in Wasser wieder farblos.

Gefunden (im Vacuum getrocknet)	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \leftarrow CH_2OH \\ NH_2BrH \end{matrix}$
Br 39.1	39.2 pCt.

Oxalat. Zur siedend heißen Lösung der Base in Alkohol wurde eine heisse alkoholische Lösung von Oxalsäure zugegeben. Sofort schieden sich feine Kryställchen des in Alkohol und in Wasser schwerlöslichen sauren Oxalats ab, welches durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadelchen erhalten wurde. Die Nadeln schmelzen und zersetzen sich beim Erhitzen auf 173°.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_4 \begin{matrix} \leftarrow NH_2 \\ CH_2OH \end{matrix} + 2 C_2H_2O_4$
$C_2H_2O_4$	59.9	59.8	59.4 pCt.

Acetylverbindung. Eine Auflösung von *p*-Amidobenzylalkohol in wenig Alkohol wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde gekocht. Beim Eingiessen in Wasser schieden sich feine, farblose Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 188° schmolzen. Die Acetylverbindung ist wenig löslich in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig und in Alkohol.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \leftarrow CH_2O \cdot C_2H_3O \\ NHCOCH_3 \end{matrix}$
C	63.6	63.7 pCt.
H	6.4	6.3 »
N	6.9	6.8 »

Benzoylverbindung. Dieselbe wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode gewonnen. Sie löst sich fast garnicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform und Wasser und wird aus siedendem Eisessig in schönen silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 223° erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \leftarrow CH_2OH \\ NHCO C_6H_5 \end{matrix}$
C	73.8	74.0 pCt.
H	5.9	5.8 »
N	6.3	6.2 »

Die Verbindung ist also ein Monobenzoylderivat.

Benzylidenamidobenzylalkohol. Moleculare Mengen des *p*-Amidobenzylalkohols und Benzaldehyds wurden etwa 1 Stunde am Wasserbade digerirt. Unter Wasserabspaltung trübt sich die Masse. Dieselbe wurde in Alkohol gelöst und schied daraus nach einigem Stehen sternförmig angeordnete Complexe von feinen, grauweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 95° ab.

Verdünnte Mineralsäuren spalten die Substanz in ihre Componenten:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} < \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{N} = \text{CH} \end{matrix} C_6H_5$
C	79.4	79.6 pCt.
H	5.9	6.16 »
N	6.8	6.6 »

Condensation mit Salicylaldehyd. Dieser Körper wurde wie der vorherige dargestellt. Das erhaltene röthliche Pulver ist in Wasser, Aether und Alkohol fast unlöslich, löste sich jedoch in Chloroform und wurde aus dieser Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol in gelbrothen, seideglänzenden Nadeln abgeschieden. Der Schmelzpunkt wurde bei 163^o beobachtet.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} < \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{N} = \text{CH} \end{matrix} \text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$
C	74.0	74.0 pCt.
H	5.9	5.7 »
N	6.0	6.17 »

Condensation mit Zimmtaldehyd. Der beim Digeriren molecularer Mengen von *p*-Amidobenzylalkohol und Zimmtaldehyd auf dem Wasserbade gewonnene rothbraune Körper war schwerlöslich in Alkohol, Aether, Wasser und Benzol, löslich in siedendem Chloroform. Durch mehrmaliges Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol wurden farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 155^o erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} < \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{N} = \text{CH} \end{matrix} \text{CH} = \text{CHC}_6\text{H}_5$
C	80.8	81.0 pCt.
H	6.6	6.3 »
N	6.1	5.9 »

2. *p*-Amidotriphenylmethan.

Wie im Vorstehenden berichtet, besitzt das salzsaure Salz des *p*-Amidobenzylalkohols die normale Zusammensetzung. Bekanntlich haben Adolf Baeyer und Richard Löhr¹⁾ vor Kurzem die interessante Thatsache mitgetheilt, das auch das salzsaure Salz des *p*-Amidotriphenylcarbinols normal zusammengesetzt ist. Dasselbe ist roth, färbt aber die Faser nicht an. Die Wasserabspaltung tritt also hierbei nicht in analoger Weise ein, wie beim Bittermandelölgrün und Fuchsin. Baeyer und Löhr halten es für wahrscheinlich, dass die Monamidoverbindung des Triphenylcarbinols eine zu schwache Base sei, um mit der als schwache Säure fungirenden thierischen Faser ein Salz zu bilden.

Ich möchte an dieser Stelle nochmals auf das Amidotriphenylmethan zurückkommen, welches O. Fischer und L. Roser (Ann.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1621.

Chem. Pharm. 206, 113 u. 155) aus Benzhydrol und Anilin erhalten haben. Bekanntlich wurde für dieses Amidotriphenylmethan die Para-Stellung der Amidogruppe zum Methankohlenstoff angenommen, da bei allen Aldehydcondensationen der Anilinbasen die Amidogruppe stets in die Para-Stellung tritt, falls letztere unbesetzt ist. Später habe ich mit A. Fränkel (Ann. Chem. Pharm. 241, 362) das Studium dieses Amidoderivates wieder aufgenommen. Wir führten dasselbe mittelst der Sandmeyer'schen Reaction zunächst in das Cyanid und letzteres in die Triphenylmethancarbonsäure über. Da letztere im Schmelzpunkte (161—162°) und in vielen Eigenschaften mit der Triphenylmethan-*o*-carbonsäure übereinstimmte, glaubten wir demgemäss, das Amidotriphenylmethanderivat als Ortho-Verbindung anzusprechen zu müssen. Wäre dasselbe ein Para-Derivat, so hätte man die Triphenylmethan-*p*-carbonsäure erhalten müssen, welche nach Oppenheimer (diese Berichte XIX, 2028) über dem Siedepunkte des Quecksilbers schmelzen soll.

Nachdem nun Baeyer und Löhr das *p*-Amidotriphenylmethan aus Paranitrobenzaldehyd und Benzol dargestellt und ausführlich beschrieben haben, musste Jedem die ausserordentliche Aehnlichkeit dieses Körpers mit dem Amidoproduct aus Benzhydrol und Anilin auffallen. Dies war die Veranlassung, dass ich mit Gustav Fischer beide Substanzen nochmals dargestellt und verglichen habe. Dabei hat sich die sichere Identität derselben ergeben, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

<i>p</i> -Amidotriphenylmethan nach Baeyer und Löhr		Amidotriphenyl- methan aus Benzhydrol
Base	grosse, glasglänzende Prismen vom Schmp. 83—84°	ebenso Schmp. 83.5°
Acetylverbindung	grosse, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 167°	ebenso Schmp. 168°
Jodmethylat in Holz- geistlösung mit Jod- methyl bei 110°	weisse Blättchen vom Schmp. 184—185°	ebenso
Thioharnstoff	schöne weisse Nadeln vom Schmp. 123°	ebenso
Acetyl- <i>p</i> -amidotri- phenylcarbinol	feine glänzende Nadeln aus Benzol vom Schmp. 176°	ebenso Schmp. 176°

Nachdem nun auch noch nach Sandmeyer'scher Reaction und Verseifen des Cyanids aus dem *p*-Amidotriphenylmethan von Baejer und Löhr dieselbe von Fränkel und mir erhaltene, bei 161—162° schmelzende Triphenylmethancarbonsäure erhalten wurde, kann die Ansicht, dass das Amidotriphenylmethan aus Benzhydrol und Anilin eine Ortho-Verbindung sei, nicht länger aufrecht erhalten werden. Dasselbe ist vielmehr eine *p*-Amidoverbindung. Auf die Oppenheimer'sche sogenannte Paratriphenylmethancarbonsäure werden wir demnächst zurückkommen.

134. G. Lunge und O. Neuberg: Zur Bestimmung von Dampfdichten.

(Eingegangen am 11. März.)

Der Eine von uns hat vor etwa einem Jahre (diese Berichte XXIII, 440) unter dem Namen »Gasvolumeter« eine Vorrichtung beschrieben, mittelst der man Gasmessungen aller Art unter solchen Umständen vornehmen kann, dass das Volum des Gases gleich so abgelesen wird, wie es auf 0° und 760 mm Druck reducirt erscheinen würde, wodurch also die Beobachtung des Thermometers und Barometers und die damit verbundenen Rechnungen vollkommen in Wegfall kommen. Es war damals auch gleich ausgesprochen worden, dass man dieses Verfahren für eigentliche Gasanalyse und für gasvolumetrische Methoden aller Art verwenden könne. Wir verdanken es der besonderen Anregung des Hrn. Dr. O. Knöfler in Charlottenburg, dass wir das Gasvolumeter für einen speciellen Fall von gasvolumetrischen Bestimmungen ausgebildet haben, welcher von allgemeinsten Verbreitung in den chemischen Laboratorien ist, nämlich für die Bestimmung von Dampfdichten nach dem allbekannten Verfahren von Victor Meyer.

Dass das Princip des Gasvolumeters hierbei in Anwendung kommen könne, war ja selbstverständlich. Auch zeigte es sich schon bei den ersten Versuchen, dass man jenes Instrument sowohl in der a. a. O. gezeigten Form Fig. 1 und 2, wie sie zu den »nitrometrischen« Operationen dient, als auch in der Fig. 3 gezeigten, für Stickstoffbestimmungen bei Elementaranalysen construirten Form ohne Weiteres an den V. Meyer'schen Dampfdichte-Apparat anhängen und damit vollkommen genaue Ergebnisse erzielen kann. Wir sind jedoch schliesslich zu der im Nachstehenden beschriebenen Form des Apparates gekommen, welche für den vorliegenden Fall bequemer ist und die gleich