

Der Dimethyläther bildete sich leicht in der vorher für den Dimethyläther des Phenolphthaleins angegebenen Weise. Er ist schwer löslich in Holzgeist und krystallisirt aus der nicht zu verdünnten Lösung in feinen farblosen Nadeln. Bis 300° erhitzt verändert er sich nicht.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{25}NO_4$.

Procente: C 77.75, H 5.38.

Gef. » » 77.64, » 5.4.

Diese Arbeit wird fortgesetzt.

580. Otto Fischer und Robert Albert: Ueber das *p*-Amidotriphenylmethan.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. December.)

O. Fischer und G. Fischer haben vor einiger Zeit¹⁾ den Nachweis geführt, dass das Amidotriphenylmethan aus Benzhydrol und Anilin mit dem *p*-Amidotriphenylmethan (von von Baeyer und Löhr aus *p*-Nitrobenzaldehyd und Benzol gewonnen) identisch ist.

Durch Ueberführung des Amidotriphenylmethans in Cyantri-phenylmethan nach Sandmeyer und Verseifung dieses Cyanids wurde eine bei 161° schmelzende Triphenylmethancarbonsäure gewonnen. Da diese Säure denselben Schmelzpunkt wie die Triphenylmethan-*o*-carbonsäure besitzt, während nach Oppenheimer (diese Berichte 19, 2028) die *p*-Triphenylmethancarbonsäure über dem Siedepunkt des Quecksilbers schmelzen soll, wurde diese Säure anfangs für die Orthosäure gehalten. Thatsächlich ist die aus dem Cyanid gewonnene Säure jedoch die noch unbekannte Triphenylmethan-*p*-carbonsäure. Die Ortho- und Parasäure haben nämlich fast denselben Schmelzpunkt. Die Orthotriphenylcarbonsäure schmilzt nach Baeyer (Ann. d. Chem. 202, 52) bei 155—157°, nach Drory (diese Berichte 24, 2573) sintert sie bei 158° zusammen und schmilzt vollständig bei 162°, während die Paratriphenylmethancarbonsäure bei 161° schmilzt. Man kann daher beide Säuren nicht am Schmelzpunkt von einander unterscheiden. Leicht gelingt dies jedoch durch die Oxydation. Die Orthosäure giebt bekanntlich mit Chromsäure Diphenylphtalid, während wir die Parasäure leicht in Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure überzuführen vermochten.

Triphenylmethan-*p*-cyanid. Dieses Cyanid hatten O. Fischer und Fränkel (Ann. d. Chem. 241, 362) als unzersetzt

¹⁾ Diese Berichte 24, 723.

destillirendes Oel in sehr kleiner Menge gewonnen. Wir haben dasselbe nunmehr in grösserer Quantität dargestellt nach folgendem Verfahren. Zu 50 g salzsaurem *p*-Amidotriphenylmethan wurden 77 g 40procentige Salzsäure und 800 g Wasser gesetzt und in diese gut gekühlte und mit Rührwerk bewegte Mischung wurden langsam 15 g Natriumnitrit, in 40 g Wasser gelöst, zutropfen lassen. Nach Verlauf von etwa 1 Stunde hatte man so eine klare Diazolösung. Dieselbe liess man nun langsam in eine auf 90° erwärmte Lösung von 120 g Cyankalium, 100 g Kupfersulfat und 600 g Wasser unter ständigem Rühren einlaufen. Unter lebhafter Gasentwicklung schied sich ein braungefärbter Niederschlag ab. Nachdem die Gasentwicklung beendet, wurde der Niederschlag colirt und gut mit Wasser gewaschen.

Dieser kupferhaltige Niederschlag wurde wiederholt mit Benzol ausgekocht, der Auszug mit Thierkohle behandelt und mit Potasche getrocknet. Nach Abdestilliren des Benzols wurden so 20 g eines dunklen dicken Oeles gewonnen, welches beim Destilliren farblos übergang, eigenthümlich roch und selbst nach mehrmaligem Destilliren weder durch Stehenlassen noch durch starke Abkühlung erstarrte. Schüttelte man jedoch das Oel mit etwas Holzgeist, so erstarrte es plötzlich zu einem Krystallbrei, welcher nach mehrmaliger Krystallisation aus Holzgeist in schönen grossen, glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkte 99° gewonnen wurde. (Das von Drory dargestellte Triphenylmethanorthocyanid schmilzt bei 89°.)

Das Paracyanid ist in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 5.2.
Gef. » » 5.3.

Triphenylmethan-*p*-carbonsäure. Dieselbe wurde durch Verseifen des Cyanids mit concentrirter alkoholischer Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung dargestellt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure die Carbonsäure gefällt. Den amorphen, schwach gelbgefärbten Niederschlag löste man nochmals in Ammoniak und fällte das Filtrat mit Schwefelsäure. Dann wurde mit Alkohol aufgenommen, durch Kohle entfärbt und zum heissen Filtrat so lange Wasser zugegeben, bis eine deutliche Trübung eintrat. Es krystallisirte beim Erkalten die Säure in verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkte 155°. Sie wurde nun noch mehrmals aus verdünntem Eisessig krystallisirt und endlich in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 161° rein erhalten. Die Carbonsäure ist sehr wenig löslich in Wasser, leicht hingegen in Eisessig, Alkohol, Aether und Benzol.

Bei der Analyse ergab sie in vollständiger Uebereinstimmung mit den früheren Analysen von O. Fischer und Fränkel gute Zahlen für die Formel $C_{20}H_{16}O_2$.

Analyse: Ber. Procente: C 83.3, H 5.55.

Gef. » » 83.1, » 5.5.

Tripbenylcarbinol-*p*-carbonsäure. 2.5 g der bei 161° schmelzenden Triphenylmethancarbonsäure wurden in wenig Eisessig gelöst und hierzu unter Kochen 1.5 g Chromsäure in Eisessiglösung zugegeben. Die Lösung färbt sich rasch grün. Nach etwa zweistündigem Kochen wurde noch heiss etwas Wasser zugesetzt und so sofort das Oxydationsproduct in schönen zu Büscheln vereinigten Nadeln gewonnen, welche man nochmals aus Eisessig unter Zufügung von Wasser umkrystallisirte und so vollkommen weiss und vom Schmelzpunkte 200° erhielt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}O_3$.

Procente: C 79.0, H 5.26.

Gef. » » 79.05, » 5.41

Die so gewonnene Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure ist identisch mit der früher von Hemilian aus Diphenylmethylphenylmethan (aus Benzhydrol und Toluol) (diese Berichte 7, 1209) mittels des Fittig'schen Oxydationsmittels gewonnenen Säure. Hemilian fand den Schmelzpunkt bei 187° und bemerkt, dass er die Säure erst nach vielen vergeblichen Versuchen rein erhalten habe. Dies ist richtig, wenn man in der von Hemilian angegebenen Weise verfährt. Oxydirt man das Hemilian'sche Diphenylmethylphenylmethan mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung, so erhält man nach und nach eine harzige halb feste Masse, welche noch unveränderten Kohlenwasserstoff enthält, selbst wenn man 20 — 30 Stunden lang kocht. Wir zogen das Reactionsproduct daher mit Aether aus, entzogen dem Aether durch Ausschütteln mit verdünntem Ammoniak die Säure, welche auf Zusatz von verdünnter Salzsäure sofort krystallinisch wurde. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Säure lag gegen 190°. Als sie aber nochmals aus Eisessig unter vorsichtigem Zusatz von Wasser krystallisirt wurde, erhielten wir dieselbe vom constanten Schmelzpunkte 200°. Durch die Analyse, sowie durch einen genauen Vergleich mit dem Oxydationsproduct der *p*-Triphenylmethancarbonsäure wurde die Identität beider Producte festgestellt.

Hiermit ist bewiesen, dass das aus Benzhydrol und reinem Toluol entstehende Diphenyltolylmethan von Hemilian thatsächlich die Paratolylgruppe enthält, sowie dass die Carbonsäure von Hemilian, welche aber im reinen Zustande nicht bei 187°, sondern bei 200° schmilzt, die Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure ist.

Bei Gelegenheit dieser Versuche wurden noch einige neue Derivate des *p*-Amidotriphenylmethans gewonnen.

p-Benzylidenamidotriphenylmethan. Gleiche Moleküle der Amidobase und Benzaldehyd wurden auf dem Wasserbade etwa eine

Stunde erwärmt. Das Reactionsproduct löste sich ziemlich schwer in Alkohol und krystallisirte daraus in farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkte 135—136°.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{21}N$.

Procente: C 89.9, H 6.05, N 4.3.

Gef. » » 90.1, » 6.5, » 4.6.

Condensation mit Salicylaldehyd. Moleculare Mengen von Amidotriphenylmethan und Salicylaldehyd wurden etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reactionsproduct, *o*-Oxybenzylidenamidotriphenylmethan, krystallisirt aus siedendem Alkohol in prachtvollen, gelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 138°.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{20}ON$.

Procente: C 85.9, H 5.7.

Gef. » » 85.4, » 5.8.

Das Orthonitrobenzyliden-*p*-amidotriphenylmethan bildet aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 114—115°.

Analyse: Ber. Procente: N 5.7.

Gef. » » 5.9.

Das *p*-Nitrobenzyliden-*p*-amidotriphenylmethan, aus *p*-Nitrobenzaldehyd dargestellt, bildet in Alkohol schwer lösliche, prachtvoll glänzende gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 126—127°.

Analyse: Ber. Procente: N 6.7.

Gef. » » 6.1.

Azofarbstoffe des *p*-Amidotriphenylmethans. *p*-Diazotriphenylmethanchlorid wurde in die alkoholische Lösung von β -Naphthol eingetragen. Nach einiger Zeit wurde mit essigsauerm Natron versetzt, worauf sich ein rother Farbstoff abschied, welcher in Alkohol sehr schwer löslich ist, während er sich in Aether leicht löst und beim längeren Stehen hieraus sich in centimeterlangen, prachtvoll schillernden rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 150° abschied.

Analyse: Ber. Procente: N 6.76.

Gef. » » 6.96.

Der Farbstoff ist also Triphenylmethan-azo- β -naphthol. Mit Resorcin wurde ein hellrother Farbstoff gewonnen. α -Naphthylamin gab eine dunkelrothe Azoverbindung, deren salzsaures Salz sich in Alkohol mit tiefvioletter Farbe löst und daraus in schönen grün-schillernden Blättchen krystallisirt.