

476. Adolf Baeyer und Victor Villiger:  
Dibenzalaceton und Triphenylmethan.

[III.<sup>1</sup>) Mitth. aus d. chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften zu München.  
(Eingegangen am 3. August 1903.)

In den beiden früheren Mittheilungen haben wir uns die Aufgabe gestellt, den Zusammenhang zwischen Färbung und Constitution bei den Salzen des Dibenzalacetons und des Triphenylcarbinols aufzuklären und haben zu dem Zweck die Methoxylverbindungen dieser beiden Substanzen dargestellt, nachdem sich ergeben hatte, dass bei denselben die basischen Eigenschaften viel stärker ausgeprägt sind. Bei einem vergleichenden Studium der Basicität dieser Verbindungen ergab sich das merkwürdige Potenzengesetz, welches zeigt, dass beim Dianisalaceton zwei, beim Trianisylcarbinol drei Anisylgruppen unabhängig von einander und gleich stark wirken, sodass die Basicität immer das Product der Wirkung jeder einzelnen Anisylgruppe darstellt. Die Untersuchung der Zusammensetzung der Salze hatten wir einstweilen mit den Worten zurückgestellt (l. c., S. 1199): »Ueber die Salze des Carbinols wollen wir vorläufig nur einige allgemeine Angaben machen.« Der Zusammenhang ergibt, dass diese Bemerkung sich auch auf das Dibenzalaceton bezieht, und wir hatten daher erwartet, dass man uns diesen Theil der Untersuchung überlassen würde. Dies ist indessen nicht geschehen, da die HH. Vorländer und Mumme<sup>2</sup>) die Zusammensetzung der Salze des Dibenzalacetons zum Gegenstand einer Abhandlung gemacht haben. Ohne auf die Sache selbst einzugehen, wollen wir nur bemerken, dass wir an dem von uns aufgestellten Programm festhalten und nur deshalb bisher nichts Neues über die Salze der Dibenzalaceton- und der Triphenylcarbinol-Reihe publicirt haben, weil uns daran lag, wie wir am Schluss der zweiten Abhandlung gesagt haben, zunächst experimentelles Material aus der Rosanilingruppe herbeizuschaffen, um die Salze der drei Gruppen: Dibenzalaceton, sauerstoffhaltige und stickstoffhaltige Derivate des Triphenylcarbinols einer vergleichenden Betrachtung unterwerfen zu können. Aus dem Schlusscapitel dieser Mittheilung wird man ersehen, dass dieses Verfahren nicht ohne Berechtigung war.

Da in der folgenden Abhandlung heterogene Gegenstände besprochen werden, wird es zweckmässig sein, zunächst eine orientirende Einleitung voranzuschicken.

Bei der Untersuchung der stickstoffhaltigen Abkömmlinge des Triphenylcarbinols suchten wir zunächst die Frage zu erledigen, ob

<sup>1</sup>) Die beiden ersten Mittheilungen: Diese Berichte 35, 1189, 3013 [1902].

<sup>2</sup>) Diese Berichte 36, 1470 [1903].

die *o*-Aminoverbindungen desselben gefärbte oder ungefärbte Salze liefern. Nachdem wir uns durch Darstellung des Mono-*o*-aminocarbinols aus Anthranilsäuremethylester und des Di-*o*-aminotriphenylcarbinols aus dem Di-*o*-aminobenzophenon nach der Grignard'schen Methode überzeugt hatten, dass diese beiden amidirten Carbinole keine gefärbten Salze geben, gingen wir zu Versuchen über, das *o*-Triaminotriphenylcarbinol darzustellen. Es schien uns dieser Versuch von besonderem Interesse, weil in der Sauerstoffreihe gerade das *o*-Triaminotriphenylcarbinol sich durch die intensive Blaufärbung seiner Eisessig-Schwefelsäure-Lösung auszeichnet.

Leider ist es nun trotz eines sehr grossen Aufwandes von Zeit und Mühe nicht gelungen, diese Verbindung darzustellen. Der Grund, weshalb wir die Lösung der Aufgabe, beliebige Aminoderivate des Triphenylcarbinols darzustellen, für leichter hielten als sie wirklich ist, war die Annahme, dass die gebromten Aniline mit derselben Leichtigkeit nach der Grignard'schen Methode auf Magnesium einwirken würden, wie die gebromten Anisole. Dies ist aber auffallender Weise nicht der Fall. Nicht ein einziges gebromtes oder geiodetes Anilin oder Dimethylanilin konnte zur Reaction auf Magnesium gebracht werden. Da dieser Weg also nicht gangbar war, suchten wir auf einem ähnlichen Wege, wie der von E. und O. Fischer <sup>1)</sup> zur Darstellung von *p*-Rosanilin eingeschlagene, zum Tri-*o*-aminotriphenylcarbinol zu gelangen, aber auch vergeblich.

Im ersten Capitel ist beschrieben, wie das Triphenylmethan durch starke Nitrirung in eine Hexanitroverbindung verwandelt wird, welche der Analogie mit dem Toluol nach eine Tris-*o p* Verbindung sein muss. Durch Schwefelammonium liess sich diese in eine Triaminotrinitroverbindung überführen, die aller Wahrscheinlichkeit nach unter Berücksichtigung des Verhaltens des 2,4-Dinitrotoluols die Aminogruppen in den *p*- und die Nitrogruppen in den *o*-Stellungen enthält. Wir hofften durch Vermittelung der Diazoniumsalze zu dem *o*-Trinitrotriphenylmethan oder der Trijodverbindung desselben zu gelangen, mussten aber wegen der geringen Neigung der Verbindungen dieser Reihe zur Krystallisation von der weiteren Verfolgung absehen. Bei dieser Gelegenheit machten wir die Beobachtung, dass das Hexanitrotriphenylmethan eine sehr schön krystallisirende Verbindung mit Salpetersäure eingeht, welche wegen der Löslichkeit der Nitrossubstanzen in Salpetersäure von allgemeinerem Interesse ist.

Das zweite Capitel beschäftigt sich mit *o*-Aminotriphenylmethanverbindungen. *o*-Aminoleukobasen sind schon von vielen Forschern

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 194, 272 [1878].

beschrieben worden <sup>1)</sup>, dagegen sind *o*-Aminofarbbasen noch unbekannt. Der Grund hierfür liegt in der Schwierigkeit, die Leukobase zur Farbbase zu oxydiren, da man wegen der Unbeständigkeit der *o*-Aminofarbbasen gegen Säuren den bei den *p*-Aminobasen mit Erfolg angewendeten Kunstgriff, die Acetylbase zu oxydiren und dann sauer zu verseifen, nicht anwenden kann. O. Fischer und Schmidt (l. c.) haben zwar geglaubt, die Farbbase des *o*-Aminomalachitgrüns dargestellt zu haben, indem sie, gestützt auf die Analyse, annahmen, dass

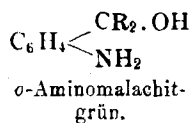
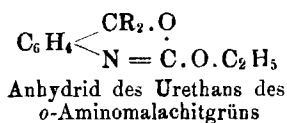
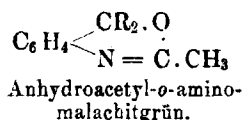
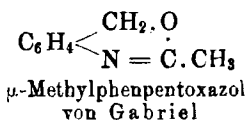
<sup>1)</sup> *o*-Dimethylaminotriphenylmethan und *o*-Aminotriphenylmethan (O. Fischer, Ann. d. Chem. 206, 113 [1881]); Di-*o*-aminophenylditolylmethan (Ullmann, Journ. für prakt. Chem. [2] 36, 255 [1887]); nitrirte Di-*o*-aminotriphenylmethanderivate (Bischler, diese Berichte 20, 3302 [1887]; 21, 3207 [1888]); *o-p-p*-Triaminotriphenylmethan (Renouf, diese Berichte 16, 1305 [1883]); *o*-Aminoleukomalachitgrün (O. Fischer und Schmidt, diese Berichte 17, 1889 [1884]); Methylderivate des *o*-Aminoleukomalachitgrüns (Noelting, diese Berichte 22, 560 [1889]; 24, 3130 [1891]). Wir benutzen diese Gelegenheit, um einige Irrthümer, die sich in den Handbüchern vorfinden, zu berichtigen. Die Condensationsproducte, welche Fischer und Schmidt aus *o*-Nitrobenzaldehyd mit Dimethyl- bzw. Diäthyl-Anilin erhielten, ebenso wie die daraus durch Redaction dargestellten Aminoverbindungen werden von diesen Autoren ausdrücklich als *o*-Derivate des Leukomalachitgrüns, also als *o-p-p*-Verbindungen erklärt, welche Auffassung mit ihrem Verhalten auf's beste übereinstimmt. Ebenso hält Renouf sein aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Anilin erhaltenes Triaminotriphenylmethan für eine *o-p-p*-Verbindung, wozu er auf Grund der Untersuchung des Jodmethylats gelangt. Alle diese Triphenylmethanabkömmlinge sind in Beilstein's Handbuch (IV, 1193) unter dem Titel Tris *o*-aminophenylmethan (*o*-Leukanilin) zusammengefasst, dieselben Irrthümer sind auch in Richter's Lexikon übergegangen (in Letzterem sind ausserdem das Condensationsproduct aus Benzaldehyd und Dimethyl *m* toluidin von O. Fischer (diese Berichte 13, 808 [1880]), sowie dessen Nitroderivate als Bis-*o*-aminoderivate angeführt, die nach Noelting (diese Berichte 24, 557 [1891]), ebenfalls Substitutionsproducte des Leukomalachitgrüns sein dürften). Diese Unrichtigkeiten haben ihren Grund in einer Publication von Nathansohn und Müller (diese Berichte 22, 1885 [1889]), welche durch Condensation von Tetramethyl-*p*-diaminobenzhydrol mit Anilin zu einem Aminoleukomalachitgrün gelangten, das von *p*-Aminoleukomalachitgrün verschieden war, und dem sie in Folge dessen die Formel eines *o*-Aminoleukomalachitgrüns ertheilten. Sie übersahen dabei, worauf schon Noelting (diese Berichte 24, 3139 [1891]) hinwies, dass eine Base von dieser Constitution bereits von Fischer und Schmidt (l. c.) dargestellt war. Noelting kam übrigens bei einer Wiederholung des Versuchs von Nathansohn und Müller zu einem anderen Resultat als diese Autoren, er erhielt *p*-Aminoleukomalachitgrün. Welche Constitution der Verbindung von Nathansohn und Müller, falls sie überhaupt einheitlich war, zukommt, mag dahingestellt bleiben, jedenfalls ist sie als *o*-Aminoleukomalachitgrün aus der Literatur zu streichen.

die Acetyl-*o*-aminoleukobase bei der Oxydation die Acetylgruppe völlig verliert. Sie befanden sich aber im Irrthum, ihre Farbbase lieferte uns bei der Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub die ursprüngliche Acetylleukobase zurück, während die von uns dargestellte wirkliche Farbbase, die nicht acetylierte Leukobase giebt, woraus hervorgeht, dass die bei der Reduction angewandte Essigsäure nicht acetylirend wirkt.

Der Grund, weshalb O. Fischer und Schmidt zu der Meinung veranlasst worden sind, dass die Acetylgruppe bei der Oxydation eliminirt würde, liegt in dem Umstand, dass das Oxydationsproduct nicht die erwartete Zusammensetzung besitzt, sondern 1 Mol. Wasser weniger enthält. Hierdurch wird der Procentgehalt an Kohlenstoff in demselben Sinne verschoben, wie bei dem Austritt der Acetylgruppe.

Der spontane Austritt von Wasser wurde auch bei dem Urethan der Farbbase, welches durch Oxydation des Urethans der Leukobase entsteht, beobachtet und ist daher wohl als eine allgemeine Eigenschaft der Acyl-*o* aminotriphenylcarbinole zu betrachten.

Die Acetylverbindung des *o*-Aminomalachitgrüns ist monomolekular, wie die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktniedrigung in Benzollösung zeigt. Da ferner das *o*-Aminomalachitgrün kein Anhydrid liefert, so ist es wahrscheinlich, dass die Anhydridbildung durch Vermittelung der Säuregruppe erfolgt unter Bildung eines Oxazolringes entsprechend dem  $\mu$ -Methylphenpentoxazol, welches Gabriel<sup>1)</sup> aus *o*-Aminobenzylbromid-bromhydrat und Essigsäureanhydrid erhalten hat. Die Eigenschaften dieser Anhydride stimmen mit dem Verhalten der Gabriel'schen Verbindung insofern überein, als sie durch Säuren sehr leicht gespalten werden, und zwar zu Salzen der acetylierten Farbbase, unterscheiden sich aber dadurch von diesem, dass der Säurerest am Stickstoffatom haften bleibt und nicht an das alkoholische Sauerstoffatom tritt. Folgende Uebersicht wird den Zusammenhang zwischen der Constitution dieser Verbindungen verdeutlichen, in der die Gruppe  $C_6H_4.N(CH_3)_2$  der Kürze halber durch R bezeichnet ist.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3516 [1894].

Zur Darstellung der wirklichen *o*-Aminofarbbase wurde das oxydirte Urethan mit Pyridin und Barytwasser verseift, da alkoholisches Kali kein glattes Resultat lieferte. Die *o*-Aminofarbbase krystallisirt und ist farblos, ihre Salze sind rein blau gefärbt, und sie färbt auch rein blau, während die Acylverbindungen sich in ihrem Färbvermögen nur wenig vom Malachitgrün unterscheiden. Auf der Bildung dieser wirklichen Farbbase beruht offenbar die blaue Färbung, welche O. Fischer und Schmidt, sowie Nölting bei der Behandlung von *o*-Aminoleukobasen mit Chloranil erhalten haben.

Zu der Erkenntniss der wahren Natur der von Fischer und Schmidt studirten Verbindungen sind wir durch die Bearbeitung der von Nölting<sup>1)</sup> zuerst durch Condensiren des Tetramethyl-di-*p*-aminobenzhydrols mit *p*-Toluidin erhaltenen Leukobase gekommen. Deshalb haben wir diese Verbindungen ebenfalls beschrieben, welche sich nur durch den Mehrgehalt einer Methylgruppe im Benzol von den Fischer'schen unterscheiden und deshalb genau dasselbe Verhalten zeigen.

Die eben beschriebenen Versuche sollten als Vorbereitung dienen für die Darstellung von Tri-*o*-aminoverbindungen durch Condensation. Wir haben zu diesem Zwecke das Michler'sche Keton in der Orthoreihe, sowie sein Hydrol dargestellt und beide mit *p*-Toluidin und mit Dimethyl-*p*-toluidin zu condensiren versucht. In keinem Falle erhielten wir krystallisirte Producte, auch traten keine bemerkenswerthen Färbungen ein, was mit den Erfahrungen von Ullmann<sup>2)</sup> übereinstimmt. Diese Versuche werden fortgesetzt.

Im dritten Capitel hat Hr. Hallensleben einige Derivate des Phenyldianisyl- und des Diphenylanisyl-Carbinols beschrieben. Im vierten Capitel theilt Hr. Hallensleben die Ergebnisse seiner Untersuchung über die Entmethylierung dieser beiden Carbinole mit. Die Entmethylierung des Trianisylcarbinols hat uns schon früher<sup>3)</sup> Aurin geliefert. Wir haben damals schon Versuche über die Entmethylierung der anderen Anisylcarbinole angekündigt, sodass die vorliegende Arbeit nur die Ausführung des aufgestellten Programmes ausmacht. Hr. Hallensleben hat durch Entmethylierung des Phenyldianisylcarbinols das Benzaurin von Döbner<sup>4)</sup> erhalten, durch Entmethylierung des Diphenylanisylcarbinols das *p*-Oxytriphenylcarbinol, welches Bistrzycki und Herbst<sup>5)</sup> schon früher auf einem anderen Wege dargestellt hatten. Bistrzycki und Herbst waren nicht im Stande,

1) Diese Berichte 24, 3130 [1891].

2) Journ. für prakt. Chem. [2] 36, 258 [1887].

3) Diese Berichte 35, 1200 [1902]. 4) Ann. d. Chem. 217, 227 [1833].

5) Diese Berichte 34, 3073 [1901].

diesen Körper durch Erhitzen in ein Chinon zu verwandeln, sondern erhielten eine Verbindung, die auf 2 Moleküle Carbinol nur 1 Molekül Wasser verloren hatte, und die sie als ein Carbinolanhydrid ansprachen. Ganz neuerdings<sup>1)</sup> haben Bistrzycki und Herbst das gesuchte Chinon durch Entmethylierung des Diphenylanisylcarbinols mittels Chlorwasserstoff erhalten. Hr. Hallensleben hat schon einige Zeit vor der letzten Publication Bistrzycki und Herbst's gefunden, dass das Oxycarbinol, wenn man es nur einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, in das Chinon übergeht, und dass das Zwischenproduct Bistrzycki's eine den Chinhydrone analoge Verbindung des Chinons mit dem Oxycarbinol darstellt. Da zur Zeit dieser Versuche das Chinon noch unbekannt war, hat Hr. Hallensleben dasselbe einer Untersuchung unterworfen, welche im allgemeinen die Angaben Bistrzycki's bestätigte.

Im fünften Capitel haben wir eine vorläufige Mittheilung über ein Anhydrid des *p* Aminotriphenylcarbinols gemacht, in Bezug auf welche wir auf den experimentellen Theil verweisen.

## Capitel I.

### Hexanitro-triphenylmethan.

E. und O. Fischer<sup>2)</sup> haben bekanntlich gezeigt, dass Triphenylmethan bei der Nitrirung die *p-p-p*-Trinitroverbindung liefert. Sie geben zu gleicher Zeit an, dass das Triphenylcarbinol in der Kälte von Salpetersäure nicht angegriffen wird. Nach unseren Erfahrungen ist diese Angabe einzuschränken, indem das Carbinol nur etwas langsamer von der Salpetersäure angegriffen wird. In Uebereinstimmung mit diesen Autoren fanden wir aber, dass man auf diese Weise nicht *p*-Trinitrocarbinol darstellen kann.

5 g Triphenylcarbinol wurden unter Eiskühlung in 75 g rauchende Salpetersäure allmählich eingetragen und nach 1-stündigem Verweilen in Eis bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen gelassen. Nach dem Aufgiessen auf Eis wurde eine weisse, amorphe Masse isolirt, die wir in keiner Weise zum Krystallisiren bringen konnten und daher nicht näher untersucht haben.

Dagegen gelang es uns, das *p*-Trinitrotriphenylmethan mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure bis zur Hexanitroverbindung zu nitriren. Diese kann die Nitrogruppen offenbar nur in den *o-p*-Stellungen zum Methankohlenstoff enthalten. Uebrigens wird man gewiss auch direct vom Triphenylmethan ausgehen können.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2335 [1903].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 194, 256 [1878].

1 Theil Trinitrotriphenylmethan wurde in 10 Theilen farbloser Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.5 unter Eiskühlung gelöst und 20 Theile concentrirte Schwefelsäure portionenweise zugegeben. Nach längerer Zeit beginnen sich Krystallblätter abzuschneiden, die nach 2 Tagen über Glaswolle abfiltrirt wurden. Nach dem Waschen der Krystalle mit Wasser und Aceton wurden sie durch Extraction mit Aceton im Soxhlet'schen Apparat umkrystallisirt. Die Substanz bildet fast farblose, sechsseitige Täfelchen, die bei ca. 260° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, am leichtesten noch in Aceton. Dagegen löst sie sich leicht in concentrirter Salpetersäure auf

Ebenso wie Tri-*p*-nitrotriphenylmethan löst sich auch die Hexanitroverbindung in alkoholischer Kalilauge mit schön blauer Farbe auf.

0.2838 g Sbst.: 40.9 ccm N (11°, 719 mm).

$C_{19}H_{10}N_6O_{12}$ . Ber. N 16.34. Gef. N 16.28.

Salpetersäureverbindung des Hexanitro-triphenylmethans.

Bekanntlich lösen sich alle Nitroverbindungen leicht in concentrirter Salpetersäure, unseres Wissens hat man aber noch nie eine bestimmte Verbindung dieser beiden Substanzen isolirt. Lässt man eine Lösung des Hexanitrotriphenylmethans in rauchender Salpetersäure über Natronkalk verdunsten, so bilden sich sehr grosse, flächenreiche, sechsseitige Tafeln, welche von bernsteingelber Farbe und vollständig durchsichtig sind. Nach dem Verdunsten der Säure werden die Krystalle trübe und allmählich mürbe.

Es liegt hier eine Verbindung des Hexanitrotriphenylmethans mit einem Molekül Salpetersäure vor, welche Letztere bei längerem Verweilen über Natronkalk fast vollständig weggeht, sodass die Salpetersäure sich also ähnlich wie Krystallwasser verhält.

Zur Analyse wurden die Krystalle mehrere Stunden mit Wasser stehen gelassen und nach dem Zerstossen der gröberen Partikel mit Kalilauge titrirt. Die einzelnen Bestimmungen wurden mit verschiedenen Präparaten ausgeführt, die in Klammern beigefügte Anzahl Tage giebt die Zeitdauer an, welche das Präparat, vom Verschwinden der flüssigen Antheile an gerechnet, über Natronkalk verweilt hatte.

(1 Tag) 0.1963 g Sbst.: 3.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge. — (1 Tag) 0.3731 g Sbst.: 6.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge. — (2 Tage) 0.4520 g Sbst.: 6.55 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge. — (9 Tage) 0.4648 g Sbst.: 5.55 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge. — (11 Tage) 0.5781 g Sbst.: 7.00 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge. — (6 Wochen) 0.4806 g Sbst.: 1.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge.

$C_{19}H_{10}N_6O_{12} \cdot HNO_3$ .

Ber.  $HNO_3$  11.00. Gef.  $HNO_3$  11.6, 11.3, 9.1, 7.5, 7.6, 2.4.

Die Krystallblättchen, welche durch concentrirte Schwefelsäure aus der salpetersauren Lösung gefällt werden, bestehen wahrscheinlich auch aus dieser Verbindung, da sie in Berührung mit Wasser trübe werden.

Ob die Salpetersäure in der Verbindung eine ähnliche Rolle wie das Krystallwasser spielt, oder ob eine Valenzverbindung zwischen den beiden Componenten vorliegt, muss dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist die leichte Löslichkeit der Nitroverbindungen in Salpetersäure auf dieselbe Ursache zurückzuführen, und man kann wohl annehmen, dass es noch mehr derartige Verbindungen in festen Verhältnissen giebt, die bisher nur übersehen worden sind.

#### Triamino-trinitro-triphenylmethan.

Da die aus Aceton erhaltenen Krystalle des Hexanitrotriphenylmethans zu schwer löslich sind, wurde die Substanz zur feineren Vertheilung in rauchender Salpetersäure gelöst, in Wasser gegossen, und dieses gelinde erwärmt, wobei der anfangs amorphe Niederschlag sich in feine Blättchen verwandelt. Zur Reduction wurde die getrocknete Substanz mit alkoholischem Schwefelammonium behandelt.

Was die Bereitung von diesem Reagens betrifft, so bemerken wir, dass in allen Lehr- und Hand-Büchern, die wir daraufhin nachgesehen haben, sich ein grosser Fehler in Bezug auf die Löslichkeit von Ammoniak in Alkohol befindet. Delépine<sup>1)</sup> hat gefunden, dass sich bei 0° 130 g Ammoniak im Liter absoluten Alkohol lösen. Im Jahresbericht 1892, S. 196, steht dafür 130 Gewichtsprocente im Liter, ein ungenauer Ausdruck, welcher bewirkt hat, dass in Dammer's Handbuch, ebenso wie in Buchka's Tabellen und in Roscoe-Classen's Lehrbuch angegeben wird, dass sich in absolutem Alkohol 130 Gewichtsprocente Ammoniak lösen, während diese Zahl sich in Delépine's Tabelle auf 1 Liter bezieht. Hiernach müsste sich Ammoniak leichter in Alkohol als in Wasser lösen, während das Umgekehrte der Fall ist, was z. B. auch J. Müller<sup>2)</sup> bestätigt.

Wir haben in Uebereinstimmung mit Delépine gefunden, dass eine bei 0° gesättigte Lösung von Ammoniak in Alkohol ungefähr 12—13 pCt. Ammoniak enthält, ohne genauere Messungen gemacht zu haben.

Die Reduction der Hexanitroverbindung zur Aminonitroverbindung gelingt nur unter Einhaltung bestimmter Bedingungen.

40 g 10 procentiges, alkoholisches Ammoniak wurden unter Eiskühlung nach Zusatz von 10 ccm Wasser vollständig mit Schwefel-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 7, 663 [1892].

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. [2] 43, 554 [1891].



wasserstoff gesättigt. In diese Lösung werden im Laufe von 20 Minuten 4 g Hexanitrotriphenylmethan unter Schütteln eingetragen, mit der Vorsicht, dass die Temperatur  $15^{\circ}$  nicht übersteigt. Nachdem sich alles klar gelöst hat, beginnt nach wenigen Minuten die Abscheidung von orangefarbigem, sechseitigen Täfelchen. Als sich nichts mehr ausschied, wurde sehr vorsichtig Wasser zugesetzt, so lange sich gut ausgebildete Krystalle bildeten, wozu etwa 100 ccm Wasser ausreichten. Zur Analyse wurde die Substanz durch Lösen in Pyridin, Zusatz von Eisessig und fractionirtes Fällern mit Wasser gereinigt.

0.1945 g Sbst.: 0.3797 g  $\text{CO}_2$ , 0.0688 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1671 g Sbst.: 28.2 ccm N ( $9^{\circ}$ , 717 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_6$ . Ber. C 53.77, H 3.77, N 19.81.

Gef. » 53.24, » 3.93, » 19.17.

Beim Erhitzen färbt sich die Substanz dunkel, ohne bis  $300^{\circ}$  zu schmelzen. Sie ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, mit Ausnahme von Aceton und Pyridin, in Minerale Säuren löst sie sich farblos. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure wird eine farblose, krystallisirende Base erhalten, welche wahrscheinlich Hexaminotriphenylmethan ist.

Was die Constitution dieser Verbindung betrifft, so ist anzunehmen, dass die drei in *p*-Stellung befindlichen Nitrogruppen reducirt sind, da dies auch bei der Reduction des 2.4-Dinitrotoluols der Fall ist. Es wäre demnach die Substanz das Tri-*p*-amino-tri-*o*-nitro-triphenylmethan.

## Capitel II.

### *o*-Amino-malachitgrün.

#### 2.5-Amino-methyl-leukomalachitgrün.

5 g Tetramethyl-di-*p*-aminobenzhydrol wurden mit 6 g *p*-Toluidin und 200 ccm 50-procentiger Essigsäure  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht. Nach dem Uebersättigen mit Natronlauge wurde das überschüssige Toluidin mit Dampf übergetrieben und das Condensationsproduct aus einer Mischung von Alkohol und Benzol umkrystallisirt. Farblose Blättchen, Schmp.  $187.5^{\circ}$  (nach Nölting<sup>1)</sup>  $180^{\circ}$ ), leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. Die Substanz färbt sich beim Kochen in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil blau.

Zur Analyse wurde die Substanz im Wasserstoffstrom bei  $100^{\circ}$  getrocknet, wobei sie nicht an Gewicht verlor.

0.1916 g Sbst.: 0.5584 g  $\text{CO}_2$ , 0.1422 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_3$ . Ber. C 80.22, H 8.08.

Gef. » 79.48, » 8.25.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3130 [1891].

Da die Farbbase längeres Kochen mit Säuren nicht verträgt, konnte die bisher angewendete Methode, die Acetylverbindung zu oxydiren, nicht benutzt werden. Es wurde daher das Urethan dargestellt und dieses nach der Oxydation alkalisch verseift.

#### Urethan des 2.5-Amino-methyl-leukomalachitgrüns.

Zur Darstellung wurden 5 Theile Pyridin unter Eiskühlung mit 1 Theil Chlorkohlensäureester versetzt,  $\frac{1}{2}$  Theil Leukobase zugegeben und nach  $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen mit Wasser gefällt. Das ausgeschiedene Oel verwandelte sich beim Verreiben mit Essigsäure in ein Krystallpulver, das aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Substanz bildet lange, rechteckige Tafeln vom Schmp. 158—159°. Beim Trocknen im Wasserstoffstrom bei 100—120° verlor die exsiccatorrockene Verbindung noch 4 pCt. Alkohol.

0.2235 g Sbst.: 0.6104 g CO<sub>2</sub>, 0.1552 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 75.17, H 7.66.

Gef. » 74.48, » 7.72.

#### Urethan des 2.5-Amino-methyl-malachitgrüns.

Die Oxydation des Leukourethans wurde in verdünnter, schwefelsaurer Lösung in Eiskälte mit der berechneten Menge gefällten Brausteins ausgeführt. Die Isolirung erfolgte durch Zusatz von Ammoniak und Ausäthern. Die Substanz wurde aus Alkohol umkrystallisirt und bildet farblose, rhombische Tafeln vom Schmp. 170—172° (unter Zersetzung). Sie löst sich in Säuren farblos, Grünfärbung tritt erst beim Erwärmen ein. Die Analyse ergab annähernd die Zusammensetzung eines Aethyläthers des Carbinols. Dementsprechend verlor die Substanz im Wasserstoffstrom bei 100° nichts an Gewicht. Ein Versuch, das äthylfreie Carbinol darzustellen, wurde nicht angestellt, da diese Verhältnisse in der Reihe des Triphenylcarbinols weiter unten genauer auseinander gesetzt sind.

0.2518 g Sbst.: 0.6692 g CO<sub>2</sub>, 0.1781 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>37</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 73.26, H 7.78.

Gef. » 72.48, » 7.86.

#### 2.5-Amino-methyl-malachitgrün.

Verseift man das Urethan mit alkoholischem Kali, so erhält man eine in ätherischer Lösung grün fluorescirende Substanz, welche mit Säuren keine blauen Salze liefert. Dagegen gibt die Verseifung glatt bei Anwendung von mit Pyridin versetztem Barytwasser. 1 g Urethan wurde in 50 g Pyridin gelöst und mit 75 ccm heissem, kalt gesättigtem Barytwasser versetzt, dann am Rückflusskühler etwa 10 Minuten

gekocht. Die Beendigung der Verseifung erkennt man daraus, dass sich eine Probe mit Essigsäure rein blau färbt und diese Farbe im Wasserbade nach etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde wieder verliert. Die Substanz wurde mit Wasser gefällt und durch Lösen in Pyridin von Baryumcarbonat befreit. Endlich wurde die Farbbase aus dieser Lösung durch Methylalkohol gefällt. Sie ist farblos und krystallisiert in sechsseitigen Täfelchen, die bei ungefähr  $200^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich in Essigsäure in der Kälte farblos, in der Wärme mit rein blauer Farbe und färbt sehr schön blau. Gegen Säuren ist sie sehr unbeständig und liefert beim Erwärmen damit grün fluorescirende Substanzen, die wahrscheinlich der Acridinreihe angehören. Analysirt wurde die Farbbase nicht.

#### Anhydro-Acetyl-*o*-amino-malachitgrün.

O. Fischer und Schmidt<sup>1)</sup> oxydirten das acetylrte *o* Amino-leukomalachitgrün in verdünnter Schwefelsäure mit einem kleinen Ueberschuss von Bleisuperoxyd auf dem Wasserbade. Nach ihrer Angabe wird hierbei die Acetylgruppe vollständig eliminiert, während die Leukobase in das Carbinol umgewandelt wird, das sich mit prächtig blaigrüner Farbe in Säuren löst.

Wir oxydirten die Acetylleukobase mit verdünnter Schwefelsäure und mit aus Permanganat gefälltem Braunstein bei Eiskälte und krystallisirten das erhaltene Product aus Benzol um. Die Eigenschaften stimmten mit der Beschreibung von O. Fischer und Schmidt vollständig überein, Schmp.  $190-191^{\circ}$ . Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab indessen einen höheren Kohlenstoffgehalt und führte zu der Formel  $C_{25}H_{27}ON_3$ . Zum Vergleich sind die von Fischer und Schmidt gefundenen Analysenzahlen (im Mittel) beigefügt.

0.2361 g Sbst.: 0.6757 g  $CO_2$ , 0.1538 g  $H_2O$ . — 0.2559 g Sbst.: 0.7291 g  $CO_2$ , 0.1651 g  $H_2O$ . — 0.1300 g Sbst.: 0.3710 g  $CO_2$ , 0.0845 g  $H_2O$ .

$C_{25}H_{27}ON_3$ . Ber. C 77.92, H 7.01.

Gef. » 78.05, 77.70, 77.83, » 7.24, 7.17, 7.22.

Gef. (O. F. u. S.) » 76.38, » 7.17.

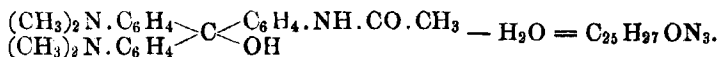
Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode: Die Constante für das verwendete Benzol wurde durch Versuche mit Naphtalin zu 52.7 bestimmt. 18.57 g Benzol.

0.3490 g Sbst.: p 1.879, c 0.262<sup>0</sup>. — 0.9672 g Sbst.: p 5.208, c 0.712<sup>0</sup>.  
— 1.3560 g Sbst.: p 7.302, c 0.966<sup>0</sup>.

$C_{25}H_{27}ON_3$ . Ber. M 335. Gef. M 377.9, 385.5, 398.4.

<sup>1)</sup> l. c., S. 1392.

Das Ergebniss der Analyse führt also zu dem Resultat, dass die Substanz das Anhydrid der acetylrten Carbinolbase ist.



Der Beweis der Richtigkeit dieser Formel wurde durch die Reduction der Farbbase mit Essigsäure und Zinkstaub geliefert, indem dieselbe zu der acetylrten Leukobase führte, welche den Schmp. 185—186° zeigte — Fischer und Schmidt 186° —, während die nicht acetylrte Leukobase nach Fischer und Schmidt bei 134—135°, nach unseren Beobachtungen bei 131—133° schmilzt. Bei der Darstellung des Anhydrids muss man die Anwendung von Alkohol vermeiden, da man beim Umkrystallisiren daraus ein Gemenge des eben beschriebenen Anhydrids mit einer Alkoholverbindung erhält. Letztere schmilzt bei ungefähr 158° unter Dampfentwicklung, wird dann wieder fest und schmilzt bei ungefähr 190° von neuem.

#### Urethan des *o*-Amino-leukomalachitgrüns.

Dargestellt wurde die Substanz wie früher bei dem Methylderivat angegeben. Aus Methylalkohol umkrystallisirt, wurde sie in dicken, schiefwinkligen Tafeln erhalten, die bei 131—132° schmelzen. Die Verbindung ist dimorph. Beim Umkrystallisiren einer durch Reduction der Anhydrofarbbase erhaltenen Probe wurden Nadeln erhalten, die bei 149° schmolzen.

Trägt man einen Krystall der letzteren Modification in eine Lösung der niedriger schmelzenden ein, so krystallisirt die höher schmelzende aus. Die umgekehrte Umwandlung gelang auf diesem Wege nicht. Beide Modificationen verhalten sich in chemischer Beziehung gleich, sie lösen sich nicht in Natronlauge und färben sich in essigsaurer Lösung auf Zusatz von Bleisuperoxyd gleich schnell grün.

Zur Analyse wurde die niedrig schmelzende Modification nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom bei 100° (wobei kein Gewichtsverlust eintrat) verwendet.

0.2451 g Sbst.: 0.6690 g CO<sub>2</sub>, 0.1658 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 74.82, H 7.43.

Gef. » 74.44, » 7.52.

#### Urethan des *o*-Amino-malachitgrüns.

Die Oxydation des Leukoderivates geschah wie oben beschrieben. Das Product wurde aus Alkohol umkrystallisirt und lieferte so farblose Nadeln vom Schmp. 161—162° (unter Gasentwicklung). Diese Verbindung ist der Analyse und dem Verhalten nach der Aethyläther des Carbinols, da sie sich in der Kälte farblos in Säuren löst, wäh-

rend das gleich zu beschreibende Anhydrid sich damit sofort grün färbt. Die Bildung eines solchen Aethyläthers entspricht den Beobachtungen von O. Fischer<sup>1)</sup> beim Malachitgrün.

Beim Trocknen der Substanz im Wasserstoffstrom bei 100° trat kein Gewichtsverlust ein.

Analyse der Alkoholverbindung:

0.2499 g Sbst.: 0.6635 g CO<sub>2</sub>, 0.1732 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 72.89, H 7.59.

Gef. » 72.41, » 7.70.

Die ursprüngliche Substanz ist offenbar das Anhydrid des Urethans, da sich dasselbe aus der Alkoholverbindung durch Aufkochen in essigsaurer Lösung und Fällen mit Soda gewinnen lässt. Beim UmkrySTALLISIREN aus Aether erhält man es in schiefwinkligen, kleinen Tafeln, welche bei 172—174° unter Bräunung, aber ohne Gasentwicklung schmelzen und sich auch in kalter Essigsäure sofort mit grüner Farbe lösen. Die im Wasserstoffstrom bei 100° getrocknete Substanz (kein Gewichtsverlust) gab bei der Analyse folgende Zahlen.

Analyse des Anhydrids:

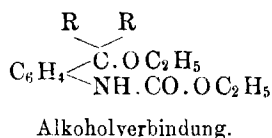
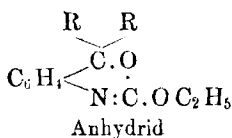
0.2327 g Sbst.: 0.6355 g CO<sub>2</sub>, 0.1498 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 75.18, H 6.99.

Gef. » 74.48, » 7.15.

Bei der Reduction liefert das Anhydrid das Urethan des *o*-Amino-leukomalachitgrüns.

Die Formeln des Anhydrids und der Alkoholverbindung sind daher folgende:



#### *o*-Amino-malachitgrün.

Die Darstellung erfolgte in derselben Weise wie oben bei der Methylverbindung beschrieben. Aus Alkohol krystallisirt, wird die Farbbase in farblosen Blättchen erhalten, die bei ungefähr 160° unter Zersetzung schmelzen. Beim Erwärmen auf 100° im Wasserstoffstrom trat keine Gewichtsabnahme ein.

0.1744 g Sbst.: 0.4851 g CO<sub>2</sub>, 0.1206 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 76.46, H 7.48.

Gef. » 75.86, » 7.68.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 206, 132 [1881]; diese Berichte 33, 3356 [1900].

Die Substanz löst sich in kalter Essigsäure farblos, in der Wärme mit rein blauer Farbe und färbt rein blau, wie die oben beschriebene Methylverbindung. Ebenso verschwindet diese Färbung beim Kochen mit Säuren sehr schnell unter Bildung einer grün fluorescirenden Substanz. Die Reduction ergab die *o*-Aminoleukobase vom Schmp. 131—133°.

Das *o*-Aminomalachitgrün von O. Fischer und Schmidt ist daher aus der Literatur zu streichen und zu ersetzen durch »Anhydro-Acetyl-*o*-amino-malachitgrün«.

Von anderen Aminoderivaten des Triphenylcarbinols haben wir nach der Grignard'schen Methode noch das *o*-Aminotriphenylcarbinol aus Anthranilsäureester, das Di-*o*-aminotriphenylcarbinol aus Di-*o*-aminobenzophenon und das Di-*p*-aminotriphenylcarbinol aus Di-*p*-aminobenzophenon dargestellt. Wir gedenken, diese Verbindungen später zu beschreiben.

### Capitel III.

#### *Phenyl-dianisyl-carbinol, Diphenyl-anisyl-carbinol und Derivate.*

(Bearbeitet von R. Hallensleben.)

#### Phenyl-di-*p*-anisyl-carbinol.

Diese Verbindung wird am einfachsten aus dem Phenyldianisylmethan<sup>1)</sup> dargestellt. Zur Oxydation des Letzteren verwendet man zweckmässig noch feuchtes, nach Böttger<sup>2)</sup> dargestelltes Bleisuperoxyd, dessen Gehalt durch Trocknen einer Probe ermittelt wird. Im Uebrigen wurde verfahren, wie es beim Trianisylcarbinol<sup>3)</sup> beschrieben worden ist.

Die erhaltene Substanz bildet einen Syrup, der nur durch Impfen mit der durch das Phenyldianisylchlormethan gereinigten Verbindung zum Krystallisiren gebracht werden kann. Zur Umwandlung in das Phenyldianisylchlor-methan empfiehlt sich folgende Methode. Die Lösung des Syrups in absolutem Aether wird mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Die Flüssigkeit färbt sich roth, und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung des Chlorids in feinen, weissen Nadelchen. Zur Analyse wurde die abgesaugte und über Natronkalk getrocknete Substanz aus Aether umkrystallisirt.

0.1772 g Sbst.: 0.4880 g CO<sub>2</sub>, 0.0924 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. C 75.04, H 5.61.

Gef. » 75.10, » 5.79.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1200 [1902].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 76, 235 [1859].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 1198 [1902].

Das Phenyldianisylchloromethan schmilzt bei 114—115<sup>0</sup> unter Gasentwicklung, an der Luft färbt es sich röthlich und giebt mit negativen Metallchloriden zum Theil gut krystallisirte Doppelsalze, die man aus Nitrobenzol und Aether umkrystallisiren kann.

Die Ueberführung des Chlorids in das Carbinol erfolgte durch Kochen desselben mit Kaliumacetat in Eisessiglösung. Das Carbinol wurde auf diese Weise als Oel erhalten, welches durch Verdunsten einer Ligroin-Aether-Lösung zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Zur Darstellung grösserer Mengen wird das Oel in Eisessig gelöst und mit Wasser unter Impfen ausgespritzt. Aus Aether-Ligroin erhält man die Substanz in kurzen Prismen mit pyramidalen Endflächen. Schmp. 76—77<sup>o</sup>. In Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, ist das Carbinol leicht löslich; in Eisessig löst es sich mit Orangefarbe, Zusatz von Mineralsäuren giebt dunkelrothe Färbung.

0.2080 g Sbst.: 0.6006 g CO<sub>2</sub>, 0.1200 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 78.75, H 6.25.

Gef. » 78.75, » 6.41.

Durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub wird Phenyldianisylmethan regenerirt. Folgende Derivate des Carbinols wurden noch dargestellt.

#### Phenyl-di-*p*-anisyl-methan-azobenzol.

Lässt man nach der für Triphenylcarbinol<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift Phenylhydrazin auf das Phenyldianisylcarbinol einwirken, so erhält man beim Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether prachtvolle, goldglänzende Krystalle vom Schmp. 112<sup>o</sup> (unter stürmischer Gasentwicklung). Die gleiche Verbindung erhält man nach Gomberg's<sup>2)</sup> Verfahren aus dem Chlorid.

0.1522 g Sbst.: 0.4430 g CO<sub>2</sub>, 0.0842 g H<sub>2</sub>O. — 0.1512 g Sbst.: 10.0 ccm N (15<sup>o</sup>, 708 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 79.41, H 5.88, N 6.86.

Gef. » 79.38, » 6.14, » 7.20.

#### Phenyl-di-*p*-anisyl-methansulfonsaures Natrium.

Darstellung aus dem Carbinol mit Bisulfit wie beim Trianisylcarbinol beschrieben<sup>3)</sup>. Nach 2-tägigem Stehen wurde Wasser zugegeben, abfiltrirt und das Filtrat mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Nach einiger Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit glänzenden Blättchen. Die Reinigung erfolgte wie l. c. angegeben. Die lufttrockne Sub-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3017 [1902].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2044 [1897].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 3028 [1902].

stanz enthielt ein Molekül Krystallwasser. Gegen Säuren verhält sie sich wie die Trianisylverbindung.

0.2462 g Sbst.: 0.5360 g CO<sub>2</sub>, 0.1146 g H<sub>2</sub>O. — 0.4178 g Sbst.: 0.2274 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2674 g Sbst.: 0.0442 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>SO<sub>5</sub>Na + H<sub>2</sub>O. Ber. C 59.43, H 4.93, S 7.54, Na 5.42.

Gef. » 59.37, » 5.17, » 7.47, » 5.35.

Das Phenyldianisylchloromethan giebt mit benzolsulfinsaurem Natrium ein Sulfon. Da dieses in der Triphenylmethanreihe noch nicht bekannt ist, wurde zunächst Letzteres dargestellt.

#### Triphenylmethyl-phenyl-sulfon.

Benzolsulfinsaures Natrium wurde mit einer ätherischen Lösung von Triphenylmethylchloromethan übergossen, der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Benzol extrahirt. Aus der concentrirten Benzollösung scheidet sich die Substanz beim Ausfällen mit Aether in grossen, silberglänzenden Blättern vom Schmp. 175—176° ab.

0.1768 g Sbst.: 0.5046 g CO<sub>2</sub>, 0.0834 g H<sub>2</sub>O. — 0.4400 g Sbst.: 0.2692 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 78.12, H 5.21, S 8.33.

Gef. » 78.15, » 5.24, » 8.40.

#### Phenyldi-*p*-anisylmethyl-phenyl-sulfon.

Wie die vorige Verbindung dargestellt, erhält man die Substanz in farblosen, scharfkantigen Prismen vom Schmp. 160—161°.

0.1630 g Sbst.: 0.4358 g CO<sub>2</sub>, 0.0812 g H<sub>2</sub>O. — 0.1646 g Sbst.: 0.4402 g CO<sub>2</sub>, 0.0814 g H<sub>2</sub>O. — 0.3622 g Sbst.: 0.1966 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 72.97, H 5.40, S 7.21.

Gef. » 72.91, 72.94, » 5.53, 5.49, » 7.45.

Da diese Sulfone ausserordentlich gut krystallisiren, eignen sie sich wahrscheinlich zur Identificirung von schwer krystallisirenden Carbinolen.

#### Diphenyl-*p*-anisyl-carbinol.

Diese Verbindung ist von Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> nach Grignard's Methode dargestellt worden. Bei der Wiederholung des Versuches wurde der Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren höher, nämlich bei 84°, gefunden, in Uebereinstimmung mit dem Befunde Biatrzycki's, welcher schon die Güte gehabt hat, dies festzustellen<sup>2)</sup>.

#### Diphenyl-*p*-anisyl-chlor-methan.

Durch Behandlung des rohen Carbinols nach der bei der Phenyldianisylverbindung angegebenen Vorschrift wird diese Substanz in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3027 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 2335 [1903].



krystallinischen Krusten erhalten, beim Umkrystallisiren aus Aether in vollkommen farblosen, glänzenden Prismen, die bei 124° ohne Gasentwicklung schmelzen.

0.1818 g Sbst.: 0.5976 g CO<sub>2</sub>, 0.0920 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>OCl. Ber. C 78.72, H 5.51.

Gef. » 78.65, » 5.62.

Aus dem eben beschriebenen Chlorid erhält man das Carbinol durch Behandlung mit Kaliumacetat in vollkommen reinem Zustand.

### Reduction des Diphenyl-*p*-anisyl-carbinols:

#### Diphenyl-*p*-anisyl-methan.

Behandelt man eine Eisessiglösung des Carbinols bei Siedehitze so lange mit Zinkstaub, bis vollkommene Entfärbung eingetreten ist, so erhält man das Diphenylanisylmethan als schwierig krystallisirendes Oel, das in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich ist. Als zweckmässiges Krystallisationsmittel erwies sich eine Mischung von Chloroform und Methylalkohol. Farblose, prismatische Nadeln, Schmp. 64—65°. Bistrzycki und Herbst<sup>1)</sup>, welche diese Verbindung durch Methylierung von *p*-Oxytriphenylmethan erhielten, geben den Schmp. 61° an.

0.1660 g Sbst.: 0.5308 g CO<sub>2</sub>, 0.0970 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 87.59, H 6.56.

Gef. » 87.21, » 6.49.

#### Diphenyl-*p*-anisyl-methan-azobenzol.

Darstellung aus Diphenylanisylcarbinol wie bei der Verbindung aus Phenylidianisylcarbinol. Hellgelbe, glänzende Nadelchen aus Alkohol-Aether, Schmp. 115°, unter stürmischer Gasentwicklung. Auch diese Verbindung wurde aus Diphenylanisylchlormethan nach Gomberg's Methode (l. c.) dargestellt.

0.1526 g Sbst.: 0.4624 g CO<sub>2</sub>, 0.0832 g H<sub>2</sub>O. — 0.1456 g Sbst.: 10.4 ccm N (13°, 703 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 82.54, H 5.82, N 7.93.

Gef. » 82.64, » 6.05, » 7.80.

#### Diphenyl-*p*-anisyl-methansulfonsaures Natrium

wurde wie die entsprechende Phenylidianisylverbindung dargestellt. Das Natriumsalz krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure in langgestreckten Blättchen; es löst sich leicht in Alkohol oder heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Am Lichte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3137 [1902].

färbt es sich roth, beim Aufkochen mit verdünnten Säuren wird das Carbinol regenerirt.

0.1760 g Sbst.: 0.3326 g CO<sub>2</sub>, 0.0946 g H<sub>2</sub>O. — 0.3040 g Sbst.: 0.1520 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2556 g Sbst.: 0.0386 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>SO<sub>4</sub>Na + 5 H<sub>2</sub>O. Ber. C 57.50, H 5.79, S 6.86, Na 4.93.  
Gef. » 57.57, » 5.97, » 6.86, » 4.89.

#### Diphenyl-*p*-anisylmethyl-phenyl-sulfon

bildet, auf gleichem Wege wie die Triphenylverbindung erhalten, zu Drusen vereinigte Nadelchen vom Schmp. 165—166°.

0.1684 g Sbst.: 0.4640 g CO<sub>2</sub>, 0.0816 g H<sub>2</sub>O. — 0.4572 g Sbst.: 0.2604 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. C 75.36, H 5.31, S 7.73.  
Gef. » 75.15, » 5.38, » 7.82.

### Capitel IV.

#### *Benzaurin und Diphenylchinomethan.*

Bearbeitet von R. Hallensleben.

Entmethylierung des Phenyl-dianisylcarbinols: Benzaurin.

10 g Carbinol wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und verdünnte Schwefelsäure bis zur beginnenden Trübung zugegeben. Man kochte nun so lange, bis eine Probe sich vollständig in Alkali löst, was nach 12 Stunden der Fall war. Lässt man nun die Flüssigkeit in einer Schale an der Luft stehen, so krystallisiren rothe, grünglänzende Prismen aus, die aus einem Sulfat des Benzaurins bestehen. Das aus diesem Salz abgeschiedene Benzaurin zeigte alle von Döbner<sup>1)</sup> beschriebenen Eigenschaften.

Hinzuzufügen ist, dass eine heiss gesättigte Lösung des Benzaurins in Sodalösung beim Erkalten prachtvoll rothviolette, flimmernde Blättchen abscheidet. Um festzustellen, dass beide Methylgruppen aus dem Carbinol abgespalten waren, wurde das Benzaurin mit Eisessig und Zinkstaub reducirt.

Das erhaltene Di-*p*-oxytriphenylmethan schmolz bei 161°, wie Döbner angiebt.

#### Entmethylierung des Diphenylanisylcarbinols: *p*-Oxytriphenylcarbinol.

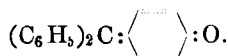
Die Verseifung des Diphenylanisylcarbinols geschah, wie eben beschrieben, mit Eisessig und verdünnter Schwefelsäure. Aus Aether-Benzol wurde die Benzolverbindung des *p*-Oxytriphenylcarbinols in

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 217, 227 [1883].

krystallinischen Krusten erhalten, die, aus Benzol umkrystallisirt, farblose Prismen lieferten, welche an der Luft bald verwitterten. Die Verbindung enthält ein Molekül Krystallbenzol, das im Vacuum über Paraffin entweicht ( $C_6H_6$ . Gef. 22.23; ber. 22.03). Die Formel ist also  $C_{19}H_{16}O_2 + C_6H_6$ . Die benzolfreie Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus Eisessig und Wasser in 6-seitigen Täfelchen erhalten vom Schmp. 143—144° (Bistrzycki 138—139°).

#### Diphenylchinomethan.

Das von uns erhaltene *p*-Oxytriphenylcarbinol sollte identisch sein mit dem von Bistrzycki und Herbst<sup>1)</sup> aus Oxytriphenylessigsäure erhaltenen Körper. Um dies zu controlliren erhitzen wir unser Carbinol und beobachteten, dass, wie diese Autoren angeben, bei 90° ein halbes Molekül Wasser entweicht. Als die Substanz aber über den Schmelzpunkt bis 150° erbitzt wurde, trat von neuem Dampfentwicklung ein. Dabei resultirte eine dunkelorange gefärbte, glasige Masse, welche, in Benzol gelöst, auf Aetherzusatz bald Prismen oder Nadeln absetzte, die zur Reinigung aus Aether-Benzol umkrystallisirt wurden. Diese Verbindung ist das von Bistrzycki und Herbst<sup>2)</sup> beschriebene Diphenylchinomethan.



Orange gefärbte Nadeln oder Prismen mit violetter Oberflächenfarbe, Schmp. 168° (Bistrzycki und Herbst 167—168°).

0.1488 g Sbst.: 0.4812 g  $CO_2$ . 0.0738 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{14}O$ . Ber. C 88.37, H 5.42.

Gef. » 88.20, » 5.51.

Da Bistrzycki und Herbst auf keine Weise im Stande waren, diese Verbindung direct aus ihrem Oxytriphenylcarbinol<sup>3)</sup> darzustellen, so lag die Vermuthung nahe, dass unser Carbinol von dem ihrigen verschieden sei. Wir stellten uns daher zum Vergleich das Carbinol aus Oxytriphenylessigsäure nach ihrer Methode dar, erhielten aber genau dasselbe Resultat. Das Misslingen der Versuche von Bistrzycki und Herbst rührt also nur davon her, dass sie nicht hoch genug erbitzt haben.

#### Verbindung von Diphenylchinomethan mit *p*-Oxytriphenylcarbinol.

Bistrzycki und Herbst haben das Zwischenproduct, welches man beim Erhitzen des *p*-Oxytriphenylcarbinols erhält, als einen Carbinoläther aufgefasst und unter dem Namen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3073 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 2335 [1903]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 2333 [1903].

*p*<sub>2</sub>-Dioxyhexaphenyl-dimethyläther

beschrieben. Diese Verbindung ist aber nur ein lockeres Additionsproduct des Chinons zu dem Carbinol, entsprechend den Chinonverbindungen der Phenole, da sie schon beim Umkrystallisiren aus Aether in die beiden Componenten zerfällt. Ebenso erhält man diese Doppelverbindung, wenn man die Benzollösungen der beiden Componenten vermischt und Ligroin zusetzt. Die Acetylverbindung dieser Doppelverbindung, welche B. und H. unter dem Namen *p*<sub>2</sub>-Diacetoxyhexaphenyl-dimethyläther beschreiben, ist wohl mit der Acetylverbindung des Carbinols identisch, da sie nach diesen Autoren denselben Schmelzpunkt besitzt, wenn auch die Analysen nicht stimmen. Jedenfalls erscheint eine Revision des auf die Abkömmlinge des Zwischenproductes bezüglichen Theiles der Arbeit wünschenswerth.

Aus dem Obigen geht herv. r, dass wir gleichzeitig mit den HHrn. Bistrzycki und Herbst auf verschiedenen Wegen das Diphenylchinomethan entdeckt haben. Letzteren kommt aber die Priorität der Veröffentlichung zu.

Zur Charakterisirung des Diphenylchinomethans haben wir noch folgende Versuche angestellt.

*p*-Oxytriphenylmethansulfonsaures Natrium.

Dieses Salz erhält man sowohl aus dem Diphenylchinomethan, als auch aus dem *p*-Oxytriphenylcarbinol, wenn man die alkoholischen Lösungen dieser Substanzen mit Bisulfit behandelt und im Uebrigen verfährt, wie beim Phenylidanisylcarbinol beschrieben worden ist. Silberglänzende Blättchen. Bei der Analyse wurden Zahlen gefunden, die auf einen Gehalt von 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Mol. Krystallwasser schliessen lassen.

0.1698 g Sbst.: 0.3322 g CO<sub>2</sub>, 0.0830 g H<sub>2</sub>O. — 0.3088 g Sbst.: 0.1742 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3378 g Sbst.: 0.0560 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>SO<sub>4</sub>Na + 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. Ber. C 53.64, H 5.17, S 7.53, Na 5.41.

Gef. » 53.36, » 5.43, » 7.74, » 5.37.

## Einwirkung von Hydroxylamin auf Diphenylchinomethan.

Das Chinon und das Carbinol gaben mit einer Eisessiglösung von Hydroxylamin Krystalle, aus denen durch verdünnte, alkoholische Schwefelsäure wieder Hydroxylamin abgespalten werden konnte. Die Analyse führte aber nicht zu befriedigenden Resultaten.

## Diphenylchinomethan und Magnesiummethyljodid.

Trägt man gepulvertes Diphenylchinomethan in die ätherische Magnesiummethyljodidlösung ein, so erhält man eine Substanz, die beim Umkrystallisiren aus Essigsäure lange Nüdelchen vom Schmp.

119—120° liefert. Die Verbindung ist in Natronlauge löslich und besitzt die Zusammensetzung  $C_{20}H_{18}O$ , und ist offenbar ein *p*-Oxy-triphenyläthan von der Formel



welches insofern von Interesse ist, als das vicinale Triphenyläthan noch nicht bekannt ist.

0.1456 g Sbst.: 0.4662 g  $CO_2$ , 0.0906 g  $H_2O$ . — 0.1568 g Sbst.: 0.5026 g  $CO_2$ , 0.0966 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{18}O$ . Ber. C 87.59, H 6.57.  
Gef. » 87.33, 87.42, » 6.91, 6.84.

## Capitel V.

### Anhydro-*p*-aminotriphenylcarbinol.

Nachdem Hr. Hallensleben gefunden hatte, dass das *p*-Oxy-triphenylcarbinol beim Erhitzen unter Wasserabspaltung das entsprechende Chinon liefert, lag es nahe zu versuchen, ob das *p*-Aminotriphenylcarbinol in analoger Weise das entsprechende Chinonimid geben würde. Als wir zu diesem Zwecke das *p*-Aminotriphenylcarbinol nach der von Baeyer und Löhr<sup>1)</sup> angegebenen Methode darstellten, fiel es uns auf, dass wir die Substanz nicht zum Krystallisiren bringen konnten, obgleich diese Autoren angeben, dass das Carbinol in farblosen, warzenförmigen Krystallen erhalten werden kann. Da wir vermuteten, dass dieser Umstand von einer Verunreinigung herrührte, suchten wir das Carbinol nach der Grignard'schen Methode darzustellen, welche im allgemeinen sehr reine Producte liefert.

Nach vergeblichen Versuchen, das Carbinol in der gewohnten Weise aus dem *p*-Aminobenzoësäuremethylester und der Magnesiumverbindung des Brombenzols darzustellen, liessen wir Letzteres mit gutem Erfolge auf das *p*-Aminobenzophenon einwirken. Wegen der Schwerlöslichkeit des *p*-Aminobenzophenons in Aether wurde die einen Ueberschuss der Magnesium-Brombenzolverbindung enthaltende ätherische Lösung in einem Extractionsapparat erhitzt, in dessen Hülse sich das Aminobenzophenon befand. Nach Beendigung der Reaction wurde Wasser und soviel Essigsäure zugegeben, bis alle Magnesia sich gelöst hatte. Nach Zusatz von Ammoniak wurde darauf die ätherische Lösung mit Wasserdampf behandelt, der rothe, harzige Rückstand in der Wärme in Alkohol gelöst und mit Pikrinsäure versetzt. Die Pikrinsäureverbindung, welche sich hierbei als rothes, aus rhomboëderähnlichen Prismen bestehendes Pulver ausschied, wurde

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1621 [1890].

mit Benzol und immer neuen Mengen Ammoniak geschüttelt, bis sich alles gelöst hatte und Letzteres sich nicht mehr gelb färbte. Aus der Benzollösung schieden sich nach der Concentration farblose Blättchen oder Prismen ab, die zur Reinigung im Soxhlet-Apparat aus Benzol umkrystallisirt wurden. Je nach den Umständen erhält man die Substanz bald im freien Zustande und bald als Benzolverbindung. Die Substanz schmilzt gegen 500° unter Schwärzung und ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin schwer löslich. Die Analyse der im Wasserstoffstrom bei 160° getrockneten Substanz zeigte, dass hier ein Anhydrid des *p*-Aminotriphenylcarbinols vorliegt.

0.2241 g Sbst.: 0.7225 g CO<sub>2</sub>, 0.1199 g H<sub>2</sub>O. — 0.2427 g Sbst.: 11.9 ccm N (16°, 720 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 88.72, H 5.84, N 5.45.

Gef. » 87.93, » 5.94, » 5.43.

Verdünnte Mineralsäuren entziehen der Benzollösung dieses Anhydrids die Substanz augenblicklich. Aus der orangefarbigen Lösung des Sulfats krystallisirt nach kurzer Zeit das von Baeyer und Löhr beschriebene Salz des *p*-Aminotriphenylcarbinols aus. Dementsprechend wird aus der Lösung des Anhydrids in Säuren nicht die ursprüngliche Substanz, sondern das Carbinol ausgefällt, welches sich durch seine Löslichkeit in Aether von jenem unterscheidet. Die Umwandlung findet augenblicklich statt. Baeyer und Löhr haben nur Salze des Carbinols aufgefunden, welche noch Wasser enthalten. Es muss daher das Anhydrid mit einer trocknen Säure ein anderes Salz liefern. Dies ist nun auch thatsächlich der Fall. Bringt man eine ätherische Lösung von wasserfreier Oxalsäure mit der Benzollösung des Anhydrids zusammen, so bildet sich ein blutrother Niederschlag, der sich an der Luft, offenbar durch Wasseranziehung, in das orangegelbe Salz von Baeyer und Löhr verwandelt. Auch mit trockenem Chlorwasserstoff färbt sich die Benzollösung blutroth.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktmethode in Benzollösung führte wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz zu keinem entscheidenden Resultat, da Werthe gefunden wurden, welche zwischen dem einfachen und dem doppelten Molekulargewicht lagen, sich aber Letzterem näherten; die Bestimmung soll daher gleich nach Wiederaufnahme der Arbeiten in einem geeigneten Lösungsmittel vorgenommen werden. Ist die Substanz in Lösung monomolekular, so könnte sie nur das Chinouimid oder ein inneres Imid nach Art der von E. und O. Fischer in den Rosanilinsalzen angenommenen Gruppe sein. Ist dagegen das Molekulargewicht das doppelte, was wegen des physikalischen Verhaltens der Substanz wahrscheinlich ist, so läge hier ein Polymerisationsproduct einer dieser beiden Formen vor. Jedenfalls ist wohl anzunehmen, dass die blutrothen Salze, welche

trockne Säuren erzeugen, dem Fuchsin analog constituirt sind, und es wird deshalb von besonderem Interesse sein, zu untersuchen, ob diese Salze mit trockenem Ammoniak das von uns dargestellte Anhydrid oder vielleicht die monomolekulare Form desselben liefern. Man sieht, dass hier die Aussicht eröffnet ist, das so viel erörterte Problem der Constitution der Rosanilinsalze auf experimentellem Wege zu lösen, und wir haben daher auch sogleich die entsprechenden Versuche bei dem Fuchsin begonnen. Trocknes, salzsaures *p*-Rosanilin wurde mit Pyridin übergossen und trocknes Ammoniak eingeleitet. Die Flüssigkeit entfärbte sich unter Abscheidung von farblosen Krystallen, die wohl Salmiak sind, und verhält sich ganz so wie die Homolka'sche Farbbase. Bei der Wiederaufnahme der Arbeiten nach den Ferien sollen diese Versuche sofort zu Ende geführt werden, und wir veröffentlichen diese unvollkommenen, vorläufigen Beobachtungen nur, um einige Zeit ungestört den Gegenstand bearbeiten zu können.

Schliesslich bemerken wir, dass unser Anhydrid in einer einfachen Beziehung zu den Anhydriden des *p*-Aminobenzylalkohols steht, welche in Beilstein's Handbuch (Ergänzungsbd. II, 646) unter dem Namen Anhydro-*p*-aminobenzylalkohol beschrieben sind, da das *p*-Aminotriphenylcarbinol nichts Anderes als Diphenyl-*p*-aminobenzylalkohol ist. Diese durch Einwirkung von Säuren auf *p*-Aminobenzylalkohol erhaltenen Substanzen deuten je nach der Darstellung auf einen verschiedenen Grad der Polymerisation hin; es ist daher auch nicht ausgeschlossen, dass es gelingen kann, einen monomolekularen Repräsentanten dieser Gruppe zu erhalten.

---

477. Hans Rupe und Walther Lotz: Ueber einige Condensationen mit Citronellal.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. Juli 1903.)

Zur Fortsetzung der Untersuchungen über den Einfluss der Doppelbindung auf das Drehungsvermögen optisch activer Substanzen war es nöthig, auch solche ungesättigte Verbindungen zu berücksichtigen, welche den asymmetrischen Complex in derselben Kette haben, in der sich auch die Doppelbindungen befinden, während bei den von uns bisher bearbeiteten Menthylestern der ungesättigte Rest, selbst optisch inactiv, erst mit dem optisch activen Menthol vereinigt werden musste. Wir beabsichtigen aus diesem Grunde, eine Reihe von Condensationsproducten des einzigen, leicht zugänglichen, optisch activen Aldehydes,