

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

[IV. <sup>1)</sup> Mitth. aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. zu München.  
(Eingegangen am 8. Februar 1904.)

Die allgemein gebräuchliche Annahme, dass die Farbsalze der Rosanilingruppe und der einfach alkylirten Derivate salzsaure Salze von Chinonimiden sind, lässt es nothwendig erscheinen, dass bei Abspaltung von Salzsäure unter Auschluss von Wasser entweder die Chinonimide selbst oder Umlagerungsproducte derselben entstehen. Für diese einfache Consequenz der Theorie fehlte bis jetzt jede experimentelle Grundlage, da ausser der Homolka'schen Farbbase, über deren Natur man gänzlich im Unklaren ist, keine Substanz bekannt war, welche als sauerstofffreie Base der Farbsalze angesehen werden könnte. Am Schluss der dritten Mittheilung über Dibenzalaceton und Triphenylmethan haben wir nun ein sauerstofffreies Anhydrid des *p*-Aminotriphenylcarbinols beschrieben, von welchem wir jetzt nachgewiesen haben, dass es die verdoppelte Molekularformel besitzt. Der Gedanke lag demnach nahe, dass hier ein Polymeres des Imids des Diphenylchinomethans,  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{---} \text{NH}$ , vorliegt, und dass es durch Veränderung der Bedingungen gelingen könnte, das monomolekulare Imid darzustellen. Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, wurde das phenylirte *p*-Aminotriphenylcarbinol bereitet, da v. Bandrowski<sup>2)</sup> gezeigt hat, dass das phenylirte Chinonimid beständig ist, während das nicht phenylirte bisher nicht erhalten werden konnte. Die That-sachen bestätigten diese Erwartung vollständig. Das phenylirte *p*-Aminotriphenylcarbinol lieferte unter den Umständen, wo das nicht phenylirte die farblose dimolekulare Verbindung giebt, eine bromrothe monomolekulare Base von der Zusammensetzung der phenylirten Iminoverbindung und allen Eigenschaften, die man einem solchen Körper zuschreiben kann. Dadurch ist also für die einfach amidirte Reihe diese Forderung der Theorie erfüllt, und es bleibt nur noch übrig zu prüfen, ob dasselbe auch bei den eigentlichen Farbstoffen, wie beim Fuchsin, der Fall ist. Mit diesen Versuchen sind wir augenblicklich beschäftigt.

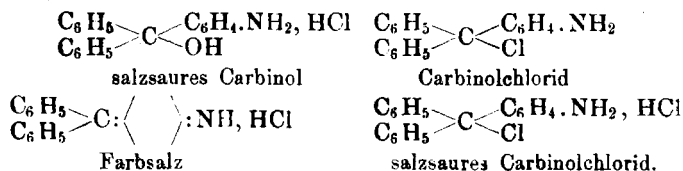
Die dimolekulare Anhydroverbindung des *p*-Aminotriphenylcarbinols haben wir zuerst durch die Einwirkung von Brombenzolmagnesium auf *p*-Aminobenzophenon erhalten, indem das Product mit Pikrinsäure behandelt und das Pikrat mit einer Base zersetzt wurde. Die weitere Untersuchung hat ergeben, dass die Bildung des Anhydrids der Be-

<sup>1)</sup> Die drei ersten Mittheilungen: Diese Berichte 35, 1189, 3013 [1902]; 36, 2774 [1903].

<sup>2)</sup> Monatsh. für Chemie 9, 133 [1888].

handlung mit Pikrinsäure zuzuschreiben ist. Diese anfangs auffallende Thatsache erklärt sich leicht durch den Umstand, dass alle wasserfreien Salze des Carbinols mit Basen das Anhydrid liefern. Die eigenthümliche Wirkung der Pikrinsäure ist daher nur dem Umstande zuzuschreiben, dass diese Säure besonders leicht wasserfreie Salze giebt. Da die Salzbildung des *p*-Aminotriphenylcarbinols bei dieser Reaction eine so wichtige Rolle spielt, so müssen wir etwas ausführlicher auf dieselbe eingehen und namentlich die Nomenclatur, welche noch nicht ausgebildet ist, festlegen.

Man ist jetzt gewohnt, den Alkohol in der Triphenylmethangruppe Carbinol und das entsprechende Chlorid Triphenylmethylchlorid zu nennen. Diese Bezeichnungsweise hat den Uebelstand, dass die Gruppierung um einen Mittelpunkt, wie es bei so complicirten Substanzen wünschenswerth ist, fortfällt, und wir ziehen es daher vor, die Derivate des Carbinols auch als solche zu bezeichnen und das Triphenylmethylchlorid daher Triphenylcarbinolchlorid zu nennen. *p*-Aminotriphenylcarbinol kann mit einem Molekül Salzsäure der Theorie nach zunächst ein Ammoniumsalz geben und zweitens ein dem Triphenylcarbinolchlorid entsprechendes wasserärmeres Salz, in welchem das Chlor sich am Methankohlenstoff befindet. Das Erstere wollen wir Ammoniumsalz des Carbinols nennen, das Zweite Carbinolchlorid. Nach der Theorie der chinoiden Gruppen lagert sich das Letztere in das salzsaure Chinonimid um, während Rosenstiehl die Ansicht vertritt, dass das unveränderte Carbinolchlorid der Farbstoff ist. Da es unmöglich war, das wasserfreie Salz in diesen beiden Formen darzustellen, und wir immer nur eine und zwar stark gefärbte Form beobachtet haben, wollen wir zunächst annehmen, dass die Theorie der chinoiden Gruppen richtig ist, und dass ein Carbinolchlorid daher nicht existirt. Die Verbindung, von der wir voraussetzen, dass sie das Salz eines Chinonimids ist, wollen wir der Kürze halber das Farbsalz nennen. Wie das Fuchsin nach Rosenstiehl noch 3 Mol. Chlorwasserstoff aufnimmt, so vermag das Farbsalz des Aminotriphenylcarbinols noch ein Mol. Salzsäure zu binden unter Bildung eines farblosen Dichlorides, welches wir Chlorhydrat des Carbinolchlorides nennen wollen. Dieses Chlorhydrat verliert zunächst ein Mol. Salzsäure und geht in das Farbsalz über; entzieht man dem Farbsalz ein Mol. Chlorwasserstoff, so bildet sich das dimolekulare Condensationsproduct der Farbbase, als welche wir das Chinonimid betrachten.



### I. Abschnitt: Derivate des *p*-Amino-triphenylcarbinols.

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass die Bildung des von uns beobachteten Anhydrides auf der Entstehung eines wasserfreien Pikrates beruht, sind wir zur Darstellung der Verbindungen dieser Reihe wieder zu dem Verfahren von Baeyer und Löhr<sup>1)</sup> zurückgekehrt, welches mit einigen Modificationen gute Resultate liefert.

#### Darstellung des *p*-Amino-triphenylcarbinols.

Das bei der Condensation von *p*-Nitrobenzaldehyd mit Benzol entstehende *p*-Nitrotriphenylmethan ist seiner uerquicklichen Eigenschaften wegen schwer zu reinigen. Wir reducirten daher das Rohproduct mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Alkohol und erhielten nach entsprechender Behandlung rohes *p*-Aminotriphenylmethan, dem eine durch Umkrystallisiren nur schwer zu entfernende Verunreinigung in beträchtlicher Menge anhaftete. Die Reinigung liess sich leicht bewerkstelligen durch Destillation der rohen Base im Vacuum; sie geht hierbei unter 12 mm Druck bei 248° als farbloser Syrup über, während das Nebenproduct, welches nicht näher untersucht wurde, als glasig erstarrende Masse zurückbleibt. Durch Behandlung des Destillates mit Benzol erhält man die Substanz in grossen, farblosen Krystallen, welche bei 83.5° schmelzen und beim Liegen an der Luft unter Verlust von Krystallbenzol verwittern.

Für die Acetylverbindung des *p*-Aminotriphenylmethans liegen in der Literatur verschiedene Schmelzpunktangaben vor; Baeyer und Löhr geben (l. c.) den Schmp. 157° an, O. Fischer und Fränkel<sup>2)</sup> für das aus Benzhydrol und Anilin<sup>3)</sup> dargestellte Präparat 168—169°, O. und G. Fischer<sup>4)</sup> endlich 176°. Wir haben neuerdings bei sorgfältig durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigter Substanz den Schmelzpunkt 166—167° beobachtet, wobei besonders darauf hingewiesen sei, dass auch das nach O. Fischer und Roser's Methode dargestellte Präparat eine Acetylverbindung von dem nämlichen Schmelzpunkt gab.

Zur Umwandlung des Acetyl-*p*-aminotriphenylmethans in das acetylierte Aminocarbinol wurden 50 g des Ersteren in 500 g Eisessig gelöst und die auf 75—80° erwärmte Lösung portionenweise mit einer Auflösung von 25 g Chromsäure in 25 ccm Wasser versetzt, wobei jedesmal gewartet wurde, bis die anfänglich auftretende rothe Farbe der Flüssigkeit in braungrün übergegangen war. Schliesslich wurde so lange auf ca. 80° erwärmt, bis die Lösung gelbgrüne Farbe ange-

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

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 241, 367 [1887].

<sup>3)</sup> O. Fischer und Roser, Ann. d. Chem. 206, 155 [1881].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 728 [1891].

nommen hatte. Das Carbinol lässt sich aus der Flüssigkeit durch allmähliches Ausspritzen leicht als Krystallpulver erhalten und wird am besten durch Krystallisation aus siedendem Xylol gereinigt.

Bei der Abspaltung der Acetylgruppe aus dem Acetyl-*p*-aminotriphenylcarbinol ist darauf zu achten, dass man die Einwirkung der Säure möglichst abkürzt. Folgende Methode erwies sich als zweckmässig: 20 g der feingeriebenen Acetylverbindung wurden mit 1 L verdünnter Schwefelsäure (1:5) unter Zusatz von 120 ccm Alkohol bis zur Auflösung gekocht, was etwa 3 Stunden beansprucht. Aus der durch Filtriren von geringen Mengen Harz befreiten, rothen Flüssigkeit wurde die Base durch Natronlauge und Aufnehmen in Aether isolirt. Schichtet man nun die Aetherlösung auf  $\frac{1}{4}$  L normaler Salzsäure, so beginnt nach kurzem Stehen das orangefarbige, salzsaure Salz des *p*-Aminotriphenylcarbinols auszukrystallisiren; es kann durch Wiederholung dieser Behandlung vollständig gereinigt werden. Das abgesaugte, mit Aether und verdünnter Salzsäure gewaschene Salz wird schliesslich im Vacuum über Natronkalk getrocknet. Aus den salzsauren Mutterlaugen können durch Isolirung der Base mit Alkali und Aether und abermalige Behandlung mit kleineren Mengen normaler Salzsäure weitere Quantitäten weniger reinen Salzes gewonnen werden.

Aus dem Salze endlich erhält man das Aminotriphenylcarbinol in bekannter Weise; es ist uns nicht gelungen, dasselbe in krystallisirter Form zu gewinnen, während Baeyer und Löhr angeben, die Base in Krystallwarzen erhalten zu haben.

### Kapitel 1. Salze des *p*-Aminotriphenylcarbinols.

Baeyer und Löhr haben in der citirten Abhandlung nur Ammoniumsalze des Aminotriphenylcarbinols beschrieben, während die Farbsalze und die Salze mit zwei Säureresten bisher unbekannt geblieben sind. Diese Lücke soll durch das Folgende ausgefüllt werden.

#### Salzsaures *p*-Aminotriphenylcarbinol.

Das wie oben beschrieben dargestellte Salz bildet im reinen Zustande hellorangefarbige Blätter, weniger reine Präparate sind roth-orange gefärbt. Baeyer und Löhr (l. c.) geben auf Grund einer Chlorbestimmung an, dass das Salz Krystallwasser enthalte; die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung zeigte jedoch, dass diese Angabe irrthümlich ist.

0.2408 g Sbst.: 0.6456 g CO<sub>2</sub>, 0.1283 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>ON.HCl. Ber. C 73.19, H 5.78.

Gef. » 73.12, » 5.92.

Die Verbindung mit einem Mol. Krystallwasser würde erfordern: C 69.20, H 6.07.

Bei dem Versuch, das salzsaure Salz durch Erhitzen im Wasserstoffstrom in das Farbsalz überzuführen, begann bei 130° unter Dunklerwerden der Krystalle langsam Wasser wegzugehen; bei 150° schmolzen dieselben zu einem rothen Syrup zusammen, der wohl grösstentheils aus dem Farbsalz bestehen dürfte. Gleichzeitig tritt aber, entsprechend den Angaben von Baeyer und Löhr, tiefergreifende Zersetzung ein, da das Product sich nicht mehr vollständig in heisser, verdünnter Salzsäure auflöst.

#### Salzsaures *p*-Amino-triphenylcarbinol-chlorid.

Zur Darstellung dieses Salzes wurden 2 g salzsaures *p*-Aminocarbinol mit 50 g wasserfreiem Aether übergossen und mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Das Salz löst sich allmählich mit hellgelbrother Farbe auf, und nach einiger Zeit beginnen weisse Nadeln auszukrystallisiren, die schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Die durch Absaugen unter Abschluss der Feuchtigkeit und Waschen mit Aether von überschüssiger Salzsäure befreite Substanz stellt im reinen Zustand weisse, verfilzte Nadeln dar, die sehr feuchtigkeitsempfindlich sind und sich beim Liegen an der Luft bald unter Schmierigwerden roth färben. Infolge dieser Eigenschaft gab die Analyse der im trocknen Luftstrom vom Aether befreiten Verbindung auch nur annähernd stimmende Zahlen.

0.2135 g Sbst.: 0.5301 g CO<sub>2</sub>, 0.1061 g H<sub>2</sub>O. — 0.2049 g Sbst.: 7.8 ccm N (13°, 722 mm). — 0.2171 g Sbst.: 12.35 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. — 0.3589 g Sbst.: 20.65 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. C 69.09, H 5.15, N 4.24, Cl 21.52.

Gef. » 67.72, » 5.52, » 4.28, » 20.19, 20.43.

Uebergiesst man das Chlorid mit Alkohol, so löst es sich alsbald mit rother Farbe auf, und nach einigem Stehen der Lösung krystallisiren weisse Nadeln aus, welche nicht näher untersucht wurden, die aber ihrer Bildung und ihrem Verhalten nach das salzsaure Salz des *p*-Aminotriphenylcarbinoläthyläthers sein dürften.

Beim Erhitzen des salzsauren Aminotriphenylcarbinolchlorids im trocknen Wasserstoffstrom auf 100° verliert dasselbe 1 Mol. Chlorwasserstoff, und es bleibt ein intensiv orangerotes Pulver zurück, das sich zum Unterschied von dem gewöhnlichen salzsauren Aminotriphenylcarbinol leicht mit rother Farbe in Chloroform auflöst und beim Verdunsten des Letzteren im Vacuum als rother Syrup zurückbleibt. Bei der Titration brauchten 0.2758 g Sbst.: 9.55 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge, entsprechend einem Chlorgehalt von 12.29 pCt. (Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>NCl Cl 12.10). Es liegt hier also ohne Zweifel das sauerstofffreie Farbsalz vor. Sowohl das Letztere als auch das weisse Dichlorid lassen

sich durch Behandlung mit trockenem Pyridin leicht in das polymere Anhydro-*p* aminotriphenylcarbinol überführen.

#### Pikrate des *p*-Aminotriphenylcarbinols.

Das im fünften Kapitel der vorigen Mittheilung beschriebene Pikrat ist ein Salz der Farbbase. Es bildet sich leicht aus dem Carbinol beim Behandeln mit alkoholischer Pikrinsäure in der Siedehitze oder aus dem Anhydrocarbinol, wenn man dasselbe in verdünnter benzolischer Lösung mit einer Auflösung von Pikrinsäure in Benzol versetzt. Es ist ausgezeichnet durch seine rothe Farbe, sowie durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol. Bei der Behandlung mit trockenem Pyridin oder beim Schütteln mit Ammoniak und Benzol geht es in das Anhydrocarbinol über.

0.2442 g Sbst.: 0.5505 g CO<sub>2</sub>, 0.0827 g H<sub>2</sub>O. — 0.2355 g Sbst.: 23.9 ccm N (11<sup>o</sup>, 725 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N + C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 61.73, H 3.70, N 11.52.

Gef. » 61.48, » 3.76, » 11.56.

Ein von dem eben beschriebenen verschiedenes Salz, nämlich das pikrinsäure Aminotriphenylcarbinol erhält man in orangefarbigen, in Alkohol leichtlöslichen Blättchen, wenn man die Benzollösung des Aminocarbinols allmählich zu einer Auflösung von Pikrinsäure in Benzol zusetzt. Mit Pyridin behandelt, giebt dieses Pikrat das Aminocarbinol zurück. Bei der Analyse zeigte sich, dass diese Verbindung Krystallbenzol enthielt, das selbst bei wochenlangem Verweilen im Vacuum nur unvollständig entwich.

#### Rhodanide des *p*-Aminotriphenylcarbinols.

Versetzt man die Lösung des salzsauren *p*-Aminotriphenylcarbinols mit Rhodanammonium, oder verreibt man das Anhydrocarbinol anhaltend mit wässriger Rhodanwasserstoffsäure, so erhält man ein rothes Oel, welches vielleicht aus dem wasserfreien Rhodanid besteht, das aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Ein farbloses Doppelsalz des Rhodanids mit Salzsäure, welches wahrscheinlich die Constitution des salzsauren Aminotriphenylcarbinol-rhodanids  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{SCN} \end{matrix}, \text{HCl}$  besitzt, entsteht, wenn man

folgendermaassen verfährt: 3 g salzsaures *p*-Aminotriphenylcarbinol und 3 g Rhodanammonium wurden in 40 g 90-procentigem Alkohol gelöst und die rothe, klare Lösung zu 50 g Salzsäure (1:1) zugesetzt. Eine etwa entstandene Trübung wird durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol in Lösung gebracht. Nach kurzem Stehen wird die Mischung heller, und auf Zusatz von mehr verdünnter Salzsäure be-

giunt jetzt das salzsaure *p*-Aminotriphenylcarbinolrhodanid in farblosen Nadeln auszukrystallisiren. Die mit verdünnter Salzsäure gewaschene und im Vacuum über Natronkalk getrocknete Verbindung bildet einen aus langen Nadeln bestehenden Filz; sie ist ungleich beständiger als das oben beschriebene, analog zusammengesetzte Dichlorid; bei der Behandlung mit Pyridin geht sie, wie alle wasserfreien Salze, in das Anhydro-*p*-aminocarbinol über.

0.1774 g Sbst.: 0.4408 g CO<sub>2</sub>, 0.0798 g H<sub>2</sub>O. — 0.2230 g Sbst.: 0.0905 g AgCl. — 0.2235 g Sbst.: 15.4 ccm N (5°, 716 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>ClS. Ber. C 68.09, H 4.82, N 7.94, Cl 10.07.  
Gef. » 67.77, » 5.00, » 7.95, » 10.04.

## Kapitel 2. Die Anhydroverbindung des *p*-Aminotriphenylcarbinols.

In der Einleitung ist angegeben worden, dass man diese Verbindung stets erhält, wenn man die sauerstofffreien Salze des *p*-Aminotriphenylcarbinols mit Basen behandelt. Man geht zu ihrer Darstellung am zweckmässigsten von dem Pikrat aus und behandelt dasselbe entweder, wie in der vorigen Abhandlung mitgetheilt wurde, mit Ammoniak und Benzol oder besser mit trockenem Pyridin. Als das Pikrat mit dem gleichen Gewicht Pyridin in einer Reibschale verrieben wurde, löste es sich zunächst mit heller Farbe auf, dann erstarrte die Masse zu hellgelben Krystallen von Pyridinpikrat. Auf Zusatz von Wasser löst sich das Letztere auf, und die Anhydroverbindung wird als weisses Pulver gefällt. Zur Befreiung von Pikrinsäure wäscht man dieses öfter mit Ammoniak und krystallisirt nach dem Trocknen mehrmals aus heissem Pyridin um. Man erhält die Substanz so als Krystallpyridinverbindung in farblosen, langen, flachen Nadeln, denen kleine Mengen einer in rhombischen Täfelchen krystallisirenden Verbindung beigemischt sind. Die letztere Substanz stellt vielleicht ein höheres Polymeres dar, möglicherweise beruht der Unterschied in der Krystallform auch nur auf einem verschiedenen Pyridingehalt.

Zur Analyse und Molekulargewichtsbestimmung wurde die Verbindung bei 160° im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, wobei sie einen Gewichtsverlust von 29.53 pCt. (in einem anderen Falle 29.77 pCt.) erlitt (berechnet für eine Verbindung (C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N)<sub>2</sub> + 3 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N: 31.56 pCt.).

0.2436 g Sbst.: 0.7853 g CO<sub>2</sub>, 0.1289 g H<sub>2</sub>O, 0.2243 g Sbst.: 0.7246 g CO<sub>2</sub> (nach Messinger).

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 88.72. H 5.84.  
Gef. » 87.92, 88.10, » 5.88.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktmethode in Pyridin (Constante 26.7). 13.50 g Pyridin. — 0.0920 g Sbst.:  $c$  0.035°. — 0.2185 g Sbst.:  $c$  0.088°. — 0.3793 g Sbst.:  $c$  0.123°.

(C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N)<sub>2</sub>. Ber. M 514. Gef. M 520, 491, 610.

Aus der Molekulargewichtsbestimmung geht unzweideutig hervor, dass die Verbindung das dimolekulare Polymere des einfachen Anhydroaminotriphenylcarbinols darstellt. Damit stehen auch ihre physikalischen Eigenschaften: Farblosigkeit, Schwerlöslichkeit, hoher Schmelzpunkt (gegen 300° unter Zersetzung), im Einklang. In chemischer Hinsicht dagegen verhält sich die Anhydroverbindung ganz, wie man es von einem monomolekularen Chinonimid erwarten konnte. Sie giebt bei der Behandlung mit trocknen Säuren, wie schon in der vorhergehenden Mittheilung erwähnt wurde, momentan die rothen, sauerstofffreien Farbsalze. Versetzt man beispielsweise eine stark verdünnte benzolische Lösung der Anhydroschubstanz mit Pikrinsäure, so bildet sich das hochrothe, in Alkohol schwerlösliche, hydroxylfreie Pikrat, woraus die Base dargestellt worden war, zurück. Mit wässrigen Säuren dagegen erhält man die wenig gefärbten Ammoniumsalze des Aminotriphenylcarbinols.

### Kapitel 3. *p*-Nitrotriphenylcarbinol.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen wurden in der Hoffnung dargestellt, dass es uns gelingen würde die den Farbsalzen isomeren Formen, welche den Säurerest am Methankohlenstoffatom gebunden enthalten, darzustellen. Wir suchten dieses Ziel in der Weise zu erreichen, dass wir im *p*-Nitrophenylcarbinol das Hydroxyl durch den Rest der Rhodanwasserstoffsäure oder der Benzolsulfinsäure ersetzten und dann die Nitrogruppe zur Amino-Gruppe reducirten. Es ist uns indessen nicht geglückt, eine dem gefärbten Rhodanid bzw. benzolsulfinsäuren Salz des Aminocarbinols isomere Verbindung zu isoliren, indem wir stets nichts anderes erhielten als was man beim Zusammenbringen des Aminocarbinols mit Säuren bekommt, woraus hervorgeht, dass die Valenz des Carbinolkohlenstoffs in der Aminoverbindung nicht im Stande ist, mit Säureresten esterartige Verbindungen zu geben.

Als wir für den genannten Zweck *p*-Nitrotriphenylcarbinol durch Oxydation von *p*-Nitrotriphenylmethan nach der Methode von Baeyer und Tschacher<sup>1)</sup> darstellen wollten, zeigte es sich, dass man auf diesem Wege zu keinem reinen Product gelangen kann. Das Rohproduct enthält zwar das gesuchte Nitrocarbinol, wie sich durch die Ueberführung in die orangefarbigcn Salze des *p*-Aminocarbinols bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1623 [1890].



der Behandlung mit Eisessig und Stanniol leicht nachweisen lässt, demselben sind aber stets beträchtliche Mengen von *p*-Nitrobenzophenon beigemischt, das durch zu weitgehende Oxydation aus dem Carbinol entsteht und welches man beim Umkrystallisiren seiner Schwerlöslichkeit wegen alsbald im reinen Zustand erhält. Die von Baeyer und Tschacher als Nitrotriphenylcarbinol beschriebene Verbindung dürfte annähernd reines *p*-Nitrobenzophenon gewesen sein. Dies geht aus dem angegebenen Schmelzpunkt hervor, welcher von demjenigen des unten beschriebenen wirklichen *p*-Nitrotriphenylcarbinols erheblich abweicht; durch diese Annahme erklärt sich auch die bisher schwerverständliche Angabe dieser Autoren, dass das vermeintliche Nitrocarbinol bei der Reduction in Amidobenzophenon übergehe.

Da hiernach die Gewinnung von *p*-Nitrotriphenylcarbinol aus dem Nitromethan mit Schwierigkeiten verknüpft war, wurde mit gutem Erfolg ein anderer Weg eingeschlagen. *p*-Nitrobenzophenon, das man aus Nitrodiphenylmethan leicht erhält, lässt sich durch Phosphorpentachlorid in *p* Nitrobenzophenonchlorid überführen, welches durch Condensation mit Benzol mittelst Aluminiumchlorid in das Chlorid des *p*-Nitrotriphenylcarbinols verwandelt werden kann.

#### *p*-Nitro-benzophenonchlorid.

Das für die folgenden Versuche nöthige *p*-Nitrodiphenylmethan stellten wir durch Condensation von *p*-Nitrobenzylchlorid mit Benzol mittelst Aluminiumchlorids nach der von Gabriel und Stelzner<sup>1)</sup> für das *o*-Nitrodiphenylmethan angegebenen Methode dar, doch fanden wir es zweckmässig, weniger Aluminiumchlorid anzuwenden, da sich hierbei weniger Nebenproducte bilden. Das angewendete Mengenverhältniss war folgendes: 100 g Nitrobenzylchlorid, 400 g Benzol, 500 g Schwefelkohlenstoff, 100 g Aluminiumchlorid (Kahlbaum).

Das nach Beendigung der Reaction in gewohnter Weise isolirte Product wurde zur Entfernung theeriger Nebenproducte im Vacuum destillirt; es siedet unter 11 mm Druck um 202°. Zur Ueberführung in Nitrobenzophenon oxydirt man das Nitrodiphenylmethan mit Chromsäure in Eisessiglösung<sup>2)</sup>, wobei man zweckmässig einen grossen Ueberschuss von Chromsäure anwendet. Wir verfahren folgendermaassen: 80 g Nitrodiphenylmethan wurden in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und zu der zum Sieden erhitzten Lösung 200 g 50-procentige wässrige Chromsäurelösung zuge tropft. Als nach ungefähr 2-stündigem Kochen eine Probe durch Wasser alsbald krystallinisch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1303 [1896].

<sup>2)</sup> Basler, diese Berichte 16, 2717 [1883].

gefällt wurde, isolirten wir das Product durch Wasserzusatz und reinigten es durch Krystallisation aus Eisessig.

Zur Umwandlung des Nitrobenzophenons in sein Chlorid erhitzt man dasselbe mit etwas mehr als einem Molekül Phosphorpentachlorid im Oelbade am Rückflusskühler auf 140–150°. Die Reaction ist nach ungefähr einer Stunde beendet, und der nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids im Kolben bleibende Rückstand erstarrt nach dem Erkalten leicht krystallinisch. Zur Befreiung von anhaftenden Phosphorchloriden wird die Krystallmasse in Benzol aufgenommen, die Lösung mit Eiswasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen über Chlorcalcium abdestillirt. Beim Krystallisiren des Rückstandes aus warmem Ligroïn erhält man das Nitrobenzophenonchlorid in schwach gelblichen rhombischen Blättern vom Schmelzpunkt 56–57°, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Annahme von kaltem Ligroïn leicht löslich sind.

0.2074 g Sbst.: 0.4228 g CO<sub>2</sub>, 0.0636 g H<sub>2</sub>O. — 0.3944 g Sbst.: 0.3995 g AgCl  
 C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. C 55.32, H 3.19, Cl 25.18.  
 Gef. » 55.60, » 3.41, » 25.06.

#### *p*-Nitro-triphenylcarbinolchlorid.

100 g *p*-Nitrobenzophenonchlorid wurden in 500 g Benzol gelöst und nach Zusatz von 60 g Aluminiumchlorid (in zwei Portionen) im Oelbade erwärmt. Als nach 3–4-stündigem Sieden die Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen hatte, wurde die braune Benzollösung, welche noch etwas unverändertes Nitrobenzophenonchlorid enthielt, von dem auf dem Boden des Kolbens befindlichen, schweren, schwarzen Oel abgegossen, Letzteres durch Zusatz von Eis und Salzsäure zersetzt und das Product in Benzol aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestilliren des Benzols erhält man einen schwarzen Syrup, der zu einer dunkelbraunen Krystallmasse erstarrt. Zur Reinigung reibt man das Rohproduct mit Sand zusammen und extrahirt die Mischung im Soxhlet'schen Apparat mit Ligroïn. Die reine Verbindung krystallisirt aus warmem Ligroïn in langen, fast farblosen, glänzenden Prismen vom Schmp. 92–93°; sie ist schwer löslich in kaltem Ligroïn, in den anderen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.2386 g Sbst.: 0.6177 g CO<sub>2</sub>, 0.0948 g H<sub>2</sub>O. — 0.3827 g Sbst.: 0.1654 g AgCl.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. C 70.48, H 4.33, N 10.97.  
 Gef. » 70.61, » 4.41, » 10.69.

#### *p*-Nitro-triphenylcarbinol.

Diese Verbindung wird aus der Vorigen erhalten, wenn man die Letztere mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge auf dem Wasser-

bade erwärmt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Aufnehmen in Aether keine Chlorreaction mehr giebt. Das Carbinol lässt sich am besten aus warmem, hochsiedendem Ligroin krystallisiren; in den übrigen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Es bildet kurze Prismen vom Schmp. 97—98°.

0.2350 g Sbst.: 0.6444 g CO<sub>2</sub>, 0.1070 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 74.75, H 4.92.

Gef. » 74.79, » 5.06.

Das *p*-Nitrotriphenylcarbinol ist durch gelinde Behandlung mit Reductionsmitteln leicht in *p*-Aminotriphenylcarbinol überführbar. Lässt man z. B. auf die Eisessiglösung des Carbinols (oder seines Chlorids) in der Kälte Stanniol einwirken, so erhält man alsbald eine orangerothe Lösung; isolirt man daraus die Base mit Natronlauge und Aether und schüttelt die Aetherlösung mit verdünnter Salzsäure, so krystallisirt bald das im ersten Kapitel beschriebene, charakteristische, salzsaure *p*-Aminotriphenylcarbinol in orangefarbigen Blättern aus.

#### *p*-Nitro-triphenylcarbinol-rhodanid.

Eine Lösung von 6 g *p*-Nitrotriphenylcarbinolchlorid in dem doppelten Gewicht Benzol wurde zu einer alkoholischen Rhodanammoniumlösung (12 g Rhodanammonium in 60 g Alkohol) zugesetzt. Die Umsetzung tritt momentan unter Abscheidung von Salmiak ein. Nach kurzem Stehen wurde mit Wasser gefällt, in Aether aufgenommen, die Aetherlösung mit Wasser gewaschen und nach dem Abdestilliren des Aethers aus heissem Alkohol krystallisirt. Die Verbindung bildet lange Nadeln vom Schmp. 114—115°; sie ist schwer löslich in kaltem Alkohol oder Ligroin, ziemlich leicht löslich in Eisessig, leicht löslich in den anderen Solventien. Da die Verbrennung nach der gewöhnlichen Methode zu niedrige Werthe für Kohlenstoff gab, wurde die Kohlenstoffbestimmung nach Messinger's Methode ausgeführt.

0.2096 g Sbst.: 0.5348 g CO<sub>2</sub>. — 0.2531 g Sbst.: 0.0942 g H<sub>2</sub>O. — 0.2247 g Sbst.: 16.2 ccm N (9°, 713 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 69.36, H 4.05, N 8.09.

Gef. » 69.59, » 4.14, » 8.14.

Bei der Behandlung mit Eisessig und Stanniol ging das Rhodanid leicht mit orangerother Farbe in Lösung. Um das etwa entstandene *p*-Aminotriphenylcarbinolrhodanid nicht zu verseifen, wurde bei der Isolirung des Productes keine Natronlauge verwendet, sondern nach dem Verdünnen mit Wasser in Aether aufgenommen und der Aether durch Schütteln mit Bicarbonat von Essigsäure befreit. Der Aether enthielt lediglich Aminotriphenylcarbinol, wie durch Behandlung mit Normal-Salzsäure nachgewiesen wurde. Die Rhodangruppe war also bei der Reduction abgespalten worden.

*p*-Nitrotriphenylmethyl-phenylsulfon.

Diese Verbindung erhält man durch Erwärmen eines Gemisches gleicher Gewichtstheile von *p*-Nitrotriphenylcarbinolchlorid und benzolsulfinsaurem Natrium auf dem Wasserbade und Extraction der Masse mit Benzol.

Das Sulfon krystallisirt aus Eisessig in rhombischen Blättern, die bei 167—168° schmelzen, es ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Aether, Alkohol und Eisessig. Die Reduction mit Eisessig und Stanniol gab das nämliche Resultat wie bei dem entsprechenden Rhodanid.

0.2861 g Subst.: 8.2 ccm N (6°, 720 mm).

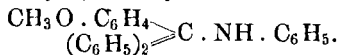
C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. N 3.26. Gef. N 3.31.

## II. Abschnitt. *p*-Phenylaminotriphenylcarbinol (Anilidotriphenylcarbinol) und das Anhydrid desselben.

Das phenylirte *p*-Aminotriphenylcarbinol erhält man am bequemsten aus dem in den früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> beschriebenen Mono-*p*-anisyl-diphenylcarbinol durch Ersatz der Hydroxylgruppe gegen den Anilinrest und Behandlung des gebildeten Anisyl-diphenylcarbinolanilids mit Benzoësäure. Bei dieser Methode, welche der Anilinblaudarstellung<sup>2)</sup> nachgebildet ist, wird der Methoxylrest unter Austritt von Holzgeist durch den Anilidorest verdrängt.

Aus den Salzen des Phenylaminocarbinols, welche schwarze Krystallpulver darstellen und, soweit sie untersucht wurden, hydroxylfrei sind, erhält man beim Behandeln mit Alkali das gesuchte monomolekulare Phenylimid in rothen, mit bromrother Farbe löslichen Krystallen. Bei der Einwirkung sehr verdünnter Säuren lagert dieses Wasser an und geht in das farblose, entsprechende Carbinol über, welches seinerseits wieder mit concentrirteren Säuren die dunkeln, hydroxylfreien Salze des Phenylimids liefert. Ein Polymeres des Phenylimids, das dem dimolekularen Anhydro-*p*-aminotriphenylcarbinol entspräche, konnten wir nicht beobachten.

Diphenyl-*p*-anisyl-carbinol-anilid,



Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man das in der vorigen Mittheilung<sup>3)</sup> beschriebene Chlorid des Diphenylanisylcarbinols

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3027 [1902]; 36, 2789 [1903].

<sup>2)</sup> Vergl. auch die Ueberführung des Tri-*p*-anisylcarbinols in Anilinblau in der zweiten Mittheilung: Diese Berichte 35, 3030 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 2789 [1903].

in Benzollösung mit einem Ueberschuss von trockenem Anilin, giebt nach kurzem Stehen Soda zu und entfernt das Benzol, sowie das überschüssige Anilin durch Behandlung mit Wasserdampf. Der glasig erstarrte Rückstand wird nach dem Uebergiessen mit Aether bald krystallinisch und kann durch wiederholtes Krystallisiren aus diesem Lösungsmittel in warzenförmig verwachsenen Täfelchen erhalten werden. Schmp. 138—139°. Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leichter in Aether, leicht löslich in den anderen Lösungsmitteln. Durch Behandlung mit Eisessig und anderen organischen Säuren wird sie unter Abspaltung von Holzgeist in das Phenylimid des Diphenylchinomethans umgelagert. Mineralsäuren spalten den Anilinrest unter Rückbildung von Diphenylanisylcarbinol ab.

0.4642 g Sbst.: 16.0 ccm N (12°, 721 mm).

$C_{26}H_{23}ON$ . Ber. N 3.84. Gef. N 3.89.

Phenylimid des 7.7-Diphenylchinomethans,



Die Umwandlung des eben beschriebenen Anilids in das Phenylimid des Diphenylchinomethans gelingt am besten mit Hülfe von Benzoessäure. 1 Mol.-Gew. Anilid wird mit  $\frac{1}{3}$  Mol.-Gew. Benzoessäure gemischt und das Gemenge nach der Verflüssigung durch etwas Benzol 20 Stdn. im Wasserbade erwärmt. Die rothe Masse löst man hierauf, um etwa unverändert gebliebenes Anilid zu zerstören, in wenig Eisessig, giebt verdünnte Salzsäure bis zur beginnenden Trübung hinzu und lässt  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen. Das nach entsprechender Behandlung durch Ausdampfen von Spuren Anilin befreite Product verwandelt man zur Reinigung in das Pikrat, indem man die heisse Benzollösung mit einer 10-proc. benzolischen Auflösung von 1 Mol.-Gew. Pikrinsäure versetzt. Das Pikrat scheidet sich aus der rothen Lösung allmählich in schwarzvioletten, flachen Nadeln ab, die nach dem Absaugen mit Benzol gewaschen werden. Zur weiteren Reinigung empfiehlt sich die Ueberführung in das Sulfat. Man übergießt zu diesem Zwecke das Pikrat mit Aether, schüttelt bis zur vollständigen Entfernung der Pikrinsäure mit immer neuen Mengen verdünntem Ammoniak aus, destillirt die braunrothe Aetherlösung ab, löst den Rückstand in wenig Eisessig, versetzt die Lösung bis zur bleibenden Trübung mit verdünnter Schwefelsäure und überschichtet sie mit Aether. Durch Reiben der Gefässwandung kann das zuerst ölig ausgeschiedene Salz in Krystalle verwandelt werden, die sich bei portionenweisem Zusatz von mehr Schwefelsäure noch erheblich vermehren. Aus dem in schwarzen Nadeln krystallisirenden Sulfat endlich erhält man das Phenylimid durch kurzes Schütteln mit Aether und Ammoniak. Die

rothe, mit Kaliumcarbonat getrocknete, auf dem Wasserbade concentrirte Aetherlösung lässt dasselbe in rothen, zu Warzen vereinigten, schiefwinkligen Prismen auskrystallisiren. In der Mutterlauge bleibt öliges *p*-Anilidotriphenylcarbinol gelöst, das sich aus dem Phenylimid bei Gegenwart von Wasser stets bildet. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung der nochmals aus reinem Aether krystallisirten und im Vacuum getrockneten Substanz beweisen, dass hier wirklich das monomolekulare, phenylirte Imid des Diphenylchinomethans vorliegt.

0.2019 g Sbst.: 0.6642 g CO<sub>2</sub>, 0.1067 g H<sub>2</sub>O. — 0.2469 g Sbst.: 9.5 ccm N (13.5°, 719 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 90.09, H 5.71, N 4.20.

Gef. » 89.72, » 5.87, » 4.30.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung nach der Siedepunktmethode: Benzol: 9.39 g. — 0.0990 g Sbst.: c 0.082°. — 0.2094 g Sbst.: c 0.170°. — 0.3672 g Sbst.: c 0.303°. — 0.5128 g Sbst.: c 0.428°.

C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. M 333. Gef. M 335, 342, 337, 333.

Das Phenylimid des Diphenylchinomethans schmilzt nicht ganz scharf bei 133—138°, in indifferenten Lösungsmitteln löst es sich mit bromrother Farbe, leicht in Benzol und Chloroform, schwieriger in Aether und Ligroin, von Eisessig wird es mit rubinrother Farbe aufgenommen. Alkohole lösen es mit rother Farbe, die Lösung wird aber allmählich farblos, indem sich Aether des Anilidotriphenylcarbinols unter Alkoholanlagerung bilden. Besonders leicht erfolgt diese Umwandlung bei Anwendung von Holzgeist. Anilin giebt augenblicklich ein farbloses Additionsproduct. Ebenso lagert sich Wasser unter Bildung des Anilidotriphenylcarbinols an, allmählich in neutraler Lösung, rasch dagegen bei Anwesenheit geringer Mengen von Säure. Eine mit etwas Wasser versetzte Pyridinlösung des Imids braucht beispielsweise bis zur Entfärbung etwa 24 Stunden; giebt man dagegen eine Spur Salzsäure oder selbst Pikrinsäure hinzu, so verschwindet die rothe Farbe fast augenblicklich. Durch Zinkstaub und Eisessig wird das Imid leicht reducirt, mit Natriumbisulfit giebt es ein krystallisirtes, farbloses, sulfonsaures Salz. Zur Darstellung des Letzteren versetzt man die Eisessiglösung des Phenylimids mit Natriumbisulfit bis zur Entfärbung, übersättigt die Lösung mit Natronlauge, wäscht das ausgefällte Oel mit Aether, löst es in wenig Alkohol und giebt zu der alkoholischen Lösung Natronlauge bis zur beginnenden Trübung. Beim Stehenlassen krystallisirt jetzt das Salz in langen, haarfeinen Nadeln aus, die sich auf Zusatz von mehr Natronlauge noch vermehren. Das Salz lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren, in wässriger Lösung zersetzt es sich allmählich unter Violettwerden.

Mit Säuren giebt das Phenylimid dieselben Salze zurück, aus denen es dargestellt ist.

#### *p*-Anilido-triphenylcarbinol.

Diese Verbindung konnte bisher nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden; sie lässt sich aus dem Phenylimid am leichtesten darstellen, wenn man dessen Aetherlösung mit Wasser schüttelt, das eine Spur Salzsäure enthält. Es ist dann nach wenigen Minuten vollständige Entfärbung eingetreten, und der Aether hinterlässt beim Verdunsten einen farblosen Syrup, der mit Säuren wieder in die dunklen Salze des Phenylimids verwandelt werden kann, der also durchaus das Verhalten der Carbinole der Triphenylmethanfarbstoffe zeigt. Bemerkenswerth ist, dass die Umwandlung des Carbinols in das Phenylimid durch blosses Erhitzen nicht erfolgt, indem bei 100° keine Veränderung, bei höherer Temperatur aber tiefgehende Zersetzung eintritt.

#### Pikrat des Diphenylchinomethan-phenylimids.

Das wie oben angegeben dargestellte Pikrat enthält  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallbenzol, welches beim Erhitzen auf 120° im Wasserstoffstrom allmählich entweicht. Die Analyse des getrockneten Salzes stimmte auf die Formel des hydroxylfreien Farbsalzes.

0.2072 g Subst.: 0.5142 g CO<sub>2</sub>, 0.0796 g H<sub>2</sub>O. — 0.2562 g Subst.: 21.3 ccm N (9°, 722 mm). — 0.8370 g Subst.: 0.0573 g Gewichtsverlust beim Trocknen.

C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> +  $\frac{1}{2}$ C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Ber. C 67.89, H 4.16, N 9.32, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 6.49.  
Gef. » 67.68, » 4.27, » 9.51, » 6.85.

Analyse des getrockneten Salzes: 0.2392 g Subst.: 0.5796 g CO<sub>2</sub>, 0.0857 g H<sub>2</sub>O. — 0.2261 g Subst.: 20.2 ccm N (10°, 716 mm).

C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 66.19, H 3.91, N 9.96.  
Gef. » 66.08, » 3.98, » 10.09.

#### Chlorhydrat des Diphenylchinomethan-phenylimids.

Das Phenylimid und das Anilidotriphenylcarbinol lösen sich in verdünnter Salzsäure, die mit Aether gesättigt ist, leicht mit blutrother Farbe auf. Beim Verdunsten des Aethers kommt das salzsaure Salz zunächst als Oel heraus. Impft man die Lösung aber rechtzeitig mit vorher dargestelltem krystallisirtem Salz, so bekommt man das Chlorhydrat direct in dunklen Blättchen, die in ätherfreier Salzsäure sehr schwerlöslich sind. Zur Analyse wurde die lufttrockne Verbindung anhaltend im Wasserstoffstrom auf 90° erwärmt, wobei ausser Krystallwasser Chlorwasserstoff entwich. Dies, sowie die Analysenzahlen der getrockneten Substanz, welche nur annähernd auf die Formel eines Monochlorids stimmen, lassen vermuthen, dass der

Verbindung kleine Mengen eines Dichlorides beigemischt waren. Jedenfalls aber ist das Salz sauerstofffrei; bei der Behandlung mit Ammoniak und Aether giebt es wie die übrigen Salze das Phenylimid.

0.2566 g Sbst.: 0.7559 g CO<sub>2</sub>, 0.1295 g H<sub>2</sub>O. — 0.2481 g Sbst.: 8.9 ccm N (13°, 717 mm). — 0.2177 g Sbst.: 6.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge.

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>NCI. Ber. C 81.19, H 5.41, N 3.79, Cl 9.61.

Gef. » 80.34, » 5.61, » 4.01, » 9.95.

#### *p*-Anilido-triphenylcarbinol-methyläther.

Als das Phenylimid in der zehnfachen Menge Holzgeist gelöst wurde, war die Lösung nach wenigen Stunden entfärbt, und das Additionsproduct krystallisirte in farblosen Tafeln heraus, welche nach dem Trocknen im Vacuum analysirt wurden.

0.2272 g Sbst.: 0.7104 g CO<sub>2</sub>, 0.1306 g H<sub>2</sub>O. — 0.2469 g Sbst.: 8.6 ccm N (10°, 719 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>ON. Ber. C 85.48, H 6.30, N 3.84.

Gef. » 85.28, » 6.39, » 3.95.

Die Verbindung schmilzt bei 127°; sie ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Aether, schwieriger in kaltem Holzgeist. Bei der Behandlung mit Säuren, selbst mit Eisessig, wird sie leicht unter Regenerirung von Salzen des Phenylimids verseift.

## 92. C. Harries und Paul Reichard:

### Ueber eine neue Darstellungsweise der Aminoaldehyde.

[Aus dem I. Berl. Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Die Ozon-Oxydationsmethode<sup>1)</sup> lässt sich mit Vorthheil zur Darstellung der bisher so schwer zugänglichen, höchst empfindlichen Aminoaldehyde verwenden, wenn man als Ausgangsmaterial die ungesättigten Amine benutzt.

#### Oxydation von Allylamin.

Zunächst haben wir das Allylamin in den Kreis der Untersuchung gezogen. Für diese Oxydation ergaben sich nach früheren Erfahrungen drei Gesichtspunkte:

<sup>1)</sup> C. Harries, diese Berichte 36, 1933, 2998, 3001, 3658 [1903]. Eine theoretische Erörterung über die Wirkungsweise des Ozons wird alsbald folgen, nachdem jetzt eine Reihe der peroxydartigen Zwischenproducte isolirt sind; die früher gegebene Interpretation erleidet dadurch eine wesentliche Modification.