

$C_{23}H_{21}N_3O$, für welche sich berechnet: C 77.75, H 5.91, N 11.83. Dass der Körper durch Zusammentritt von zwei Molekeln Monomethylaminobenzaldehyd und einer Molekel Aminobenzaldehyd unter Elimination von zwei Molekeln Wasser entstanden ist (was die Formel $C_{23}H_{21}N_3O$ vermuthen lassen würde), erscheint mir auf Grund seiner Eigenschaften nicht wahrscheinlich.

Das am Anfang von Versuch III erwähnte colophoniumähnliche Harz R enthielt dasselbe Condensationsproduct vom Schmp. 287.5—289.5⁰ und amorphe Materien unbekannter Natur.

Ich zweifle nicht, dass sich die Methode der Methylierung des *o*-Aminobenzaldehyds noch erheblich wird vervollkommen lassen. Mir kam es nur auf Feststellung der Thatsache an, dass die Methylierungsproducte von Anthranil und von *o*-Aminobenzaldehyd identisch sind.

Der monomethylirte und ebenso der (voraussichtlich aus Anthranil und Diäthylsulfat leicht herstellbare) monoäthylirte Orthoaminobenzaldehyd sollen im hiesigen Laboratorium genauer untersucht werden.

Den HHrn. Dr. Emil Reber und besonders Dr. Leo Rudolf, welche mich bei vorliegender Arbeit auf das vortrefflichste unterstützt haben, spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Zürich, analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

151. S. F. Acree: Ueber *o*-, *m*- und *p*-Tolyl-diphenyl-carbinol.

Vorläufige Mittheilung aus dem I. chem. Institut der Universität¹⁾ Berlin.]

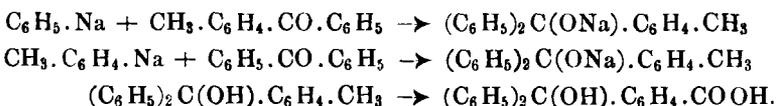
(Eingegangen am 2. März 1904.)

Die Darstellung des *o*-, *m*- und *p*-Tolyl-diphenyl-carbinols war nicht nur deshalb von Interesse, weil sie eine bisher vorhandene Lücke in der Reihe recht werthvoller Verbindungen ausfüllt, sondern sie erschien auch aus dem Grunde wünschenswerth, weil die so gewonnenen Producte und deren Derivate in sehr naher Beziehung stehen zu Farbstoffen wie Rosanilin und Rosolsäure, ferner den Phtaleinen, Fluoresceinen und Rhodaminen.

Acree¹⁾ hat in einer unter der Leitung von Net begonnenen Arbeit gezeigt, dass Phenyl-, *p*-Tolyl- und α -Naphtyl-Natrium leicht mit Ketonen, Estern und Alkylhaloïden condensirt werden können, wobei Carbinole, Ketone und Alkylbenzole entstehen. Die Darstellung der in der Ueberschrift genannten Tolyl-diphenyl-carbinole wurde daher aus den angeführten Gründen schon im Jahre 1900 in Angriff ge-

¹⁾ Amer. chem. Journ. 29, 588.

nommen, musste aber leider unterbrochen werden, bevor sie zu Ende geführt werden konnte. Das *p*-Tolyl-diphenyl-carbinol wurde bei der Umsetzung von Phenylnatrium mit Phenyl-*p*-tolyl-ke-ton erhalten, und bildete sich ferner bei der Einwirkung von *p*-Tolyl-natrium auf Benzophenon. Die Oxydation der Verbindung führte zu der bei 200° schmelzenden Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure, wodurch die angenommene Constitution als zutreffend erwiesen ist:



In der Zwischenzeit ist nunmehr gefunden worden, dass *o*-, *m*- und *p*-Tolyl-diphenyl-carbinol auch sehr leicht durch Einwirkung von *o*-, *m*- und *p*-Tolyl-magnesiumbromid auf Benzophenon synthetisirt werden können.

E. und O. Fischer¹⁾ haben als *m*-Tolyl-diphenyl-carbinol eine Verbindung beschrieben, welche sie durch Oxydation von *m*-Tolyl-diphenyl-methan gewannen. Da die von ihnen erwähnte Substanz bei 150°, das nach meiner Methode dargestellte Präparat jedoch schon bei 65° flüssig wird, so scheint mir die Vermuthung zulässig, dass E. und O. Fischer an Stelle des vermutheten Carbinols den *m*-Diphenylmethyl-benzylalkohol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, vor sich gehabt haben. Dies würde auch viel besser mit der folgenden Thatsache im Einklang stehen: Die bei der Oxydation des *m*-Tolyl-diphenyl-methans sich zuerst bildende Carbonsäure ist die Triphenylmethan-*m*-carbonsäure²⁾, aus welcher dann bei weiterer Einwirkung des Oxydationsmittels die Triphenylcarbinol-*m*-carbonsäure hervorgeht. Diese Beobachtung zeigt, dass die Methylgruppe in *m*-Stellung meist leichter oxydirt wird als die Methenylgruppe, und macht es um so wahrscheinlicher, dass in der von E. und O. Fischer erhaltenen Verbindung sich die Hydroxylgruppe in der *m*-ständigen Methylgruppe befinden wird.

Da die erwähnten Carbinole zu gewissen anderen Verbindungen in Beziehung stehen, mit deren Untersuchung ich zur Zeit beschäftigt bin, so erschien es mir im Hinblick auf eine vor kurzem veröffentlichte Abhandlung von Bistrzycki und Gyr³⁾ zweckmässig, meine bisherigen Ergebnisse schon jetzt mitzuthellen, um mir die ungestörte Fortführung meiner Versuche zu sichern.

1) Ann. d. Chem. 194, 283.

2) Vergl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch, II, 2, 152.

3) Diese Berichte 37, 655 [1904].

Experimentelles.

p-Tolyl-diphenyl-carbinol, $(C_6H_5)_2(CH_3.C_6H_4)C.OH$.

Diese Verbindung habe ich zuerst durch Einwirkung von Phenyl-natrium auf Phenyl-*p*-tolyl-ke-ton und dann auch aus *p*-Tolyl-natrium und Benzophenon erhalten. Da ihr Schmelzpunkt (74^0) dem des *p*-Tolyl-diphenyl-methans (71^0) äusserst nahe liegt, und eine Analyse erst später ausgeführt wurde, glaubte ich anfangs, das *p*-Tolyl-diphenyl-methan unter Händen zu haben¹⁾. Eine im vorigen Sommer ausgeführte Analyse zeigte jedoch, dass thatsächlich *p*-Tolyl-diphenyl-carbinol vorlag. Die Thatsache, dass der Schmelzpunkt der *p*-Verbindung sehr erheblich tiefer liegt als bei dem *o*-Derivat (98^0 , vergl. weiter unten), erscheint mir als Ausnahme von der bekannten Regelmässigkeit recht beachtenswerth.

Das *p*-Tolyl-diphenyl-carbinol wurde nunmehr durch Einwirkung von *p*-Tolylmagnesiumbromid auf Benzophenon synthetisirt. Zu der aus 10 g *p*-Bromtoluol dargestellten ätherischen Lösung von *p*-Tolylmagnesiumbromid wurden 8 g Benzophenon hinzugefügt und das Gemisch dann 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die so erhaltene Lösung wurde in kalte, verdünnte Schwefelsäure, die sich in einem Scheidetrichter befand, eingegossen und gut durchgeschüttelt. Hierauf wurde die ätherische Schicht mit Natriumsulfat getrocknet, der Aether verdunstet und der Rückstand im Vacuum destillirt. Zunächst ging eine kleine Menge Benzophenon über, dann folgte unter 20 mm Druck bei $220 - 250^0$ der Haupttheil. Letztere Fraction wurde aus Ligroïn umkrystallisirt und besass dann den Schmp. $73 - 74^0$. Die Ausbeute an reinem *p*-Tolyl-diphenyl-carbinol betrug 3.25 g. Mit concentrirter Schwefelsäure gab das Product eine grünlich gelbe Färbung, welche beim Zusatz von Wasser wieder verschwand.

Als 0.5 g des Carbinols im zugeschmolzenen Rohr mit 20-proc. Salpetersäure 24 Stdn. auf $150 - 160^0$ erhitzt wurden, entwich beim Oeffnen des Rohres eine erhebliche Quantität Gas. Das Reactionsproduct wurde in Aether aufgenommen und diese Lösung mit Soda ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit schieden sich 0.2 g Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure, $(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_4.COOH$, ab. Die Säure wurde durch ihren bei 200^0 liegenden Schmelzpunkt wie auch mit Hilfe ihres unlöslichen Baryumsalzes mit der bereits bekannten Verbindung²⁾ identificirt.

0.1850 g Sbst.: 0.5930 g CO_2 , 0.1140 g H_2O . — 0.1536 g Sbst.: 0.4918 g CO_2 , 0.0926 g H_2O .

¹⁾ Acree, Amer. chem. Journ. 29, 603.

²⁾ Oppenheimer, diese Berichte 19, 2029 [1886].

$C_{20}H_{18}O$. Ber. C 87.52, H 6.63.
Gef. » 87.43, 87.32, » 6.84, 6.70.

o-Tolyl-diphenyl-carbinol.

18 g Benzophenon wurden zu einer ätherischen Lösung von *o*-Tolylmagnesiumbromid, welche aus 25 g *o*-Bromtoluol hergestellt war, hinzugefügt und das Gemisch 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die infolge Abscheidung der Magnesiumdoppelverbindung erstarrte Masse wurde dann in verdünnte Schwefelsäure eingetragen und im Scheidetrichter mit der Säure gut durchgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Schicht hinterliess beim Eindampfen einen Rückstand, der im Vacuum unter 24 mm Druck fractionirt wurde. Unterhalb 240° ging hierbei nur ein kleiner Antheil über, die Hauptfraction folgte bei 240–245°, während ein geringer Nachlauf zwischen 250–300° übersiedete. Die mittlere Fraction wurde aus Ligroin umkrystallisirt und schmolz dann bei 98°. Die Substanz, von welcher 8 g in völlig reinem Zustande erhalten wurden, ist sehr leicht löslich in Benzol und Aether, aber wenig löslich in kaltem Ligroin. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie eine gelbe, beim Zufügen von Wasser wieder verschwindende Färbung.

0.1505 g Sbst.: 0.4810 g CO₂, 0.0905 g H₂O.

$C_{20}H_{18}O$. Ber. C 87.52, H 6.63.
Gef. » 87.17, » 6.65.

m-Tolyl-diphenyl-carbinol.

Benzophenon (12 g) wurde zu einer ätherischen Lösung von *m*-Tolylmagnesiumbromid, die aus 20 g *m*-Bromtoluol gewonnen war, hinzugefügt und mit dieser 5 Stunden gekocht. Schliesslich wurde das inzwischen erstarrte Gemisch mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, die ätherische Schicht mit Natriumsulfat gut getrocknet, der Aether verdampft und der Rückstand unter 19 mm Druck fractionirt. Hierbei ging ein geringer Vorlauf bis 240° über. Die bei 240–245° siedende Hauptmenge wurde aus Ligroin umkrystallisirt, worauf sie bei 65° schmolz. Die Ausbeute betrug 8 g. Das *m*-Tolyl-diphenyl-carbinol wurde auch durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf *m*-Toluylsäure-äthylester dargestellt. Das auf diese Weise erhaltene Product erwies sich als völlig identisch mit dem nach der oben beschriebenen Methode dargestellten *m*-Tolyl-diphenyl-carbinol. Das Carbinol ist etwas hygroscopisch. Beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure trat eine röthlich-gelbe Färbung auf, welche sich durch Zufügen von Wasser wieder zum Verschwinden bringen liess.

0.2033 g Sbst.: 0.6513 g CO₂, 0.1270 g H₂O.

C₂₀H₁₈O. Ber. C 87.52, H 6.63.

Gef. » 87.38, » 6.94.

m-Brom-toluol.

Ueber die Darstellung des *m*-Brom-toluols nach dem Verfahren von Sandmeyer liegen Literaturangaben bisher nicht vor. Da das *m*-Toluidin jetzt jedoch zu erheblich billigerem Preise als früher käuflich ist, habe ich diese Substanz nunmehr zur Gewinnung von *m*-Brom-toluol verworther. Das folgende Verfahren ergibt eine gute Ausbeute (50–75 pCt der Theorie), ist rasch auszuführen und darf deshalb zur Darstellung von *m*-Brom-toluol und anderen Brombenzol-Derivaten empfohlen werden.

50 g *m*-Toluidin wurden in 200 g Bromwasserstoffsäure der Dichte 1.49 gelöst; beim Abkühlen krystallisirt dann das Bromhydrat der Base aus. Fügt man jedoch nunmehr 35 g Natriumnitrit, in ungefähr 50 ccm Wasser gelöst, langsam unter Schütteln und Kühlen hinzu, so klärt sich die Flüssigkeit wieder völlig. Die so gewonnene Diazoniumsalzlösung trägt man allmählich in eine auf 100° erhaltene, in einem Kolben mit Rückflusskühler befindliche Lösung ein, welche aus 150 g Bromkalium, 50 g Cuprobromid, 30 ccm Bromwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.49 und 250 ccm Wasser bereitet ist. Hierbei erfolgt eine sehr reichliche Entwicklung von Stickstoff, und das *m*-Bromtoluol sammelt sich als Schicht über der Flüssigkeit an. Das Oel wurde abgetrennt, gut mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und dann noch mit Natronlauge gewaschen. Hierdurch gelingt es, etwa noch unverändertes *m*-Toluidin und als Nebenproduct entstandenes *m*-Kresol zu entfernen. Die Ausbeute an mit festem Aetzkali getrocknetem *m*-Bromtoluol betrug 47–56 g.

Nach dem gleichen Verfahren habe ich noch *o*- und *p*-Bromtoluol (Ausbeute 40–75 pCt.), sowie Brombenzol (Ausbeute 80 pCt.) dargestellt. An Stelle der Bromwasserstoffsäure kann auch Schwefelsäure verwendet werden; die Ausbeuten sind dann aber nicht so gut, da sich gleichzeitig erheblich mehr Phenole bezw. Kresole und Azokörper als Nebenproducte bilden. Verbindet man den Kolben mit einem abwärts gerichteten Kühler und treibt während der Reaction einen Dampfstrom durch die Flüssigkeit, so lässt sich wesentlich an Zeit sparen, da Brombenzol und die Bromtoluole sich alsdann fast ebenso rasch, wie sie entstehen, verflüchtigen. Die erwähnte Maassnahme ist speciell für die Darstellung des Brombenzols zu empfehlen.

Berlin, I. Chem. Inst. der Universität. 27. Februar 1904.