

centrirte Salpetersäure zugegeben. Resultat: sofort eintretende tiefblaue Färbung der Schwefelsäure.

Bei einzelnen der verwendeten »chemisch reinen« Schwefelsäuren wurde nach mehrtägigem Stehen die Schwefelsäure grünblau, dann blaugrün und schliesslich blau. Diese Blaufärbung war aber nicht vollkommen gleich derjenigen der daneben gemachten Versuche mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure.

Es wurde auch noch beobachtet, dass bei Ausführung der Versuche im Reagensglas mit eingeschlifftem Stöpsel, also unter behindertem Luftzutritt, die grüne Färbung viel langsamer in Blau übergeht als bei analogen Versuchen in unverschlossenen Reagensgläsern.

Es scheint hiernach zu der Bildung des blauen Farbstoffes die Anwesenheit eines Oxydationsmittels (Eisenchlorid, Salpetersäure, Luft-sauerstoff) erforderlich zu sein, was allerdings mit der bisherigen Erklärung der Entstehung des Indophenins<sup>1)</sup> durch Wasserabspaltung aus Isatin und Thiophen:  $C_8H_5NO_2 + C_4H_4S = C_{12}H_7NOS + H_2O$  nicht glatt vereinbar ist.

Eine weitere Verfolgung dieser Beobachtung ist mir wegen anderweitiger Beschäftigung leider nicht möglich.

Betriebs-Laboratorium der Anilin- u. Anilinfarben-Fabrik K. Oehler, Offenbach a. M.

## 192. A. Bistrzycki und Joseph Gyr: Das Stammcarbinol des Rosanilins und seine Isomeren.

(Eingegangen am 21. März 1904.)

Ueber die Constitution einiger Diphenyl-tolyl-Methane und -Carbinole finden sich in der Litteratur Angaben, die von einander abweichen. Zur Aufklärung der bestehenden Zweifel wurde die vorliegende Untersuchung ausgeführt.

Bezüglich der *p*-Tolyl-derivate besteht keine Unsicherheit. Nur der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, dass die Constitution des Diphenyl-*p*-tolyl-methans zuerst von E. und O. Fischer<sup>2)</sup> durch seine Synthese aus Phenyl-*p*-tolyl-carbinol und Benzol erwiesen wurde, während das kürzlich von uns auf zweierlei Weise<sup>3)</sup> erhaltene Diphenyl-*p*-tolyl-carbinol (Schmp. 72–73°) nicht nur durch seine Dar-

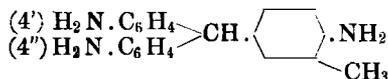
<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 1311 [1879]; 16, 1478 [1883]; 18, 2637 [1885].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 194, 265 [1878].

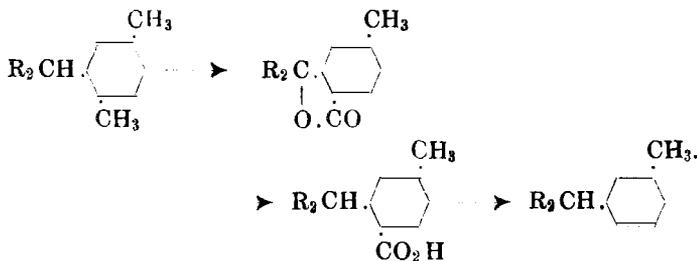
<sup>3)</sup> Bistrzycki und Gyr, diese Berichte 37, 656, 663 [1904].

stellung aus *p*-Toluylsäureester, sondern auch durch seine Beziehungen zum Diphenyl-*p*-tolyl-methan und zur Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure<sup>1)</sup> als *p*-Derivat charakterisirt wurde.

Ziemlich verworren sind die Angaben der Handbücher über die *m*-Derivate. Das von E. und O. Fischer aus dem Leukanilin durch Eliminirung der Aminogruppen erhaltene Diphenyl-tolyl-methan<sup>2)</sup> (Schmp. 59—59<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>o</sup>) muss sein Methyl in der *m*-Stellung zur Methin-Gruppe enthalten, wenn das Leukanilin die von diesen Autoren aufgestellte<sup>3)</sup> und ganz allgemein angenommene Formel



besitzt. Trotzdem findet man vielfach dieses Diphenyl-tolyl-methan als *o*-Verbindung bezeichnet. Dieser Irrthum ist zurückzuführen auf eine Arbeit von Hemilian, der ein Diphenyl-tolyl-methan<sup>4)</sup> vom Schmp. 62<sup>o</sup> dargestellt hat. Das seiner Entstehung nach als *m*-Tolylderivat anzusprechen ist. Hemilian erhielt es nämlich, indem er das Condensationsproduct aus Diphenylcarbinol und *p*-Xylol oxydirte, das (neben anderen Verbindungen) gebildete Lacton in alkalischer Lösung reducirte und aus der resultirenden Säure Kohlendioxyd abspaltete: (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)



Da nun Hemilian den aus dem Rosanilin stammenden Kohlenwasserstoff weder mit seiner *m*-Tolylverbindung (Schmp. 62<sup>o</sup>) noch mit dem oben erwähnten *p*-Isomeren (Schmp. 71<sup>o</sup> nach E. und O. Fischer<sup>5)</sup>) identificiren zu dürfen glaubte, erklärte er ersteren (Schmp. 59.5<sup>o</sup>) als Diphenyl-*ortho*-tolyl-methan, und diese Ansicht fand Auf-

<sup>1)</sup> Vergl. O. Fischer und Albert, diese Berichte 26, 3081 [1893].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 9, 899 [1876]; Ann. d. Chem. 194, 282 [1878].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 13, 2207 [1880].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 16, 2368 [1883].

<sup>5)</sup> Wir fanden 69—70<sup>o</sup> (l. c. 658), Guyot 72<sup>o</sup> (Bull. de la Soc. chim. Paris [3] 17, 979 [1897]).

nahme und erhielt sich in einigen der maassgebenden Handbücher<sup>1)</sup>, trotzdem bald darauf Rosenstiehl und Gerber<sup>2)</sup> die *m*-Stellung des Methyls im Diphenyltolylmethan aus Rosanilin experimentell bestätigten.

Für uns unterliegt es kaum einem Zweifel, dass das Diphenyl-*m*-tolylmethan von Hemilian mit dem aus Rosanilin identisch ist. Diese Auffassung haben auch P. Jacobson und Reissert bereits angedeutet<sup>3)</sup>.

Die Beschreibungen, die über beide Kohlenwasserstoffe vorliegen, lassen die Möglichkeit einer Identität sehr wohl zu:

Nach E. und O. Fischer.	Nach Hemilian.
Zu kugeligen Aggregaten vereinigte Prismen (aus Holzgeist). Schmp. 59—59.5°. Destillirt unzersetzt über 360° <sup>4)</sup> .	Lange, dünne, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 62°. Destillirt unzersetzt über 360°.
Leicht lösl. in Aether, Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Holzgeist. Liefert durch Nitrirung etc. Fuchsin.	Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Liefert durch Nitrirung etc. einen »dem Fuchsin ganz ähnlichen rothen Farbstoff«.
Giebt mit CrO <sub>3</sub> in Eisessig glatt ein gut krystallisirbares Carbinol, das weiter zu einer krystallinischen Säure oxydirt werden kann.	Giebt mit CrO <sub>3</sub> in Eisessig ein neutrales, zähflüssiges Product, das mit Chromsäuremischung zu einer Triphenylcarbinolcarbonsäure oxydirbar ist.
Der Kohlenwasserstoff krystallisirt schwer.	Zeigt fest oder in Lösung starke, bläuliche Fluorescenz. Strahlt beim Zerreiben ein intensiv blaues Licht aus.

Wie man sieht, besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Kohlenwasserstoffen. Der von Hemilian hervorgehobene Umstand, dass das Carbinol, welches bei ihrer Oxydation entstand,

<sup>1)</sup> Beilstein's Handbuch, 3. Aufl., II, 288. M. M. Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, 2. Aufl., II, 1901. Anschütz-Schroeter, Lehrbuch der organ. Chem. 9. Aufl., II, 428. — Dagegen heisst es im Lehrbuch d. org. Chem. von Roscoe-Schorlemmer-Brühl, III, 877: »Hemilian hält den Kohlenwasserstoff (vom Schmp. 62°) für die *m*-Verbindung, während das oben beschriebene *m*-Methyltriphenylmethan (vom Schmp. 59—59½°) und das davon derivirende Rosanilinderivat von ihm als *o*-Verbindungen angesprochen werden, was aller Erfahrung widerspricht. Die Constitution des Kohlenwasserstoffes von Hemilian bleibt noch unentschieden.«

<sup>2)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. [6] 2, 344, 371 [1884].

<sup>3)</sup> V. Meyer-Jacobson, Lehrbuch, II, 2, 115, Tabelle.

<sup>4)</sup> Nach Rosenstiehl und Gerber (l. c 342), 353—354.7° am Luftthermometer, bei 774 mm Druck.

auf Zusatz von Wasser in dem einen Falle nur als zähflüssige Masse, im anderen Falle aber in krystallinischen Flocken (gut umkrystallisirbar aus Ligroin) erhalten wurde, kann als charakteristische Verschiedenheit nicht angesehen werden, besonders da die Bedingungen der Oxydation in beiden Fällen nicht genau angegeben sind.

Um nun das wirkliche, sonst noch nicht dargestellte Diphenyl-*o*-tolylmethan kennen zu lernen, haben wir zunächst das entsprechende *o*-Carbinol nach der Grignard'schen Methode, ausgehend vom *o*-Toluylsäuremethylester, synthetisirt, ganz analog wie wir kürzlich das *p*-Carbinol gewonnen haben<sup>1)</sup>. Das *o*-Carbinol liess sich dann glatt zum *o*-Methankörper reduciren. Letzterer ist, wie wir erwartet hatten, verschieden von den Isomeren aus Rosanilin.

Wir übertrugen jetzt die Reaction auf den *m*-Toluylsäuremethylester in der Hoffnung, dabei zu dem Diphenyl-*m*-tolylcarbinol zu gelangen, das E. und O. Fischer durch Oxydation des Diphenyltolylmethans aus Rosanilin erhalten hatten. Zu unserer Ueberraschung erwies sich das von uns so dargestellte Carbinol (Schmp. 67—68°) als gänzlich verschieden von dem Fischer'schen (Schmp. 150°), ergab aber bei der Reduction einen Methankörper, der anscheinend mit dem Diphenyl-*m*-tolylmethan von E. und O. Fischer identisch ist, soweit sich das nach der Beschreibung des letzteren Körpers beurtheilen lässt. Bei vorsichtiger Oxydation liefert unser *m*-Methanproduct dasselbe Carbinol zurück, durch dessen Reduction wir es erhalten hatten.

Wir glauben daher dieses Carbinol vom Schmp. 67—68° als das wahre Diphenyl-*m*-tolyl-carbinol betrachten zu dürfen, verhehlen uns aber nicht, dass das letzte Wort in dieser Frage erst gesprochen werden kann, wenn das Carbinol von E. und O. Fischer eine eingehendere Untersuchung erfahren hat. Ueber die Natur des letzteren Products kann man verschiedene Vermuthungen hegen. Möglicherweise

ist es ein Fluorenderivat, z. B. von der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{C}_6\text{H}_4}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$

#### Experimentelles.

Diphenyl-*o*-tolyl-carbinol,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\overset{(1)}{\text{C}}(\overset{(2)}{\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3}) \cdot \text{OH}$ .

13.8 g *o*-Toluylsäuremethylester wurden, in 40 ccm Aether gelöst, zu der aus 4.5 g Magnesium, 31 g Brombenzol und einer Spur Jod gewonnenen ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid unter gelindem Erwärmen tropfen gelassen. Als bald schied sich ein röthlich-

<sup>1)</sup> Bistrzycki und Gyr, diese Berichte 37, 663 [1904].

weisses, harziges Product aus. Nach weiterem 2-stündigen Erwärmen wurde das Gemisch abgekühlt, mit  $\frac{1}{2}$  L Wasser versetzt, nach längerem Stehen das ausgeschiedene basische Magnesiumbromid mittels verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht, die ätherische Lösung abgehoben und die wässrige Flüssigkeit nochmals mit Aether ausgeschüttelt. Von den vereinigten ätherischen Lösungen wurde der Aether vollständig abdestillirt, worauf eine schwach gefärbte, krystallinische Masse hinterblieb. Aus Alkohol umkrystallisirt, wurde sie schneeweiss in rhombenförmigen Kryställchen vom Schmp.  $98^{\circ}$  erhalten, in einer Ausbeute von 11 g.

0.2222 g Subst.: 0.7121 g  $\text{CO}_2$ , 0.1288 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1772 g Subst.: 0.5680 g  $\text{CO}_2$ , 0.1064 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}$ . Ber. C 87.59, H 6.57,  
Gef. » 87.40, 87.42, » 6.44, 6.67.

Das vorliegende Carbinol ist in Benzol, Chloroform und Aether sehr leicht, in kaltem Ligroin schwerer löslich. Mit reiner Schwefelsäure übergossen, färbt es sich braunroth und geht mit rothoranger Farbe in Lösung; in Eisessig löst es sich farblos auf — sowohl in der Kälte wie auch beim Erhitzen; giebt man einen Tropfen starker Salzsäure zu dieser Lösung, so färbt sie sich gelb, auf Zusatz reiner Schwefelsäure rothorange.

Diphenyl-*o*-tolyl-methan,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ .<sup>(1)</sup><sup>(2)</sup>

Die Reduction des Carbinols erfolgte durch 2—3-stündiges Kochen seiner Eisessig-Lösung mit geraspelttem Zink nach der bewährten Methode von Herzig und Wengraf<sup>1)</sup>; hierauf wurde Wasser hinzugegeben und das ausgefällte Product aus Benzol umkrystallisirt. (Subst. der Analyse I). Durch noch zweimaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol lässt sich die Verbindung in sehr schön ausgebildeten Einzelkrystallen erhalten und zwar in sechsseitigen Prismen, an denen meist zwei Flächen stark ausgedehnt sind, sodass sie, auf diesen Flächen liegend, als vierseitige Tafeln erscheinen. (Subst. der Analyse II). Schmp.  $82-83^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 22, 604 und 613 [1901]. — Acree, der kürzlich über die Reduction des Triphenylcarbinols und seiner Homologen zu den entsprechenden Triphenylmethanen gearbeitet hat (diese Berichte 37, 616 [1904]), hat offenbar übersehen, dass diese Reduction sowohl beim Triphenylcarbinol selbst wie bei einer Reihe von Derivaten desselben nach der Methode von Herzig und Wengraf sehr bequem ausführbar ist. Vergl. v. Baeyer und Villiger, diese Berichte 35, 3028 [1902]; 36, 2790 [1903]; Bistrzycki und Herbst, diese Berichte 35, 3137 [1902]; Bistrzycki und Zurbriggen, diese Berichte 36, 3561 [1903].

I. 0.1956 g Sbst.: 0.6644 g CO<sub>2</sub>, 0.1248 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.2043 g Sbst.  
0.6947 g CO<sub>2</sub>, 0.1298 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 93.02. H 6.98.  
Gef. » 92.64, 92.74, » 7.08, 7.06.

Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig. Die gepulverte Substanz löst sich, im Reagensglas mit reiner Schwefelsäure verrieben, nicht und bleibt so gut wie ungefärbt<sup>1)</sup>.

Diphenyl-*o*-tolyl-chlor-methan, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sup>(1)</sup>Cl.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub><sup>(2)</sup>.

Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die wasserfreie ätherische Lösung des Carbinols scheidet sich das Chlorid in Form von kurzen, durchsichtigen Prismen bald aus. Diese wurden aus Aether umkrystallisirt und zeigten dann den Schmp. 136—137° (kurz vorher erweichend). Sie sind leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton; in Ligroin lösen sie sich leicht erst in der Wärme.

0.1972 g Sbst.: 0.0956 g AgCl.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>Cl. Ber. Cl 12.14. Gef. Cl 11.99.

Diphenyl-*m*-tolyl-carbinol, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sup>(1)</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>)<sup>(3)</sup>.OH.

Die Darstellung geschah in ganz gleicher Weise wie die des *o*-Carbinols. Nach Zusatz des Esters zum Phenylmagnesiumbromid schied sich ein braungelbes, öliges Product aus, dass nach Beendigung der Reaction in der geschilderten Art mit Wasser zersetzt wurde. Die abgehobene ätherische Lösung wurde durch Abdestilliren vom Aether und durch Einleiten von Wasserdampf von dem überschüssigen Brombenzol und etwas unangegriffenem Ester befreit. Es hinterblieb eine beim Erkalten zähe, ölige Masse, welche nach mehrtägigem Stehen in der Winterkälte vollständig erhärtete. Sie krystallisirte aus Benzol bei theilweisem Verdunsten desselben in farblosen, sechseckigen Blättchen vom Schmp. 67—68° (vorher erweichend). Die Verbindung ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, auch in Ligroin, ist nicht sublimirbar, destillirt bei gewöhnlichem Druck unter theilweiser Zersetzung. Die farblose Lösung der Substanz in Eisessig wird durch einen Tropfen verdünnter Salzsäure schwefelgelb gefärbt, reine Schwefelsäure verleiht ihr einen Stich in's Orange. Von concentrirter Schwefelsäure selbst wird die Verbindung mit orange-gelber Farbe aufgelöst.

<sup>1)</sup> Vergl. das analoge Verhalten des Triphenylmethans nach Ullmann, diese Berichte 35, 1812 [1902].

0.2060 g Sbst.: 0.6606 g CO<sub>2</sub>, 0.1225 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 87.59, H 6.57.

Gef. » 87.46, » 6.61.

Das durch Verarbeitung von 39.3 g Toluylsäuremethylester, 12.6 g Magnesium und 88.2 g Brombenzol gewonnene Rohproduct wog 58 g. Ausbeute = 81 pCt. der theoretisch berechneten.

Diphenyl-*m*-tolyl-methan, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>,

wurde wie das *o*-Isomere erhalten durch 4—5 stündiges Erhitzen der Lösung des Carbinols in Eisessig mit geraspeltm Zink. Anfänglich ist die essigsäure Lösung rosa gefärbt; die Farbe geht bei der Reduction bald in ein schwaches Gelb über, um schliesslich ganz zu verschwinden. Die vom Zink abfiltrirte Lösung wurde durch Kochen etwas eingeeengt, mit Wasser versetzt und so lange (einige Tage) in der Kälte stehen gelassen, bis das ausgefallene ölige Product erhärtet war. Die Ausbeute an Rohproduct betrug etwa 90 pCt. der theoretischen. Aus Methylalkohol krystallisirt die Verbindung in farblosen, zu concentrischen Büscheln vereinigten, abgestumpften Prismen vom Schmp. 60<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—61<sup>1</sup>/<sub>2</sub>°, ebenso aus Aethylalkohol.

Der Siedepunkt, vorläufig nach der Methode von Siwoloboff<sup>1)</sup> bei 706 mm Druck bestimmt, wurde zu 354° gefunden. Nach unseren Beobachtungen krystallisirt das reine Diphenyl-*m*-tolyl-methan in der Kälte ganz leicht. Es ist sehr leicht löslich in Aether, Eisessig, Benzol, Ligroin, Chloroform, Aceton, schwerer löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol. Uebergiesst man die gepulverte Substanz mit reiner Schwefelsäure, so geht sie nur unmerklich in Lösung; die Säure wird kaum schwach gelblich gefärbt. Die Lösung der Substanz in Eisessig ist farblos, auch wenn man sie mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt.

0.2092 g Sbst.: 0.7133 g CO<sub>2</sub>, 0.1328 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 93.02, H 6.98.

Gef. » 92.99, » 7.05.

Versuche, den Kohlenwasserstoff nach E. u. O. Fischer<sup>2)</sup> in Fuchsin überzuführen, ergaben eine intensiv rothe Farbstoff-Lösung. Da deren Nuance der des reinen Fuchsins noch nicht ganz entsprach, sondern einen Stich in's Bräunliche besass, werden wir uns bemühen, die Zwischenproducte der Reaction zu fassen, um sie zu reinigen und dadurch womöglich zu einem einheitlichen Farbstoff zu gelangen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 795 [1886]. Als Heizbad diente geschmolzener Salpeter.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 194, 273 [1878].

Wie man sieht, lässt sich nach den Eigenschaften unseres Kohlenwasserstoffes seine Identität mit dem Diphenyl-*m*-tolyl-methan von E. u. O. Fischer, bezw. Hemilian annehmen (Vergl. die Nebeneinanderstellung in der Einleitung). Immerhin wäre eine directe Vergleichung der nach den drei verschiedenen Verfahren erhaltenen Kohlenwasserstoffe erwünscht. Wir werden versuchen, diese Vergleichung herbeizuführen.

#### Oxydation des Diphenyl-*m*-tolyl-methans.

Zu der Lösung von 4 g Diphenyl-*m*-tolyl-methan in 50 cem Eisessig wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbade eine concentrirte essigsäure Lösung von 3.5 g Chromsäureanhydrid in kleinen Antheilen bis zum jedesmaligen Grünwerden der Reactionsmischung hinzugefügt. Darauf wurde das Gemisch noch 10 Minuten erwärmt, abgekühlt, mit viel Wasser versetzt und die sich ausscheidenden Oeltröpfchen in der Kälte erstarren gelassen. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und vorsichtigem Trocknen wurde die Verbindung aus Benzol umkrystallisirt und in sechseckigen Täfelchen erhalten. Diese zeigten nach nochmaligem Umkrystallisiren den Schmp. (67—68°), die Löslichkeitsverhältnisse und die Farbenreactionen des oben beschriebenen *m*-Carbinols. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 2 g.

0.2118 g Sbst.: 0.6806 g CO<sub>2</sub>, 0.1266 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 87.59, H 6.57.

Gef. » 87.64, » 6.64.

Leitet man in die ätherische Lösung des *m*-Carbinols trocknen Chlorwasserstoff ein, so tritt eine vorübergehende Rothfärbung auf. Es gelang bisher noch nicht, aus dieser Lösung das erwartete Chlorid in reinem Zustande zu isolieren, da dasselbe ungemein leicht in das Carbinol zurückzugehen scheint.

#### Nachschrift.

Das uns heute (18. III.) zugehende Heft 4 dieser Berichte enthält eine vorläufige Mittheilung von Acree: »Ueber *o*-, *m*- und *p*-Tolyl-diphenylcarbinol« (S. 990). Mit Bezug hierauf erklären wir, dass unsere obige Arbeit ihrem wesentlichen Inhalte nach schon vor zwei Monaten abgeschlossen war, wie wir bereits am Schlusse unserer letzten Abhandlung (S. 664) angedeutet haben. Selbst der Bericht über diese Versuche, die vorstehende Abhandlung, lag schon in der obigen Fassung zur Absendung bereit. Wir haben die Publication lediglich aus dem Grunde hinausgeschoben, um womöglich noch eine directe Identificirung unseres Diphenyl-*m*-tolyl-methans mit dem von E. u. O. Fischer herbeizuführen, da wir glauben, dass es nicht er-

wünscht ist, eine derartige Frage ohne zwingenden Grund in der Schwebe zu lassen.

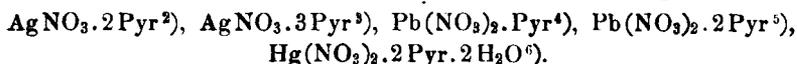
Zu der Abhandlung des Hrn. Acree bemerken wir, dass das jetzt auch von ihm beschriebene Diphenyl-*p*-tolyl-carbinol von uns schon auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt, sehr eingehend untersucht und beschrieben (S. 656, Heft 3) worden ist, was sich aus den Worten, mit denen Hr. Acree uns citirt, in keiner Weise entnehmen lässt. Seine bezüglich der drei Carbinole erhaltenen Resultate stimmen im wesentlichen mit unseren Beobachtungen überein. — Da unsere Arbeit, wie ein Blick in unsere beiden Abhandlungen lehrt, bei allen drei Carbinolen weiter fortgeschritten ist, als die des Hrn. Acree, halten wir uns für berechtigt, die Untersuchung fortzusetzen.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

### 193. Hermann Grossmann: Ueber einige Verbindungen des Pyridins mit Nitraten zweiwerthiger Metalle.

(Eingegangen am 21. März 1904.)

Im Vergleich zu der grossen Zahl von Verbindungen des Pyridins mit Haloïdsalzen sind nur wenige Additionsproducte dieser Base an Nitrate bekannt; auch die Anzahl von Pyridiniumdoppelnitraten ist nur gering<sup>1)</sup>. Bisher kennt man folgende Additionsverbindungen:



Für die Formel der Additionsverbindung des Pyridins an Kobaltnitrat giebt Reitzenstein<sup>7)</sup> mit Vorbehalt wegen der Inconstanz der analysirten Producte die Formel  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{Pyr}$  an. Nach den Untersuchungen dieses Forschers<sup>8)</sup> bestehen zwischen den Hydraten der Schwermetallsalze und den Additionsproducten, welche Ammoniak und organische Basen bilden, sehr nahe Beziehungen, wie das viel-

<sup>1)</sup> Pincussohn, Zeitschr. für anorg. Chem. 14, 389.

<sup>2)</sup> Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2], 33, 502.

<sup>3)</sup> loc. cit.; Pyr =  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .

<sup>4)</sup> Schmuylow, vergl. Reitzenstein, Zeitschr. für anorg. Chem. 18, 289 Anm.

<sup>5)</sup> Pincussohn, Zeitschr. für anorg. Chem. 14, 385.

<sup>6)</sup> Pesci, Gazz. chim. 25, [2], 432.

<sup>7)</sup> Reitzenstein, Zeitschr. für anorg. Chem. 18, 282.

<sup>8)</sup> Reitzenstein, Zeitschr. für anorg. Chem. 18, 256. 259—263.