

ristischen Krystalle des Harminus (Schmp. 253°) abschied. Sehr rasch wird die Sulfonsäure durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck bei 150° zersetzt, wobei Harmol entsteht.

Durch die Bildung dieser *N*-Sulfonsäure ist ein weiterer Beweis für die secundäre Natur des Harminus gegeben.

59. Otto Fischer und Walter Hess: Zur Kenntniss der Ketonspaltung bei den Triphenylcarbinolen.

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

(Eingegangen am 9. Januar 1905.)

Bekanntlich hat man bisher die Triphenylcarbinole auf verschiedene Weise in Ketone gespalten, so durch Schmelzen mit Aetzkalkalien, durch langes Kochen mit Salzsäure oder durch Oxydationsmittel. Manchmal bilden sich auch derartige Spaltungsproducte bei der Oxydation von Triphenylmethansubstanzen, neben den entsprechenden Carbinolen. So haben E. u. O. Fischer¹⁾ kürzlich mitgetheilt, dass Triphenylmethan bei der Oxydation mit Chromsäure nicht unbeträchtliche Mengen von Benzophenon liefert. Dies war die Veranlassung, dass wir einige Versuche über die Beständigkeit von Triphenylmethanderivaten gegen Oxydationsmittel angestellt haben.

Das Trinitrotriphenyl-Methan resp. -Carbinol ist äusserst beständig gegen Chromsäure und Eisessig: man kann es in essigsaurer Lösung stundenlang mit überschüssiger Chromsäure kochen, ohne Ketonspaltung zu beobachten. Dies ist um so beachtenswerther, als v. Baeyer u. Villiger²⁾ beim Mononitrotriphenylmethan durch Oxydation mit Chromsäure grosse Mengen von *p*-Nitro-benzophenon erhielten. Beim Trinitrotriphenylmethan gelingt die Ketonspaltung am leichtesten mit concentrirter Salpetersäure. 2 g der Substanz wurden mit 15 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) 3 Stunden unter Druck auf 150° erhitzt. Das mit Wasser gefällte Reactionsproduct gab nun mit Eisessig und Zinkstaub nur schwache Rothfärbung (Abwesenheit von Trinitrotriphenylcarbinol). Aus Eisessig wurden lange, feine Nadeln vom Schmp. 189° erhalten, welche sich als *p,p*-Dinitro-benzophenon erwiesen. Die Nadeln wurden aus Essigester, worin die Substanz viel schwerer löslich ist als Trinitrotriphenylcarbinol, umkrystallisirt. Man gewann so prächtige, dicke Säulen.

¹⁾ Diese Berichte 37, 3355 [1904].

²⁾ Diese Berichte 37, 605 [1904].

0.1360 g Sbst.: 13 ccm N (23°, 741 mm).

$C_{13}H_8N_2O_5$. Ber. N 10.3. Gef. N 10.7.

Zur weiteren Identificirung wurde der Nitrokörper nach Städel¹⁾ der Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen, wobei das *p,p*-Diamino-benzophenon vom Schmp. 237° in kleinen Nadeln erhalten wurde.

0.1488 g Sbst.: 18 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{13}H_{12}N_2O$. Ber. N 13.2. Gef. N 13.5.

Auch bei dem vor kurzem von O. Fischer u. G. Schmidt²⁾ beschriebenen Verfahren zur Darstellung des Trinitrotriphenylcarbinols aus Trinitrotriphenylmethan durch Alkali und Sauerstoff werden kleine Mengen Dinitrobenzophenon (aus 8 g etwa 0.2—0.3 g) gewonnen, wenn man die Oxydation in der Wärme bei 50—60° verlaufen lässt. Das Dinitrobenzophenon krystallisirte hier aus der letzten Benzolmutterlauge. Der beträchtliche Unterschied in der Beständigkeit des Mononitro- und Trinitro-Triphenylcarbinols bei der Ketonspaltung veranlasste uns, auch einige andere, in allen 3 Benzolkernen substituirte Triphenylmethanderivate gegen Oxydationsmittel zu prüfen; es zeigte sich, dass sowohl Tri-*p*-Chlor-, wie -Brom- und -Jod-Triphenylmethan mit Chromsäure und Eisessig ziemlich leicht die Ketonspaltung erleiden.

p-Tribrom-triphenylmethan. 20 g Paraleukanilin wurden mit 90 g Bromwasserstoff (spec. Gew. 1.49) gemischt, in einer Kältemischung gut gekühlt und nach und nach mit 15 g $NaNO_2$ (in wenig Wasser gelöst) versetzt. Der dicke Brei geht durch Rühren oder Schütteln bald in Lösung. Man trieb nun durch die fortwährend gut abgekühlte Masse einen Luftstrom, um überschüssige salpetrige Säure zu entfernen, und liess dann die Lösung in dünnem Strahl mitten in eine auf 100° erhitzte Mischung von 30 g KBr, 10 g BrH, 10 g Cu_2Br_2 in 50 g H_2O hineinlaufen, indem man durch fortwährendes Schütteln für eine gleichmässig verlaufende Reaction sorgte. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung schied sich ein dickes, dunkles Oel ab, von dem nach dem Erkalten abgossen wurde. Das alsbald fest werdende Oel wurde mit Aether aufgenommen und diese Lösung mehrere Male sowohl mit verdünnter Schwefelsäure als auch mit verdünntem Alkali ausgeschüttelt, wobei dunkle harzige Phenole und Basen entfernt werden. Die Aetherlösung wurde nun scharf mit Aetzkali getrocknet und abdestillirt; den dabei erhaltenen Rückstand kochte man mehrere Male mit Petroleumäther aus, goss vom Harz ab und verjagte das Lösungsmittel. Letzteres hinterliess einen dicken, hellen Rückstand, der unter stark vermindertem Druck destillirt wurde.

Das übergehende Oel erstarrte alsbald beim Abkühlen zu einem Krystallbrei. Dieser lieferte aus Gasolin prächtige, dicke, farblose Prismen vom Schmp. 112°. Die Substanz destillirt auch unter gewöhnlichem Druck, wobei jedoch etwas Bromwasserstoff durch Zer-

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 341.

²⁾ Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie 3, 1.

setzung abgespalten wird; in den üblichen Solventien ist der Körper meist sehr leicht löslich.

0.2340 g Sbst.: 0.2698 g Ag Br.

$C_{19}H_{13}Br_3$. Ber. Br 49.6. Gef. Br 49.1.

Die Ausbeute an Tribromtriphenylmethan beträgt etwa 50 pCt. der Theorie.

p-Tribrom-triphenylcarbinol.

5 g Tribromtriphenylmethan wurden in Eisessiglösung auf dem Wasserbade mit 8 g CrO_3 in Eisessig oxydirt. Das gebildete Oxydationsproduct schied sich mit heissem Wasser krystallinisch ab. Dasselbe besteht aus zwei Substanzen, nämlich aus etwa 20 pCt. des bekannten *p*-Dibrombenzophenons vom Schmp. 173° und ca. 80 pCt. Tribromtriphenylcarbinol. Die Trennung beider wurde durch Alkohol bewirkt, worin das Dibrombenzophenon viel schwerer löslich ist und daher zuerst in farblosen Blättchen auskrystallisirt. Erst nach starkem Concentriren der alkoholischen Lösung wurde das Carbinol als bald erstarrendes Oel gewonnen, welches aus heissem Ligroin und etwas Benzol in dicken, messbaren Tafeln vom Schmp. 133° krystallisirt. Es ist in den meisten Solventien leicht löslich und wird durch concentrirte Schwefelsäure gelb mit bräunlich gelbem Ablauf.

0.2272 g Sbst.: 0.2572 g Ag Br. - - 0.1444 g Sbst.: 0.2442 g CO_2 , 0.0361 g H_2O .

$C_{19}H_{13}Br_3O$. Ber. C 45.9, H 2.6, Br 48.3.

Gef. » 46.1. » 2.8, » 48.2.

p-Trichlor-triphenylmethan.

Die Darstellung desselben erfolgt in ähnlicher Weise wie die des Tribromproductes. 10 g Paraleukanilin, 40 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.19) wurden mit 7.5 g $NaNO_2$ in derselben Weise diazotirt, wie oben beim Tribromtriphenylmethan angegeben. Die klare Diazoniumlösung liess man in eine heisse Mischung von 30 g $NaCl$, 10 g Cu_2Cl_2 und 10 ccm concentrirter Salzsäure langsam mitten hineinfließen. Des weiteren wurde genau so verfahren wie bei der Darstellung des Tribromtriphenylmethans. Die Substanz bildete nach dem Destilliren im Vacuum und nach Umkrystallisiren aus Gasolin Prismen vom Schmp. $87-88^{\circ}$. (Ausbeute 25-30 pCt.)

0.1944 g Sbst.: 0.2360 g Ag Cl.

$C_{19}H_{13}Cl_3$. Ber. Cl 30.5. Gef. Cl 30.0.

p-Trichlor-triphenylcarbinol.

Bei der Oxydation des Methanderivats mit gleicher Gewichtsmenge Chromsäure in Eisessig und Fällen des Reaktionsgemisches mit heissem Wasser erhält man auch hier ein Gemenge von wenig *p*-Di-

chlor-benzophenon und reichlich Trichlorcarbinol, welche durch heissen Alkohol leicht zu trennen sind. Ersteres ist darin schwer löslich und bildet farblose Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 145° gefunden wurde¹⁾. Das in Alkohol sehr leicht lösliche Carbinol gewann man aus Gasolin und etwas Benzol in erbsengrossen, dicken, wohlausgebildeten, farblosen Krystallen vom Schmp. 98°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich canariengelb.

0.1727 g Sbst.: 0.2017 g AgCl.

$C_{19}H_{13}Cl_3O$. Ber. Cl 29.26. Gef. Cl 28.9.

p-Trijod-triphenylmethan.

10 g Paraleukanilin wurden, wie oben angegeben, in salzsaurer Lösung diazotirt; die Diazoniummasse wurde dann bei gewöhnlicher Temperatur in eine Auflösung von 25 g Jodkalium in 50 ccm Wasser langsam einfliessen gelassen. Es beginnt sofort Stickstoff zu entweichen; sobald dies nachlässt, erhitzt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade, wobei etwa freigewordenes Jod durch Natriumthiosulfat beseitigt wird. Die weitere Behandlung geschah in derselben Weise, wie bei den Chlor- und Brom-Derivaten (s. o.). Der Gasolinauszug schied zunächst beim längeren Stehen rothgelbes Harz ab, welches beseitigt wurde, dann schwach röthlichgelbe Prismen, welche nochmals aus Gasolin umkrystallisirt, nur noch schwach gelblich waren und bei 131–132° schmolzen. Das Trijodtriphenylmethan ist nicht unzersetzt flüchtig, sondern spaltet beim Erhitzen Jod und Jodwasserstoff ab; es ist in den üblichen Solventien meist sehr leicht löslich.

0.2064 g Sbst.: 0.2330 g AgJ.

$C_{19}H_{13}J_3$. Ber. J 61.2. Gef. J 61.0.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig, die, wie oben beim Tribromtriphenylmethan angegeben, ausgeführt wurde, wird beim Behandeln mit Alkohol in kleiner Menge das schwer lösliche, bekannte Dijod-benzophenon vom Schmp. 234° gewonnen, während das leichter lösliche Trijodtriphenylcarbinol aus der alkoholischen Mutterlange sich abschied und durch Umkrystallisiren aus Gasolin-Benzol in langen, gelblichen Prismen vom Schmp. 155° erhalten wurde. Auch hier ist das Carbinol unter den geschilderten Bedingungen bei weitem das Hauptproduct der Oxydation. Dasselbe ist ebenfalls leicht löslich in den meisten Solventien ausser Wasser, und giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine orangerothe Färbung mit fuchsinrothem Ablauf.

0.1950 g Sbst.: 0.2166 g AgJ.

$C_{19}H_{13}J_3O$. Ber. J 59.7. Gef. J 60.01.

¹⁾ Diettrich, Ann. d. Chem. 264, 175.