

Das rohe, mit Wasserdampf destillierte Menthon zeigte:  $d_{15}^{15}$  0.898;  $\alpha_D = -25.25^\circ$ ; A. V.-Z. 18.7 = 5.3% Neo-menthol. Rein von alkoholischen Bestandteilen läßt sich das Menthon durch Vakuum-Destillation über einer kleinen Menge Borsäure (ber. auf Triborat-ester) erhalten. Schmp.  $-7^\circ$ ; Sdp.<sub>760</sub> 210°;  $d_{15}^{15}$  0.8974;  $\alpha_D = -25.55^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.45034.

#### *d*-Iso-menthon.

50 g *d*-Iso-menthol<sup>25)</sup> (Schmp. 85°; Sdp.<sub>760</sub> 218°;  $[\alpha]_D + 23.6^\circ$ ) in 20-proz. alkohol. Lösung wurden nach Beckmann oxydiert. Da in wenigen Minuten eine Temperatur von 60° erreicht war, wurde mit Eis gekühlt. Nach 1/2-stdg. Rühren und Abkühlen des Reaktionsproduktes wurde das Iso-menthon in Äther aufgenommen und in Portionen zu 10 g schnell mit Wasserdampf destilliert. Wir erhielten so ein *d*-Iso-menthon mit  $\alpha_D = +84^\circ$ , dessen optische Drehung durch Entfernung geringer Mengen alkoholischer Anteile mittels Borsäure noch etwas erhöht werden konnte: Erstarr.-Pkt. ca.  $-35^\circ$ ; Sdp.<sub>760</sub> 212°;  $d_{15}^{15}$  0.9057;  $d_{20}^{15}$  0.902;  $\alpha_D + 85.10^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{100} + 95^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.45302; M.-R. ber. 46.19, gef. 46.19. — Semicarbazon. Weiße glänzende Blättchen, Schmp. 164<sup>0</sup>20°; Oxim: Flüssig.

Die Schmelzpunkte einiger Derivate von *inakt.* Menthon und *inakt.* Iso-menthon wurden unlängst von J. Read und R. Cook<sup>27)</sup> beschrieben. Es ist jedoch nicht möglich, aus diesen Derivaten die reinen *inakt.* Menthone zu gewinnen, da beim Regenerieren immer Inversion eintritt.

### 366. Ernst Weitz und Heinz Werner Schwechten: Über den Ammonium-Charakter der Triarylamine. (VII. Mitteilung über freie Ammonium-Radikale.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 17. August 1926.)

Die in mehreren Untersuchungen<sup>1)</sup> erwiesene Identität (Valenz-Tautomerie) der sog. Dihydro-dipyridyle (I) mit den Dipyridonium-Radikalen<sup>2)</sup> (II) ist von Weitz und Ludwig<sup>3)</sup> damit erklärt worden, daß die an den Enden der konjugierten Kette der Kohlenstoff-Doppelbindungen auftretenden Rest-Affinitäten sich mit den Rest-Affinitäten der im 3-wertigen Zustande ja noch ungesättigten N-Atome absättigen und diese dadurch gleichsam 4-wertig, ammonium-artig, machen.

<sup>25)</sup> siehe E. Beckmann, B. 42, 846 [1909]. — Über die Darstellungsweise und Eigenschaften des *d*-Iso-menthols und seiner Derivate werden wir später berichten.

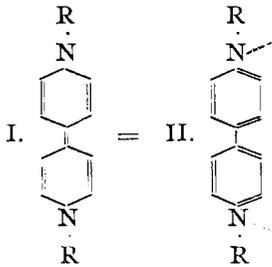
<sup>26)</sup> Beckmann, B. 42, 846 [1909], gibt den Schmp. zu 154° an.

<sup>27)</sup> Soc. 127, 2782 [1925].

<sup>1)</sup> Weitz und Mitarbeiter, B. 55, 395, 2864 [1922], 57, 153 [1924].

<sup>2)</sup> Die bisher bekannten Ammoniumsalze und ihre Radikale möchten wir zur Unterscheidung von den in dieser Abhandlung beschriebenen neuartigen Aminium-Salzen in Zukunft — wie Hantzsch es schon lange tut — mit der Endung „onium“ bezeichnen.

<sup>3)</sup> B. 55, 399 [1922].



In den Dihydro-dipyridylen trägt jedes N-Atom zwei ungesättigte Kohlenstoffketten. Wahrscheinlich genügt schon eine dem Stickstoff benachbarte C=C-Bindung, um ein 3-wertiges N-Atom ammonium-ähnlich<sup>4)</sup> (und ganz analog auch ein äther-artig gebundenes O- oder S-Atom oxonium- bzw. thionium-ähnlich) zu machen, z. B.  $-\dot{C}=C-NR_2$ , und damit

hängt wohl die von K. H. Meyer<sup>5)</sup> beobachtete Tatsache zusammen, daß die Reaktionsfähigkeit einer C=C-Doppelbindung durch benachbarte  $NH_2$ -,  $NR_2$ -, OH- und OR-Gruppen erhöht wird. Dabei wird allerdings noch der Umstand mitsprechen, daß durch die Konjugation der C=C- mit der Amino- (u. dergl.) Gruppe das ungesättigte System, d. h. die Entfernung der Atome, an denen die freien Rest-Affinitäten auftreten, verlängert wird.

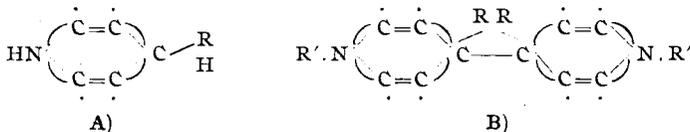
Wenn nun die Fähigkeit der Amine, unter Addition von Säure oder Halogen-alkyl Ammoniumsalze zu bilden, als ein Ausdruck des ungesättigten Zustandes des 3-wertigen Amin-Stickstoffs aufzufassen ist, so ist von einem N-Atom, an dem schon 4 Valenzen beansprucht sind, nicht zu erwarten, daß es noch einmal unter Addition von HX oder RX ammonium-artig wird. Hiermit wird die bisher immer als sehr auffällig betrachtete Tatsache ver-

ständiglich, daß Amine von der Konstitution  $-\dot{C}=\dot{C}-\dot{N}-\dot{C}=\dot{C}-$ , „Divinylamine“, z. B. die 1,4-Dihydro-pyridine<sup>6)</sup> und die 9,10-Dihydro-acridine, keine sog. basischen, nach Vorländer „aminischen“, Eigenschaften mehr haben.

4) Ein einigermaßen reiner Ammonium-Charakter kommt aber nur dann zustande, wenn die Doppelbindung (bzw. die Kette von konjugierten Doppelbindungen) an beiden Enden mit je einem Amin-Stickstoff konjugiert ist, wie es in den Dihydro-dipyridylen der Fall ist oder in den, leider nicht bekannten, Verbindungen  $R_2N:C:C.NR_2$  bzw.  $R_2N:C:C:C:C.NR_2$ . Ein einfaches Vinylamin (Formel siehe oben) hingegen ist nur an einem Ende des ungesättigten Systems ammonium-artig, das andere Ende wird sich dagegen wohl nur wenig von einem gewöhnlichen ungesättigten C-Atom unterscheiden. Dasselbe gilt für die Methylen-pyridane von H. Decker, B. 38, 2495 [1905], die neuerdings als Pyridon-methide (W. Schneider, Mumm) bezeichnet werden.

5) B. 54, 2265 [1921].

6) In einem solchen 1,4-Dihydro-pyridin (A) bewirken die Doppelbindungen an ihrer dem N abgekehrten Seite (vergl. Fußnote 4) natürlich auch eine starke Beanspruchung des  $\gamma$ -Kohlenstoff-Atoms; dies kann soweit gehen, daß bestimmte



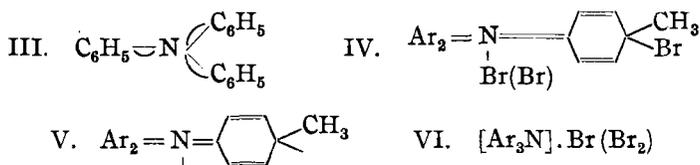
Substituenten R an diesem C-Atom, z. B. die Isopropyl- und die Benzylgruppe im *p*-Isopropyl- bzw. *p*-Benzyl-dihydro-lutidin-dicarbonsäureester, A. 231, 47 [1885]; B. 21, 1783 [1888], leicht eliminiert werden. In einem 1,4,1',4'-Tetrahydro-4,4'-dipyridyl (B) müßte sich diese Wirkung der Doppelbindungen durch  $\gamma$ -ständige aromatische Reste R so verstärken lassen, daß eine Radikal-Dissoziation zwischen den beiden

Ähnlich wie aliphatisch-ungesättigte Gruppen, nur schwächer, wirken Phenyl-Reste; so sehen wir denn auch, wie vom Ammoniak über das Anilin zum Diphenylamin die aminischen Eigenschaften immer mehr abnehmen. Das Triphenylamin endlich ist zur Salzbildung — unter Addition von Säure oder Halogen-alkyl — überhaupt fast nicht mehr befähigt; nur mit der Überchlorsäure, die nach K. A. Hofmann aus einer Verbindung die kleinsten Reste von Salzbildungs-Vermögen herausholt, gibt es (in  $\text{CCl}_4$ -Lösung) noch ein Perchlorat ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>3</sub>N,  $\text{HClO}_4$ , das durch Wasser sofort gespalten wird<sup>7)</sup>.

Wenn nun im Sinne unserer Theorie — genau wie bei den Divinylaminen — auch bei den Triarylaminen das Verkümmern des Amin-Charakters dadurch verursacht ist, daß jedes Aryl mehr Affinität am Stickstoff beansprucht als einer ganzen Valenz entspricht, entsprechend Formel III, so müssen auch die Triarylamine gleichsam Ammonium-Radikale sein. Ammonium-Radikale bilden, wie Metalle, auch noch Salze, aber nicht durch Addition von Säure, sondern von Säure-Resten. Solche Salze, wir nennen sie Triaryl-aminiumsalze, von der Zusammensetzung  $[\text{Ar}_3\text{N}]\cdot\text{X}$  lassen sich tatsächlich darstellen.

Da die Triarylamine keinerlei auffällige Oxydierbarkeit zeigen, sind sie offenbar ziemlich edle Radikale; daher reagieren sie auch nicht, wie unedle Metalle, mit Säuren unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung; die Salzbildung erfolgt vielmehr, wie bei Au oder Ag, nur unter der Einwirkung oxydierender Agenzien. Das Nächstliegende wäre der Versuch, durch Einwirkung von Halogenen auf die Triarylamine zu den Triaryl-aminiumhalogeniden zu gelangen. Diese Reaktion ist, im Zusammenhang mit den Versuchen über die Oxydation der Diarylamine, schon vor längerer Zeit von Wieland<sup>8)</sup> untersucht worden. Wieland hat gefunden, daß die Lösungen von Triphenyl- und Tritolylamin in organischen Medien durch Chlor oder Brom intensiv blau gefärbt werden, und es ist ihm gelungen, ein sehr zersetzliches Tribromid des Tritolylamins zu fassen, das schnell in ein Tribrom-Substitutionsprodukt (unter Rückbildung unveränderten Amins) übergeht; ein aus Trianisylamin dargestelltes Tribromid erwies sich als ganz beständig.

Wieland gibt dem Tribromid aus Tritolylamin Formel IV,



$\gamma$ -C-Atomen stattfindet; vergl. die Versuche zur Darstellung solcher dissoziierenden 4.4'-Diphenyl-tetrahydro-dipyridyle in der Dissertat. von Herbert Hempel (Halle 1925), und den Nachweis dieser Radikale bei Ziegler und Fries, B. 59, 242 [1926]. Ein so entstehendes „Methyl“ (C-Radikal) wäre dann aber immer auch noch gleichzeitig ein „Ammonium“, vergl. Weitz und Nelken, A. 425, 196 [1921], und es hinge ganz von den Einzelheiten, wie der Natur der sonstigen Substituenten, vom Lösungsmittel usw., ab, ob der Methyl- oder der Ammonium-Charakter mehr hervortritt.

<sup>7)</sup> K. A. Hofmann, Metzler und Höbold, B. 43, 1080 [1910].

<sup>8)</sup> B. 40, 4268 [1907], 43, 699 [1910].

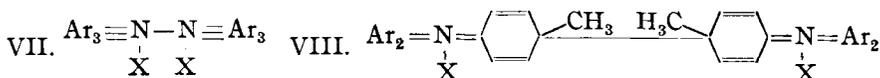
die sich von einer „ungesättigten Ammonium-Form“ V des Tritolylamins ableitet. Wie ersichtlich, könnte man das Tribromid ebensogut als normales Perbromid (VI) des Tritolyl-aminiumbromids auffassen, womit dann unsere Anschauung bewiesen wäre. Eindeutig war jedoch der Beweis erst, wenn es wirklich gelang, Aminium-salze mit nur einem Säure-Rest darzustellen.

Beim Triphenylamin waren unsere Bemühungen erfolglos, da es durch oxydierende Mittel zu schnell unter Entfernung eines *para*-ständigen H-Atoms in *N,N'*-Tetraphenyl-benzidin bzw. dessen *meri*- und *holo*-chinoide Salze übergeführt wird. Hingegen gelang es uns, aus dem Tri-*p*-tolylamin zwei der gesuchten Aminiumsalze darzustellen, nämlich das Pikrat und das Perchlorat. Das Pikrat,  $[(C_7H_7)_3N] \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ , entsteht bei der Oxydation desamins mit Bleidioxyd bei Gegenwart von Pikrinsäure in stark gekühlter Benzol-Petroläther-Lösung; es bildet metallglänzende, tiefblaue Krystalle und gibt dunkelblaue Lösungen, ganz wie die Tribromide von Wieland. Wegen seiner Zersetzlichkeit ließ es sich nur indirekt analysieren; seine Zusammensetzung ist jedoch einwandfrei dadurch bestimmt, daß es sich leicht wieder zum Tri-*p*-tolylamin reduzieren läßt unter Verbrauch von 1 Äquiv. Reduktionsmittel auf 1 Mol. zurückerhaltenes Amin.

Das Perchlorat,  $[(C_7H_7)_3N] \cdot (ClO_4)$ , von dem wir eine besonders große Beständigkeit erwarteten, haben wir bisher nicht, analog dem Pikrat, durch Oxydation desamins bei Gegenwart von Überchlorsäure darstellen können. Dagegen entsteht es ganz glatt nach einer anderen, recht interessanten Reaktion, nämlich durch Einwirkung des kürzlich von Gomberg<sup>9)</sup> beschriebenen Chlortetroxyds (aus Silberperchlorat in Äther-Lösung durch Jod dargestellt) auf das, ebenfalls in Äther gelöste, Tri-*p*-tolylamin. Das — nach dem Entdecker polymere — Chlortetroxyd wirkt also hier ganz wie ein Halogen, d. h. als Anion-Radikal, das die Tendenz hat, in den Ionen-Zustand überzugehen. Vor den Halogenen hat es den Vorzug, daß es nicht zur Bildung von Polyhaloiden Anlaß gibt; wie wir demnächst zeigen werden, läßt es sich auch in anderen Fällen mit Vorteil anwenden.

Das Tri-*p*-tolyl-aminiumperchlorat bildet ein dunkel violettstichig-blaues, krystallines Pulver und ist so beständig, daß sich bequem mit ihm arbeiten läßt; es löst sich, wenn auch schwer, mit dunkelblauer Farbe und ohne auffällige Zersetzung — allerdings mit saurer Reaktion, d. h. unter partieller Hydrolyse — in Wasser. Auf reduzierende Mittel, selbst auf Fe(II)-Salze, wirkt es, eben als Salz eines edlen Radikals, momentan oxydierend ein; dabei wird, wie die Formel es verlangt, auf 1 Mol. Salz 1 Äquiv. Reduktionsmittel verbraucht unter Rückbildung von 1 Mol. Tritolylamin.

Molekulargewichts-Bestimmungen des Perchlorats haben wir nicht ausgeführt, da seine Lösungen in der Hitze doch zu zersetzlich sind. Trotzdem dürfte es außer Zweifel stehen, daß die blauen Salze monomer sind; denn von den beiden evtl. zur Erwägung stehenden dimeren Formeln VII und VIII würde die zweite mit der leichten Rückverwandlung in das freie Triarylammin



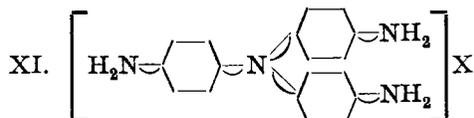
<sup>9)</sup> Am. Soc. 45, 398; C. 1923, III 895.

nicht im Einklang stehen, und beide würden die tiefe Farbe der Salze nicht erklären<sup>10)</sup>.

Unsere Auffassung, daß die Triarylamine gewissermaßen Ammonium-Radikale sind, kann daher durch die Darstellung der Triaryl-aminiums Salze als bewiesen gelten. Wir sehen darin eine Stütze für die von uns immer wieder verteidigte Radikal-Natur der sog. Dihydro-dipyridyle (natürlich mit den von uns gemachten Einschränkungen<sup>11)</sup>). Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, daß wir hier einwertige Ammonium-Radikale haben, die ihrer Zusammensetzung nach gesättigte Verbindungen, und Salze, die Radikale sind; im Einklang damit zeigen die blauen Salz-Lösungen ein Banden-Spektrum.

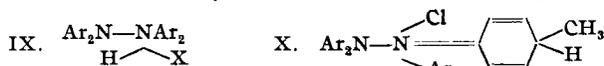
Bei den gewöhnlichen Ammoniumsalzen gelangt man durch Wegnahme einer der vier an den Stickstoff gebundenen Gruppen und des Säure-Restes zu dem den Salzen zugrunde liegenden Amin. Verfahren wir ebenso bei unseren Aminiums Salzen, d. h. nehmen wir ein Aryl und das Anion weg, so bleibt der Rest  $Ar_2N-$  übrig; die Triaryl-aminiums Salze können somit als „quaternäre“ Salze der von Wieland aufgefundenen Diaryl-stickstoff-Radikale betrachtet werden.

Wir beabsichtigen, die Untersuchung der Polyarylamine weiter, z. B. auch auf die N- und O-haltigen Substitutionsprodukte, auszudehnen. Wie wir durch Vorversuche festgestellt haben, läßt sich das Tri-*p*-amino-triphenylamin leicht zu tief grünblauen Lösungen oxydieren, in denen aller Voraussicht nach ebenfalls Triaryl-aminiums Salze vorliegen; auch das beständige Tribromid des Trianisylamins von Wieland gehört hierher. In diesen N- bzw. O-haltigen Salzen ist der Säure-Rest wahrscheinlich nicht mehr an den zentralen Stickstoff allein „gebunden“, sondern er gehört auch zu den drei Substituenten, d. h. die Ladung des Kations ist überhaupt nicht



lokalisiert<sup>12)</sup> (vergl. Formel XI); die Ähnlichkeit dieser „Triphenylamin-Farbstoffe“ mit den Triphenyl-methan-Farbstoffen liegt auf der Hand; allerdings wird sich nach den bisherigen Erfahrungen in der Triphenylamin-Reihe

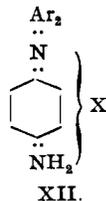
<sup>10)</sup> Den dunkelvioletten Salzen, die aus Tetratolyl-hydrazin mit Säuren entstehen, schreibt Wieland, B. 40, 4263 [1907], wegen ihrer intensiven Farbe nicht die Formel IX, sondern das chinoides Symbol X zu; eine ähnliche Umlagerung in ein chinoides



Gebilde wäre wegen des Fehlens des H-Atoms am Stickstoff in einem Körper VII nicht möglich.

<sup>11)</sup> z. B. B. 57, 161 [1924], 59, 435 [1926].

<sup>12)</sup> Man könnte auch daran denken, sie als „*meri*-chinoides“ Salze analog den Wursterschen Verbindungen durch das Symbol XII auszu-drücken; die andere Formulierung erscheint uns aber richtiger.



nicht die prächtige Mannigfaltigkeit der Farben finden wie in der Triphenylmethan-Reihe, vielmehr scheint es, daß die blauen und die grünen Töne ganz vorherrschen.

Während die Oxydation des Tri-*p*-tolylamins zum farbigen Perchlorat nur durch das freie Chlortetroxyd zustande kommt, wird das — offenbar unedlere<sup>13)</sup> — Triamino-triphenylamin schon durch die ätherische Lösung des Silberperchlorats allein, unter Abscheidung von Silber, in das Farbsalz verwandelt. Hier wirkt also das Silberperchlorat als Salz des edlen Metalls oxydierend. Auch sonst ist es<sup>14)</sup> u. U. ein ausgezeichnetes Mittel, um radikalartige Stoffe zu den Perchloraten zu oxydieren, es führt z. B. die *p*-Phenylen-diamine (die Radikale der Chinon-diimoniumsalze<sup>15)</sup>) glatt unter Silber-Ausscheidung in die *meri*-chinoiden Perchlorate über. Näheres hierüber wird bald mitgeteilt werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Tri-*p*-tolyl-aminium-pikrat.

Zu einer durch Kältemischung gekühlten Lösung von 0.5 g Tri-*p*-tolylamin und 1.0 g Pikrinsäure in einem Gemisch von etwa 100 ccm Benzol und 50 ccm Petroläther gibt man unter Umschütteln allmählich einen Überschuß von trockenem Bleidioxyd. Die Lösung färbt sich blau, die Hauptmenge des Farbsalzes bleibt am Bleidioxyd haften, das dadurch dunkel und backend wird. Schließlich wird die Lösung vom Niederschlag abdekantiert und letzterer noch einmal mit einem frischen Gemisch der gekühlten Lösungsmittel gewaschen. Methylalkohol entzieht dem Niederschlag das Aminium-pikrat und etwas Bleipikrat. Chloroform löst nur das Farbsalz. Die Lösungen sind tiefblau, werden aber nach einiger Zeit grün und schließlich braungelb. Bei schnellem Abdunsten der Chloroform-Lösung im Vakuum bleibt ein dunkelblaues, zähes Öl zurück; versetzt man jedoch die frische, gekühlte Chloroform-Lösung mit gleichfalls stark gekühltem Äther, so scheidet sich das Tritolyl-aminium-pikrat, hauptsächlich an den Wänden des Gefäßes, in dunkelblauen, nicht klebenden, metallisch glänzenden Krystallen aus. Beim Absaugen fing die Substanz auf der Nutsche sofort an, klebrig zu werden; nach einiger Zeit wurde sie wieder fest, war jedoch dann schon zersetzt (grün).

Die alkohol. Lösung des Pikrats macht aus Jodkalium sofort Jod frei; das hierbei gebildete Tritolylamin kann, nachdem das Jod mit Thio-sulfat wegtitriert ist, aus der alkalisch gemachten Lösung durch Äther ausgeschüttelt und, nach dem Trocknen mit Stangenkali, durch Eindampfen bestimmt werden.

Auf 0.369 g zurückerhaltenes Amin waren verbraucht 9.5 ccm  $n_{10}$ -Thio-sulfat, statt ber. 12.8 ccm.

Bei den folgenden Bestimmungen titrierten wir die Chloroform-Lösung des Pikrats mit einer HCl-haltigen Lösung von SnCl<sub>2</sub> in Eisessig auf farblos und bestimmten

<sup>13)</sup> Der unedlere Charakter der Triamino-Verbindung zeigt sich ferner darin, daß sie auch durch Jod (zu einem mit tiefgrüner Farbe löslichen, jodreichen Perjodid) oxydiert wird, während Triphenyl- und Tri-*p*-tolylamin sich nur durch Chlor oder Brom oxydieren lassen und ihre Aminiumsalze umgekehrt aus Jodkalium Jod freimachen.

<sup>14)</sup> Mitunter wirkt offenbar auch Silbernitrat ähnlich; vergl. z. B. die Oxydation der sog. Tetrahydro-dipyridyle (Bis-pyridonium-Radikale), A. W. Hofmann, B. 14, 1503 [1881], und des 9.10-Dihydro-acridins, Lehrbuch Meyer-Jacobson, II 3, 1088.

<sup>15)</sup> vergl. Weitz, König, v. Wistinghausen, B. 57, 159 [1924].

dann nach dem Alkalisch-machen das Tritolylamin durch Ausäthern usw. wie oben. Die beiden ersten Werte beziehen sich auf „rohe“ Lösungen, die durch Ausziehen des  $PbO_2$ -haltigen Gemisches mit Chloroform dargestellt waren; zu den beiden anderen Bestimmungen diente die mit Äther ausgefällte und unter Dekantieren gewaschene, aber nicht abgesaugte Substanz.

Auf 0.166, 0.257, 0.130, 0.090 g zurückerhaltenes Amin waren verbraucht 5.4, 8.7, 3.65, 3.2 ccm  $n_{10}$ - $SnCl_2$ , d. i. 93, 97, 81, 103% der Theorie.

#### Tri-*p*-tolyl-aminium-perchlorat.

1 g Tri-*p*-tolylamin, in der eben genügenden Menge (etwa 10 ccm) Äther gelöst, wird mit 0.5 g Jod, gleichfalls in wenig Äther, versetzt; dazu gibt man unter Kühlung mit Kältemischung eine Lösung von 0.8 g Silberperchlorat<sup>16)</sup> in 300 ccm Äther (durch Kochen am Rückflußkühler hergestellt) und saugt das ausgefallene Gemisch von Tritolyl-aminiumperchlorat und Silberjodid auf einer Glasnutsche ab. Durch Ausziehen mit kaltem, trockenem Chloroform (etwa 25 ccm) erhält man eine tiefblaue Lösung des Farbsalzes, aus der durch Zusatz von stark gekühltem Äther die feste Substanz als tief violettblaues, feines Krystallpulver ausfällt. Ausbeute bis 1.25 g = 93% der Theorie.

Das Salz ist im Exsiccator einige Tage haltbar; es schmilzt bei 123<sup>0</sup> und verpufft schwach bei wesentlich höherer Temperatur. Es löst sich mit tiefer, rein blauer Farbe schwer bzw. langsam<sup>17)</sup> in Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig, reichlich in Chloroform; die Lösungen sind zersetzlicher als die feste Substanz, besonders bei höherer Temperatur; am leichtesten tritt der Zerfall in der wäßrigen Lösung ein. Konz.  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$  und  $HCl$  lösen relativ reichlich und ohne Zersetzung. Reduktionsmittel, wie  $SnCl_2$ ,  $FeSO_4$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$  oder  $Na_2S$ ,  $KJ$ , bewirken sofortige Reduktion zu Tri-*p*-tolylamin, das dabei in der berechneten Menge und in relativ reinem Zustande (Schmp. 111–112<sup>0</sup> statt 117<sup>0</sup>) zurückerhalten wird. Auch Alkali zersetzt unter Bildung von Tritolylamin;  $H_2O_2$  ist ohne Einwirkung; mit  $NO$ -Gas waren die Resultate noch widersprechend. Versetzt man die alkohol. Lösung des Salzes mit Natriumnitrit, so tritt schnelle Zersetzung ein unter Bildung einer gelben Lösung (Nitroso-Verbindung?).

Die Bestimmung des Oxydations-Wertes und des bei der Reduktion entstaudenen Tritolylamins wurde in ähnlicher Weise ausgeführt wie beim Pikrat. Die Lösung der frisch dargestellten Substanz wird bei der Titration mit  $SnCl_2$  fast farblos (schwach gelb).

0.3030 g Sbst., in  $CHCl_3$  gelöst, verbr. 7.5 (statt ber. 7.8) ccm  $n_{10}$ - $SnCl_2$  und gaben 0.224 (statt ber. 0.225) g Amin.

0.3045 g Sbst., in  $CH_3.OH$  gelöst, verbr. 14.4 (statt ber. 15.7) ccm  $n_{20}$ - $FeSO_4$  und gaben 0.2142 (statt ber. 0.2260) g Amin.

Nach 1-tägigem Stehen im Exsiccator entstanden bei der Titration mit  $SnCl_2$  schon braun gefärbte Lösungen, und der Oxydationswert war geringer:

0.3021 g Sbst. verbrauchten dann 6.6 (statt ber. 7.8) ccm  $n_{10}$ - $SnCl_2$ .

Das Salz kann auch so analysiert werden, daß man seine alkoholische Lösung mit wäßrigem  $SO_2$  reduziert und das ausgefällte, krystallisierte Amin absaugt und wägt;

<sup>16)</sup> d. h. das Chlortetroxyd wird erst in der Lösung desamins (das, wie gesagt mit Jod nicht reagiert) dargestellt; das ist bequemer, als wenn man die Tetroxyd-Lösung vorher für sich bereitet.

<sup>17)</sup> Anfeuchten mit einem organischen Lösungsmittel begünstigt den Lösungsvorgang sehr; dasselbe hat Wieland (l. c.) bei seinen Tribromiden schon beobachtet.

0.3124 g Salz gaben so 0.211 (statt ber. 0.232) g Amin = 91 % d. Th.; etwas Amin war noch im alkoholisch-wäßrigen Filtrat enthalten.

Bei der Perchlorat-Bestimmung nach K. A. Hofmann<sup>18)</sup> (Glühen mit Soda) gaben 0.3278 g Salz 0.1275 g AgCl = 9.6 statt ber. 9.2 % Cl. Die qualitative Untersuchung des Halogensilbers zeigte, daß es frei von Jod war.

Die Natur des Anions ergibt sich auch aus der direkten Fällung von KClO<sub>4</sub> nach Arndt<sup>19)</sup>: Das in absol. Alkohol gelöste Salz wurde mit einer ebensolchen Lösung von H<sub>2</sub>S reduziert, der Schwefel abfiltriert und eine absol.-alkohol. Lösung von Kaliumacetat zugesetzt; das KClO<sub>4</sub> wurde noch mit CHCl<sub>3</sub> ausgewaschen.

0.3069 g Salz gaben so 0.1082 g KClO<sub>4</sub> = 25.3 statt ber. 25.7 % ClO<sub>4</sub>.

Bei der Einwirkung von Bleidioxid oder Bleitetraacetat auf die Lösung des Tri-*p*-tolylamins in Eisessig tritt ebenfalls Blaufärbung ein, was auf die Bildung eines Tritolyl-aminiumacetats zurückgeführt werden muß; die blauen Lösungen sind jedoch, besonders auf H<sub>2</sub>O-Zugabe, recht zersetzlich. In Benzol-Lösung mit festem Bleitetraacetat erhält man das Aminiumacetat als dunkelblaues Öl, untermischt mit überschüssigem Tetraacetat, von dem es sich nicht trennen läßt.

#### Versuche mit Triphenylamin.

Oxydiert man die Lösung von Triphenylamin + Pikrinsäure in Eisessig mit Bleitetraacetat, so färbt sie sich für einen Augenblick blau und wird dann olivgrün; schließlich entsteht eine rotgelbe Lösung, in der das *meri*-chinoide *N,N'*-Tetra-phenyl-benzidin-Salz<sup>20)</sup> anzunehmen ist. Oxydiert man dann mit dem Tetraacetat weiter, so wird die Lösung wieder grün und schließlich blau; sie enthält jetzt das *holo*-chinoide *N,N'*-Tetra-phenyl-benzidin-Salz und läßt sich mit SnCl<sub>2</sub> über rotgelb auf farblos titrieren.

In CHCl<sub>3</sub>-Lösung mit Pikrinsäure + PbO<sub>2</sub> gibt das Triphenylamin sofort die rotgelbe Lösung des *meri*-chinoiden Benzidin-Salzes. Mit Jod + AgClO<sub>4</sub> in ätherischer Lösung entsteht ein blauer Niederschlag, der sich aber in CH<sub>3</sub>.OH nur mehr mit olivgrüner Farbe löst.

### 367. Richard Kuhn und Walter Ziese: Über die Verknüpfungsstelle der Traubenzucker-Reste in der Stärke; Abbau von Monomethyl-trihexosan zur 6-Methyl-glucose.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer, Akad. d. Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 10. August 1926.)

#### Monomethyl-trihexosan.

40 g Trihexosan, aus Kartoffel-Stärke nach A. Pictet und R. Jahn<sup>1)</sup> bereitet, zweimal mit Alkohol umgefällt ( $[\alpha]_D^{20} = +163.6^{\circ}$  in Wasser), werden in 150 ccm 30-proz. Natronlauge gelöst und bei Zimmer-Temperatur im Laufe von 3 Stdn. tropfenweise unter lebhaftem Rühren mit 140 g Dimethylsulfat und weiteren 300 ccm 30-proz. Natronlauge versetzt. Ein Teil des Reaktionsproduktes fällt gegen Ende der Methylierung als teigige Masse aus. Man extrahiert erschöpfend mit Chloroform, trocknet die Chloroform-Auszüge

<sup>18)</sup> B. 43, 1081 [1910].    <sup>19)</sup> B. 59, 446 [1926].

<sup>20)</sup> vergl. Piccard, B. 46, 1846 [1913].

<sup>1)</sup> Helv. 5, 640 [1922].