

**450. D. Vorländer, Erich Fischer und Hans Wille:
Über das symmetrische Triphenyl-benzol, ein Beitrag zur Kenntnis
der amorphen Harze und Lacke.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. S.]
(Eingegangen am 16. September 1929.)

Das 1.3.5-Triphenyl-benzol kann einerseits infolge seiner zentrosymmetrischen und verzweigten Struktur keine kryst.-flüssigen Abkömmlinge geben, andererseits könnten Substitutionsprodukte des Kohlenwasserstoffs entsprechend der früher erörterten Theorie der Harz- und Lack-Bildung¹⁾ unterkühlbare amorphe Schmelzen bilden. Beide Voraussetzungen hat das Experiment bestätigt. Der gut krystallisierende Kohlenwasserstoff selbst erstarrt aus der amorphen Schmelze unter allen Umständen ohne wesentliche Unterkühlung zur kr.-festen Masse. Sobald man den Kohlenwasserstoff bromiert, nitriert, aminiert usw., entstehen gleichfalls schön krystallisierende Substitutionsprodukte, die aber infolge der Dissymmetrie des Moleküls aus der amorphen Schmelze bei der raschen Abkühlung zu amorphen, wasserklaren, farblosen und bei 15–20° dauernd haltbaren Lacken erstarren; beim Anwärmen werden die Lacke wieder krystallin-fest. Man kann die leicht zugänglichen Verbindungen als Demonstrations-Präparate empfehlen.

In dem durch Nitrierung des *symm.* Triphenyl-benzols von uns gewonnenen, bisher unbekanntem Mononitro-triphenylbenzol steht die Nitrogruppe in Parastellung an einem der drei äußeren Phenyle, $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, denn durch Oxydation mit Chromsäure entsteht schließlich, neben Benzoesäure und Kohlendioxyd, nur *p*-Nitro-benzoesäure, 14% vom angewandten Nitro-kohlenwasserstoff. Etwa 56% desselben kann man zu 5-[*p*-Nitro-phenyl]-3-phenyl-benzol-1-carbonsäure, $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$, abbauen, und nur 2% erscheinen als 5-[*p*-Nitro-phenyl]-benzol-1.3-dicarbon-säure, $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$. Aus den Strukturformeln ist zu ersehen, daß die Abkömmlinge der Monocarbon-säure leichter als die der Dicarbon-säure amorphe Lacke bilden.

Auch das *a*-Tetranitro-triphenylbenzol Mellins²⁾ gibt bei der Oxydation als Endprodukt *p*-Nitro-benzoesäure, doch keine Benzoesäure und keine mehrfach nitrierte Benzoesäure; kann also als 1.3.5-Tris-[*p*-nitro-phenyl]-2-nitro-benzol, $(\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{NO}_2$, angesehen werden.

Das *p*-Monoamino-triphenylbenzol hat nur schwach aminische Eigenschaften, läßt sich aber leicht acetylieren zum Monoacetyl- und etwas schwieriger zum Diacetylamid, von denen das Monoacetylamid gegen Alkalien und Säuren auffallend beständig ist, während das Diacetylamid glatt in Monoacetylamid übergeht. Hier gilt also keinesfalls der gelegentlich abgeleitete Satz, wonach Radikale, die leicht (schwer) einzuführen, auch leicht (schwer) durch Verseifung wieder abzuspalten sind.

Wir fanden, daß die Acetylverbindungen des *p*-Monoamino-biphenyls³⁾ und des Benzidins sich ähnlich verhalten wie unser acetyliertes *p*-Monoamino-triphenylbenzol; mit der Verzweigung des Kohlen-

¹⁾ Vorländer, Ztschr. physikal. Chem. **105**, 246 [1923]; Chem. Krystallographie d. Flüssigkeiten, Leipzig, 1924; B. **58**, 1896 [1925]; Ley u. Kirchner, Ztschr. anorgan. Chem. **173**, 399 [1927].

²⁾ B. **23**, 2535 [1890].

³⁾ Friedel und Rassow, Journ. prakt. Chem. [2] **63**, 456 [1901].

wasserstoffkerns hat somit das Verhalten der Acetylamide nichts zu tun. Wenn man Tetraacetyl-benzidin⁴⁾ (Schmp. 174⁰) zur Acetyl-Bestimmung mit Alkalien kocht, dann mit Phosphorsäure destilliert, so werden genau 2 Mol. Essigsäure abgespalten unter Bildung von Diacetyl-benzidin. Überraschend war, daß sich das Monoacetyl-amino-triphenylbenzol, obgleich doch die Acetylgruppe anscheinend so fest sitzt, in schwefelsaurer Aufschlammung durch salpetrige Säure bei Zimmer-Temperatur spalten und das Amin dann diazotieren ließ. Hierbei entsteht wohl ein Nitroso-acetylamid als Zwischenprodukt, welches das Acetyl leichter abgibt als das Nitrosyl.

Beschreibung der Versuche.

Nach Englers⁵⁾ Vorschrift erhielten wir während 3 Monaten aus 300 g Acetophenon und Chlorwasserstoff bei Zimmer-Temperatur 164 g Triphenyl-benzol, während Reddeliens vortreffliche Vorschrift⁶⁾ schneller zum Ziele führt: 300 g Acetophenon, 300 g Anilin und 15 g Anilin-Hydrochlorid wurden bei 170–175⁰ 1 Stde. unter trockenem Kohlendioxyd erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge Anilin bei 180–190⁰ und nach längerer Digestion des Rückstandes mit Essigsäure konnten aus dem Rückstande nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig 124 g reines 1.3.5-Triphenyl-benzol, Schmp. 160⁰, erhalten werden.

p-Nitro-1.3.5-triphenyl-benzol.

Zu einer siedenden Lösung von 60 g *symm.* Triphenyl-benzol in 600 ccm Eisessig wurden im Verlaufe von 15 Min. 150 g rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1.52) zugefügt. Die Reaktions-Temperatur darf 120⁰ nicht überschreiten, da sonst die Bildung höherer Nitrokörper bevorzugt wird. Beim Abkühlen krystallisiert die Mononitroverbindung in weißen Nadeln aus; nach dem Umlösen aus Eisessig Schmp. 142–143⁰ (korr.). Ausbeute: 34 g. Aus der Mutterlauge konnten weitere Mengen gewonnen werden: nach 2-stdg. Stehen: 2 g, Schmp. 139⁰, nach weiterem 12-stdg. Stehen: 1 g, Schmp. 138⁰, nach weiterem 36-stdg. Stehen: 2 g, Schmp. 138⁰. Die Gesamtausbeute an Mononitroprodukt betrug bis zu 70% der Theorie. Die Mutterlaugen enthalten ein Gemisch verschiedener Nitrokörper. So ergaben die folgenden Krystallisationen Mischungen mit dem über 300⁰ schmelzenden α -Tetranitro-triphenylbenzol⁷⁾, das zwar in Eisessig schwer löslich ist, aber weniger krystallisations-fähig als der Mononitrokörper. Ein isomeres Mononitro-triphenylbenzol konnte weder aus den Mutterlaugen, noch durch fraktionierte Krystallisation der Nitroverbindung selbst isoliert werden.

Mononitro-triphenylbenzol ist löslich in Äther, Aceton, Weingeist, Methanol, Benzol, Toluol, Nitro-benzol, schwerer löslich in Eisessig, Petrol-äther; unlöslich in Wasser. In konz. Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung auf.

$C_{24}H_{17}NO_2$. Ber. C 82.1, H 4.8, N 4.0, Mol.-Gew 351.
Gef. „ 81.8, 82.9, „ 4.7, 4.7, „ 4.5, 4.0, „ . (in Benzol)

312, 340.

⁴⁾ Triacetyl-benzidin schmilzt bei 217⁰ und Tetraacetyl-benzidin bei 174⁰ in Übereinstimmung mit Pawlewski u. Tuleja, B. **31**, 663 [1898].

⁵⁾ B. **7**, 1123 [1874].

⁶⁾ Wir verdanken diese Angaben der freundlichen Mitteilung von Hrn. Prof. Dr. Reddellen. ⁷⁾ B. **23**, 2535 [1890].

Weiß, stark doppelbrechende, prismatische Tafeln; schmilzt glatt amorph-flüssig. Beim Abkühlen hält sich die amorphe Schmelze im unterkühlten Zustand neben den festen Krystallen; auch bei gelindem Anwärmen der amorphen Schmelze wachsen die festen Krystalle nur ganz allmählich; bei weiterem Erkalten wird die amorphe Schmelze zähflüssig und schließlich lackartig, spröde und fest. Beim Reiben und Brechen wird das spröde Glas teilweise doppelbrechend; nicht kr.-fl.

Die Mutterlaugen, aus denen kein Mononitro-triphenylbenzol mehr krystallisierte, wurden mit Wasser versetzt. Die gefällte, flockige Masse wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit wenig Alkohol 30 Min. ausgekocht. Ein Teil a ging in Lösung, während eine harzige Masse b zurückblieb. Teil a wurde eingengt, wobei sich ein gelbes, schmieriges Produkt abschied. Dekantiert und wieder eingedampft, ergab die alkohol. Lösung schließlich ein gelblich-weißes Gemisch, Schmp.: Sintern 95—100°; klare Schmelze: 130—140°.

Die harzige Masse b wurde mit viel Alkohol ausgekocht, wobei nicht alles in Lösung ging. Die dekantierte Flüssigkeit ließ nach dem Eindampfen sofort einen weißgelben Körper fallen, der sich ebenfalls als Gemisch offenbarte: 1. Gelbes, amorphes Produkt, aus Eisessig nicht umkrystallisierbar. Schmp.: Sintern 70—75°; klare Schmelze bei 85°. 2. Rein weiße Sphärokrystalle, Schmp. 107° (β -Tetranitro-triphenylbenzol nach Mellin, Schmp. 108°).

Oxydation des *p*-Nitro-triphenylbenzols mit Chromsäure.

Von den vielen Oxydationsversuchen sei einer hier angeführt: Man versetzt im Laufe von 4 Stdn. eine Lösung von 10 g Mononitro-triphenylbenzol in 75 ccm Eisessig bei 80—90° mit 50 g Chromsäure-anhydrid. Durch Übersättigen der Oxydationsmischung mit Sodalösung und durch Aufkochen kann der Hauptanteil des Chroms als Chromoxyd-hydrat gefällt werden. Diese voluminösen Niederschläge wurden 5-mal mit Sodalösung ausgekocht und sämtliche Filtrate vereinigt, deren Menge etwa 3 l betrug. Die gelben Filtrate ergaben beim Ansäuern mit Salzsäure einen weißen Körper a in Flocken, der filtriert und mit Wasser gewaschen wurde (5.6 g). Das saure Filtrat b betrug in seiner Menge jetzt etwa 3.3 l.

In Wasser lösliche Oxydationsprodukte: Das Filtrat b wurde mit schwefliger Säure versetzt und in einem Extraktions-Apparat nach Schacherl⁸⁾ mit 750 ccm Äther erschöpfend ausgezogen. Der ätherische Auszug ergab nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Äthers beim Abdunsten 1.6 g festen Rückstand, aus welchem mit Wasserdampf Benzoesäure (1.2 g) gewonnen wurde. Der von Benzoesäure befreite, bräunliche Rückstand wog 0.4 g; er war in Alkalien löslich und enthielt Stickstoff. Nach 3-maligem Auskochen des Rückstandes mit Toluol ging etwa $\frac{1}{3}$ in Lösung. Zurück blieb ein brauner, in Soda löslicher Rückstand. Aus der Toluol-Lösung wurde reine *p*-Nitro-benzoesäure abgeschieden; Schmp. 237° nach der Reinigung über das Bariumsalz und nach dem Umkrystallisieren aus Wasser.

Ber. N 8.4, Äquiv.-Gew. 167. Gef. N 8.8, Äquiv.-Gew. 160.

Methylester: Schmp. 94°.

⁸⁾ vergl. Journ. prakt. Chem. [2] 108, 356 [1925].

5-[*p*-Nitro-phenyl]-benzol-1.3-dicarbonsäure.

Der braune Rückstand enthält die 5-[*p*-Nitrophenyl]-benzol-1.3-dicarbonsäure. Diese konnte durch Umkrystallisieren aus Alkohol, dann aus heißem Wasser gereinigt werden; schwach gelbliche Nadeln; Schmp. 300° (korr.) unt. Zers. (Sintern bei 294°); löslich in Alkalien.

Die Säure ist löslich in kaltem Aceton, in heißem Wasser, Weingeist, Methanol, Eisessig, fast unlöslich in Toluol, Benzol, Xylol, Chloroform, unlöslich in Petroläther; sie ist löslich in konz. Ammoniak und wird bei Verdünnung mit Wasser nicht abgeschieden; zweiseitige Säure.

$C_{14}H_9O_6N$. Ber. C 58.5, H 3.1, N 4.9, Äquiv.-Gew. 144.

Gef. „ 57.9, „ 3.8, „ 5.0, „ 149, 135.

Zur Kennzeichnung dieser neuen Säure wurden Ester dargestellt: 0.5 g Säure in 10 ccm des betreffenden wasser-freien Alkohols aufgelöst und mit 3 Mikro-tropfen reiner konz. Schwefelsäure versetzt, 1 Stde. im Wasserbade zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen krystallisieren die Ester aus; sie wurden aus dem entsprechenden Alkohol umgelöst.

Dimethylester: Weiße, doppelbrechende Blättchen; schmilzt unter dem Heizmikroskop amorph auf und erstarrt beim Abkühlen krystallinisch (Sintern bei 241°), Schmp. 246° (korr.) unt. Zers. Schwer löslich in Benzol, Toluol, Methanol.

$C_{16}H_{13}O_6N$. Ber. N 4.4. Gef. N 4.1.

Diäthylester: Weiße, doppelbrechende Nadelchen; Schmp. 172—174°; löslich in Weingeist, Chloroform; schmilzt amorph auf. Die unterkühlte amorphe Schmelze wird beim Erwärmen kr.-fest.

$C_{18}H_{17}O_6N$. Ber. N 4.1. Gef. N 4.6.

In Wasser schwer lösliche Oxydationsprodukte: Das aus 10 g Mononitro-triphenylbenzol durch die Oxydation mit Chromsäure entstandene und mit Salzsäure aus dem soda-alkalischen Filtrat abgeschiedene Oxydationsprodukt a wurde getrocknet (5.6 g) und aus Toluol oder Xylol umkrystallisiert, wobei feine, weiße Nadelchen der

5-[*p*-Nitro-phenyl]-3-phenyl-benzol-1-carbonsäure erhalten wurden. Schmp. 215.5° (korr.).

Die amorph aufgeschmolzene Säure erstarrt nach geringer Unterkühlung zu einer fächerförmigen Krystallmasse, welche beim Anwärmen in eine zweite, etwas höher schmelzende, kr.-feste Phase übergeht. Die Säure ist einbasisch; in der Kälte löslich in Aceton, in der Wärme in Methanol, Weingeist, Äther, Toluol, Xylol, Eisessig; schwer löslich in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff; unlöslich in Wasser und Petroläther. In konz. Schwefelsäure löst sich die Säure allmählich ohne Färbung auf.

$C_{19}H_{13}O_4N$. Ber. C 71.5, H 4.1, N 4.4, Äquiv.-Gew. 319.

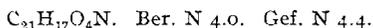
Gef. „ 71.2, „ 4.7, „ 4.8, „ 310, 315.

Methylester: 0.2 g Säure wurden mit 5 ccm Methanol und 1 Mikro-tropfen reiner konz. Schwefelsäure im Wasserbade 2 Stdn. erwärmt. Nach dem Abkühlen krystallisierte der Methylester in sternförmig angeordneten, farblosen Nadeln aus; nach dem Umkrystallisieren aus Methanol Schmp. 155—156° (korr.). Die amorphe Schmelze läßt sich leicht unterkühlen und erstarrt beim Impfen kr.-fest; löslich in Chloroform, Benzol, Toluol.

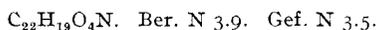
$C_{20}H_{15}O_4N$. Ber. N 4.2, Mol.-Gew. 333. Gef. N 4.5, Mol.-Gew. (in Benzol) 323.

Äthylester: 0.5 g Säure, in 10 ccm absol. Alkohol gelöst, mit 3 Mikro-tropfen reiner konz. Schwefelsäure versetzt, wurden 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach

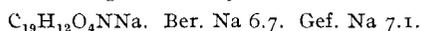
dem Abkühlen erschienen lange, weiße Nadeln, die aus absol. Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 121° (korr.). Die unterkühlte amorphe Schmelze erstarrt erst beim Impfen kr.-fest. Löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, Toluol, Weingeist.



n-Propylester: Krystallisiert aus Propylalkohol in weißen Nadeln; Schmp. 133—136° (korr.), verhält sich beim Unterkühlen der amorphen Schmelze ähnlich wie der Äthylester. Löslich in Chloroform, Benzol, Weingeist, Schwefelkohlenstoff.

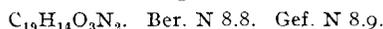


Natriumsalz: Entsteht aus der in heißer verd. Sodalösung gelösten Säure als seidig schimmernder, feiner Niederschlag; verhältnismäßig schwer in kaltem Wasser löslich und aus heißem Wasser gut umzukrystallisieren.

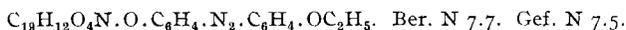


Säurechlorid: 0.5 g Säure wurden mit 5 g Thionylchlorid bis zur Lösung und dann noch 2 Stdn. im Wasserbade erhitzt. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum bleibt ein gelbliches Öl zurück, das nach einigem Stehen sphärokrystallinisch erstarrt. Nach dem Auswaschen des Säurechlorids mit kaltem Petroläther wurden weiße Nadelchen erhalten, Schmp. 90.5°, die sich sehr leicht in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff, sonst in Äther, Benzol, fast gar nicht in Petroläther lösten.

Säureamid: 0.5 g Säurechlorid wurden mit 10 ccm Äther übergossen und mit 20 ccm 30-proz. wäßrigem Ammoniak kalt geschüttelt; weiße Nadeln aus Weingeist; Schmp. 175—176° (korr.); schmilzt nach vorheriger Umwandlung in eine zweite kr.-feste Phase amorph auf und kann durch Impfen und Anwärmen wieder zur Krystallisation gebracht werden. Löslich in kaltem Chloroform, Weingeist. Schwer löslich in kaltem Toluol.



[*p*-Äthoxy-phenylazo]-phenolester der Säure: Die Lösung von 0.5 g Säurechlorid in 10 ccm Benzol wurde mit 0.4 g wasser-freiem *p*-Phenetolazo-phenol, danach mit 5 Tropfen Pyridin versetzt und auf dem Wasserbade $\frac{1}{4}$ Stde. gelinde erwärmt. Nach dem Durchschütteln mit verd. Schwefelsäure und mit Sodalösung ergibt die Benzol-Lösung beim Verdunsten einen gelbbraunen Körper, der aus Aceton in kleinen, gelben Nadeln (neben viel amorph unterkühlter Substanz) krystallisiert. Durch Verreiben mit wenig Äther wurde eine vollständigere Krystallisation erreicht. Schmp. 104—106° (nach Sintern). Die amorphe Schmelze wird nur beim Impfen und Erwärmen kr.-fest.



In der großen Neigung zur Bildung unterkühlter amorpher Schmelzen macht sogar der *p*-Azophenetol-ester keine Ausnahme.

Oxydation der Säure $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ mit Chromsäure.

Die auf 110—120° erhitzte Lösung von 0.5 g Säure in 15 ccm Eisessig versetzt man allmählich mit 2.5 g Chromsäure-anhydrid. Nach Beendigung der Oxydation und nach Ausfällung des Chroms als Oxydhydrat wurde aus dem soda-alkalischen Auszug desselben mit verd. Salzsäure zunächst unveränderte Säure gefällt. Der ätherische Auszug des salzsauren Filtrats hinterließ eine Säure als weißliches Pulver, welches durch Behandlung mit heißem Toluol in einen toluol-löslichen Teil a und einen schwer löslichen

Teil b zerlegt werden konnte. Nach Reinigung des aus Wasser umkrystallisierten, in Toluol löslichen Teils a wurden längliche, schwach gelbe Blättchen von *p*-Nitro-benzoesäure erhalten; Schmp. 234–236⁰ (korr.). Der in Toluol schwer lösliche Teil b bestand aus der zweibasischen, oben beschriebenen *p*-Nitrophenyl-benzol-dicarbonensäure C₁₄H₉O₆N; gelbliche Nadeln aus kochendem Wasser; Schmp. gegen 298⁰ unt. Zers.

Oxydation des *p*-Nitro-triphenylbenzols mit Salpetersäure.

Eine Mischung von 0.5 g Mononitro-triphenylbenzol mit 12 ccm konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) und 6 ccm Wasser wurde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach 12 Stdn. war der Nitrokörper gummi-artig zäh, später ölig. 80-stdg. Erhitzen verwandelte ihn in ein hellgelbes Pulver. Nach 260-stdg. Einwirkung wurden durch Filtration ein fester, gelber Körper a und ein saures Filtrat b erhalten. a enthielt kein unverändertes Mononitro-triphenylbenzol und hatte keine sauren Eigenschaften. Beim Auskochen mit Eisessig ergab sich ein krystalliner, gelber Körper mit dem unscharfen Schmp. höher als 260⁰ und den Eigenschaften von Mellins α -Tetranitro-triphenylbenzol.

C₂₄H₁₄O₈N₄. Ber. N 11.5. Gef. N 11.3.

Das saure Filtrat b wurde mit Äther extrahiert. Der Äther hinterließ schwach gelbe Krystalle von *p*-Nitro-benzoesäure, die durch Sublimation bei 210–230⁰ gereinigt werden konnte.

p-Amino-triphenylbenzol.

Zur Reduktion des *p*-Nitro-triphenylbenzols diente eine Lösung von 500 g Zinnchlorür in 750 ccm Eisessig, gesättigt mit trockenem Chlorwasserstoff. Eine Lösung von 10 g Mononitro-triphenylbenzol in 150 ccm Eisessig wurde mit 200 ccm der Zinnchlorür-Lösung 3 Stdn. unter dauerndem Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte ein Zinndoppelsalz aus, welches mit überschüssiger, kalter, 20-proz. Natronlauge und mit Äther das freie Amin ergab. Ein großer Teil desamins bleibt als Hydrochlorid in der Eisessig-Lösung und scheidet sich nach Zusatz von Wasser als freies Amin in schönen Krystallen aus; 10 g Nitroprodukt lieferten 6–7 g Amino-triphenylbenzol. Schmp. 138.5⁰ (korr.) nach dem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol. Die amorphe Schmelze desamins hält sich im unterkühlten Zustand neben den festen Krystallen. Bei Zimmer-Temperatur und bei gelindem Erwärmen fangen die festen Krystalle langsam an zu wachsen; nicht kr.-fl. Die amorphe Schmelze wird beim Erkalten allmählich zähflüssig, dann harzig, schließlich fest und spröde; beim Reiben und Brechen wird der amorphe spröde Lack stellenweise doppelbrechend; ganz allmählich wachsen auch in dem spröden Lack feste Krystalle heran. Das Amin bildet luft-beständige, nahezu farblose Blättchen oder Tafeln aus Alkohol, Äther oder Eisessig. Es ist unlöslich in Wasser, in verd. Säuren und Laugen; etwas löslich ist es in starker Salzsäure; mit Eisenchlorid und Chlorkalk entsteht keine Färbung; in heißer konz. Schwefelsäure ist das Amin mit schwach violetter Färbung löslich. Chromsäure-anhydrid und Eisessig zersetzen in der Wärme das Amin unter Bildung von Benzoessäure.

C₂₄H₁₉N. Ber. C 89.7, H 5.9, N 4.4.

Gef. „ 89.6, 89.5, „ 5.8, 6.2, „ 4.3, 4.2.

Hydrochlorid: In die Lösung desamins in der 10-fachen Menge Äther wurde unter Eiskühlung getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach wenigen Minuten bildete sich das Hydrochlorid als weiße, voluminöse, krystalline Masse. Es ist leicht löslich in kaltem Methanol, in Aceton, sehr schwer löslich in Äther. Von Wasser wird es allmählich zerlegt. Schmp. etwa 204—206°.

$C_{24}H_{19}N, HCl$. Ber. HCl 10.2. Gef. HCl 9.8.

Eine heiße, alkohol. Lösung des Hydrochlorids bildet mit Wasser eine Emulsion, die beim Erhitzen wieder verschwindet. Nach kurzer Zeit krystallisiert das freie Amin in weißen Nadeln aus. Schmp. 138°.

Acetylierung des *p*-Amino-triphenylbenzols.

Monoacetylamid: 2 g fein gepulvertes Amin und 8 ccm Essigsäure-anhydrid wurden auf 100° erwärmt. Schon nach 4—5 Min. begann in der Wärme die Ausscheidung der Acetylverbindung in weißen Nadeln; aus Eisessig umkrystallisiert: Schmp. 244° (korr.). Doppelbrechende Prismen, schmelzen unzersetzt amorph auf und erstarren beim Abkühlen zu einem spröden Lack, der beim Wiederanwärmen in feinen Nadeln krystallisiert; eine zweite kr.-feste Phase ist beobachtet worden.

$C_{24}H_{18}N.CO.CH_3$. Ber. C 86.0, H 5.8, N 3.9. Gef. C 86.0, H 5.7, N 3.9.

Gegen kochende verd. Schwefelsäure, Salzsäure (spez. Gew. 1.1), Kalilauge (40-proz), ja selbst gegen schmelzendes Ätzkali (während 1—2 Min.) ist das Monoacetylamid äußerst beständig. Längere Einwirkung konz. alkohol. Kalilauge führte schließlich zur Verseifung:

2 g Acetylamid wurden in einem Kupferkolben am Rückflußkühler mit einer Mischung von 20 g Ätzkali und 150 ccm Weingeist 260 Stdn. ununterbrochen zum Sieden erhitzt. Nach dieser Behandlung befand sich im Kolben eine gelbliche Emulsion, die, mit viel Wasser versetzt, einen fast farblosen, pulverigen Körper abschied, der sich nach dem Waschen mit Wasser und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als Amino-triphenylbenzol erwies; farblose Tafeln; Schmp. 137.5—138.5°.

Bei der Natron-Schmelze des Acetylamids oder desamins unter Luft-Zutritt bei 230—250° entsteht ein dunkel violetter Farbstoff; unlöslich in Säuren und Alkalien; gibt mit Zinkstaub und alkohol. Alkalilauge (oder Hydrosulfit) eine farblose Küpe, aus der an der Luft rotviolette Flocken ausfallen.

Bei der Nitrierung desamins und des Acetylamids entstanden verschiedene, nicht gut krystallisierende Verbindungen.

Diacetylamid: 2 g gepulvertes Amin wurden mit 18 ccm Essigsäure-anhydrid 1 Stde. auf 100° erwärmt. Beim Abkühlen krystallisieren lange weiße Nadeln aus; umkrystallisiert aus warmem Eisessig: Schmp. 146° (korr.). Löslich in Chloroform, Äther, Benzol, Toluol, Weingeist, Eisessig. Die amorphe Schmelze wird unterkühlt zu einem Lack, der durch Impfen und Anwärmen wieder krystallinisch-fest wird. Die Diacetylverbindung entsteht dann, wenn ein Überschuß an Acetylierungsmittel längere Zeit auf das Amin oder dessen Monoacetylverbindung einwirkt. Erhöhung der Temperatur, auch Zusatz von wasser-freiem Natriumacetat beschleunigen die Reaktion. Die Krystallisationsfähigkeit des Diacetylamids ist nicht so groß wie bei der Monoacetylverbindung.

$C_{24}H_{17}N(CO.CH_3)_2$. Ber. C 82.9, H 5.7, N 3.5, Mol.-Gew. 405.

Gef. „ 82.2, „ 5.5, „ 3.5, „ (in Benzol) 406.

Verseifung: Eine Lösung von 0.1 g Diacetylamid in 5 ccm Alkohol wurde mit 0.5 g festem gepulvertem Ätzkali versetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler erhitzt. Beim Verdünnen der alkohol. Lösung mit viel Wasser und beim Ausschütteln

mit Äther erhielten wir weiße Nadeln des Monoacetylaminotriphenylbenzols; Schmp. 243° (korr.).

0.5 g Diacetylamid wurden mit 150 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.1) 144 Stdn. ununterbrochen zum Sieden erhitzt. Das dann mit Äther aufgenommene, aus Weingeist umkristallisierte Reaktionsprodukt bestand aus Monoacetylamid; Schmp. 242° (korr.).

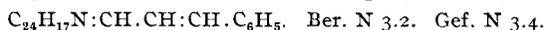
Untersuchung von Kondensprodukten des *p*-Amino-triphenylbenzols mit aromatischen Aldehyden.

Äquimolekulare Mengen Amin und Aldehyd wurden in alkohol. Lösung auf dem Wasserbade 1–3 Stdn. erwärmt. Beim Abkühlen, manchmal erst beim Einengen, schieden sich die Reaktionsprodukte ab, die sämtlich nach dem Schmelzen im amorphen Zustande als unterkühlte Lacke oder Gläser zu erstarren vermögen.

Benzalderivat: Schwach gelbe, doppelbrechende Krystalle; Schmp. 151°.



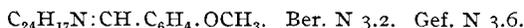
Zimtaldehyd-Derivat: Bereits in der Wärme begann sich das braun gefärbte Kondensprodukt abzuscheiden. Es wurde aus Aceton umgelöst; gelbes, doppelbrechendes Krystallpulver oder gelbe Nadeln; Schmp. 179° (korr.).



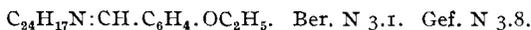
p-Nitro-benzalderivat: Beim Eindunsten der Reaktionsflüssigkeit schied sich das hellgelbe Kondensprodukt ab; aus Aceton umgelöst; gelbe, prismatische, harte und spröde Krystalle; 2 kr.-feste Phasen; Schmp. 228° (korr.).



p-Methoxy-benzalderivat: 0.31 g Amin und 0.14 g Anisaldehyd wurden zusammengeschmolzen und 1 Stde. bei 100° gehalten. Die erstarrte, gelbe Schmelze gibt beim Ausziehen mit Alkohol ein gelbes Krystallpulver. Schmp. 196–198° (korr.); schmilzt amorph auf und kann durch Impfen und Anwärmen mühsam zur Krystallisation gebracht werden.



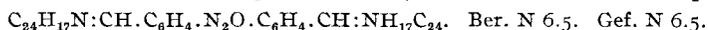
Äthoxy-benzalderivat: 0.32 g Amin und 0.14 g Aldehyd wurden zusammengeschmolzen. Die Schmelze blieb unterkühlt flüssig und wurde beim Verreiben mit Äther krystallin. Aus Alkohol und Aceton mehrmals umkristallisiert: kleine Nadeln, Schmp. 177° (korr.).



Terephthalderivat: Nach dem Erkalten der heißen Mischung schied sich die gelbe Verbindung ab; in Äther und Chloroform löslich; in Petroläther fast unlöslich; aus Benzol krystallisiert, Schmp. 272° (korr.) unter Farbumschlag nach rotbraun. Beim Abkühlen tritt noch über 200° eine trübe, gelbe Schmelze auf; vermutlich zwei kr.-feste Formen. Krystallpulver oder nadelige Krystalle, streichbar, plastisch, schmelzen amorph auf unter Zurücklassung einiger Krystalle, die dann impfen auf die geschmolzene Masse wirken. Die einheitlich amorphe Schmelze läßt sich unterkühlen und wird nur durch Impfen oder Anwärmen kr.-fest; nicht kr.-fl.



p-Azoxybenzalderivat: Nach 12-stdg. Stehen schied sich aus der alkohol. Lösung das Reaktionsprodukt in hellgelben Nadeln ab. Leicht löslich in Aceton, Chloroform. Schwer löslich in Eisessig, Äther; umkristallisiert aus Toluol; Schmp. 238° (korr.).



Doppelbrechende, spitze Nadeln; die amorphe Schmelze läßt sich zu einem Lack unterkühlen, der Spannungs-Doppelbrechung zeigt; Achsenkreuze an Luftblasen. Der Lack bekommt Risse, und dann verschwindet die Doppelbrechung. Durch Impfen und

Anwärmen ist der amorphe Lack wieder zur Krystallisation zu bringen; zwei feste Phasen; nicht kr.-fl.

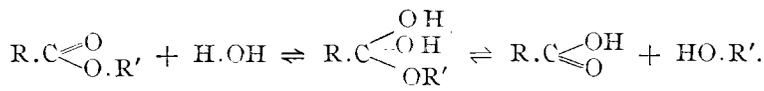
Man erkennt, daß selbst die stark linearen Dialdehyde Terephthalaldehyd und *p*-Azoxybenzaldehyd das Amino-triphenylbenzol nicht zur Bildung kr.-fl. Kondensprodukte zwingen können. Die Dissymmetrie des Amins führt lediglich zu festen Krystallen und zu amorphen Lacken. Im schroffen Gegensatz zum *symm.* Triphenylbenzol steht das isomere lineare Dibiphenyl, dessen *para*-Substitutionsprodukte auf Schritt und Tritt kr.-fl. werden und nicht die geringste Neigung zur Unterkühlung und Lackbildung aufweisen. Diese kr.-fl. Eigenschaften, die schon bei einfachen Diphenyl-Abkömmlingen kräftig hervortreten — das schön krystallisierende und glatt kr.-fest erstarrende Kondensprodukt des *p*-Amino-biphenyls mit Terephthalaldehyd verdampft unzersetzt aus dem kr.-fl. Zustand, ohne amorph zu schmelzen — sollten alle theoretischen Betrachtungen über die Winkelform der Biphenyl-Verkettung und über die Knickung der Biphenyl-Zwischenbindung im Benzidin von vornherein ausschließen.

451. B. W. Tronow und L. W. Ladigina: Über die Haftfestigkeit von organischen Radikalen an Sauerstoff in Äthern.

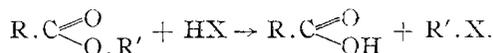
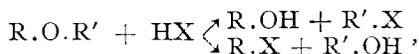
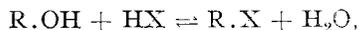
[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Staats-Universität Tomsk.]

(Eingegangen am 10. Juli 1929.)

Über die Frage der Haftfestigkeit von Kohlenwasserstoff- und anderen organischen Radikalen an Sauerstoff gibt es in der bisherigen Literatur nur sehr wenige Arbeiten. Die große Zahl von Untersuchungen über die Hydrolyse von Estern hat zu der uns interessierenden Frage keine direkte Beziehung, weil hier in Harmonie mit dem wahrscheinlichsten Hydrolysen-Schema das Radikal zusammen mit dem daran gebundenen O-Atom austritt:



An solchen Reaktionen, bei denen eine wirkliche Sprengung der Bindung zwischen Sauerstoff und Radikal eintritt, sind vorläufig folgende zu nennen: 1. Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf Alkohole¹⁾, Äther²⁾ und Ester³⁾:



¹⁾ Petrenko-Kritschenko, Bogatsky, Lubman, Ztschr. physikal. Chem. **115**, 289 [1925]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 215 [1926]; J. F. Norris, M. Watt, R. Thomas, C. **1916**, II 556.

²⁾ R.-D. Silva, Ann. Chim. Phys. [5] **7**, 429 [1876]; W. Lippert, A. **276**, 148 [1893]; A. Michael, Journ. prakt. Chem. [2] **64**, 106 [1901].

³⁾ A. Wurtz, Ann. Chim. Phys. [3] **59**, 174 [1860]; A. Butlerow, A. **118**, 325 [1861]; A. Ladenburg, S. Leverkus, A. **141**, 260 [1867]; H. Gal, A. **135**, 114 [1865]; J. M. Crafts, A. **129**, 50 [1864]; E. Sapper, A. **211**, 178 [1882].