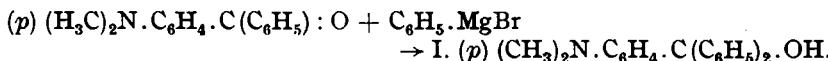


**181. P. Pfeiffer und H. Hoyer:**  
***p*-Dimethylamino-triphenylmethyl-amin.**

(Eingegangen am 4. April 1932.)

Als wir im Verlauf einer Arbeit, über die demnächst berichtet werden soll, *p*-Dimethylamino-benzophenon mit Phenyl-magnesiumbromid behandelten und das Reaktionsprodukt mit Wasser hydrolysierten, erhielten wir ganz normal rohes *p*-Dimethylamino-triphenylcarbinol:



Ein solches Carbinol beschreiben Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> in ihrer 5. Mitteilung über „Dibenzal-aceton und Triphenyl-methan“. Sie kondensierten Benzophenonchlorid mit Dimethyl-anilin bei Gegenwart von Chlorzink, führten das erhaltene Rohprodukt in ein rotes Pikrat über, verwandelten dieses mit wäßrigem Ammoniak und Oxalsäure in ein farbloses Oxalat und erhielten dann durch Abspaltung von Oxalsäure eine Verbindung vom Schmp. 92–93°, die nach ihnen reines Carbinol ist.

Als wir nun unser rohes Carbinol nach der Vorschrift von Baeyer und Villiger zu reinigen versuchten, erhielten wir ebenfalls eine farblose Verbindung vom Schmp. 92–93°, die sich in jeder Beziehung, nach Aussehen, Farbreaktionen, Schmp. und Misch-Schmp., als identisch mit der Baeyer-Villigerschen Verbindung erwies, deren Analyse aber zeigte, daß nicht das gesuchte Carbinol, sondern das entsprechende Amin (II) vorlag. Der Irrtum von Baeyer und Villiger erklärt sich daraus, daß sie zwar C und H, aber nicht N bestimmt haben.

- II.  $(p) (\text{H}_3\text{C})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{NH}_2$ .
- III.  $(p) (\text{H}_3\text{C})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .
- IV.  $[(p) (\text{H}_3\text{C})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2] \cdot (\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3)$ .
- V.  $(p) (\text{H}_3\text{C})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .
- VI.  $(p) \text{H}_3\text{C}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Das farblose Oxalat, von Baeyer und Villiger als Carbinol-oxalat aufgefaßt, aus dem das Amin durch Oxalsäure-Abspaltung entsteht, mußte nun „Amin-oxalat“ sein. In der Tat stimmten die Analysen sehr gut auf die Formel III. Das rote Pikrat wurde von Baeyer und Villiger nicht analysiert. Es ist inzwischen von Dilthey und Dinklage<sup>2)</sup> als das Carbeniumpikrat IV erkannt worden; wir können ihre Resultate bestätigen.

Damit ist die Baeyer-Villigersche Reaktionsfolge in dem Sinn aufgeklärt, daß aus dem rohen Carbinol mit Pikrinsäure zunächst das rote Carbeniumpikrat IV entsteht, welches beim Behandeln mit Ammoniak und dann mit Oxalsäure das farblose Amin-oxalat III gibt, das dann seinerseits mit Basen in das freie Amin II übergeht.

Bemerkenswert ist die große Leichtigkeit, mit der sich das Carbenium-pikrat schon mit 10-proz. Ammoniak in das Triarylmethyl-amin überführen läßt<sup>3)</sup>. Durch sein Phenyl-isocyanat-Einwirkungsprodukt V vom Schmp. 218–220° haben wir es näher charakterisiert.

<sup>1)</sup> B. 87, 2857 [1904].

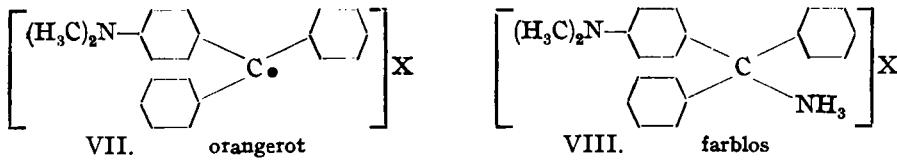
<sup>2)</sup> B. 62, 1838 [1929].

<sup>3)</sup> Wie wir nachträglich fanden, sind von Villiger u. Kopetschni, B. 45, 2910 [1912], bereits die Amine des Malachitgrüns und Krystallvioleths dargestellt worden.

Um nun das reine Carbinol der Reihe kennen zu lernen<sup>4)</sup>, haben wir die Lösung des Amins in verd. wäßriger Salzsäure mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht und dann das Carbinol mit Soda ausgefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bildet es farblose Nadeln vom Schmp. 87—88°, so daß sein Schmp. sehr nahe dem des Amins liegt. Da die Analyse zeigte, daß zwar der C- und H-Gehalt sehr gut auf die Carbinol-Formel stimmten, der N-Gehalt aber noch etwas zu hoch war (um 0.6%), so haben wir, von dem Gedanken ausgehend, daß das Anilid VI leichter hydrolysierbar sein müßte als das Amin, aus dem Carberiumpikrat mit Anilin dieses Anilid dargestellt (farblose Krystalle vom Schmp. 174—175°) und dann hydrolysiert. Die Hydrolyse erfolgte schon beim Erwärmen mit wäßrigem Alkohol und ergab reines Carbinol, wiederum vom Schmp. 87—88°.

Von besonderem Interesse für die Theorie der Triphenyl-methan-Farbstoffe ist der charakteristische Gegensatz im Verhalten von Amin und Carbinol gegen wäßrige Mineralsäuren; während sich das Carbinol in wäßriger Salzsäure mit schön orangeroter Farbe löst, gibt das Amin zunächst eine farblose Lösung, die sich erst beim Erwärmen tief orangerot färbt.

Die Ursache dieses Unterschiedes liegt darin, daß das Carbinol mit wäßrigen Säuren sofort in das rote Carbeniumsalz VII übergeht, welches ja in Form des Pikrats isoliert werden kann, während das Amin zunächst das farblose Ammoniumsalz VIII gibt (isoliert als Oxalat), welches erst allmählich Ammoniak unter Übergang in das Carbeniumsalz VII verliert:



Es sei noch bemerkt, daß Courtot und Ouperoff<sup>5)</sup> angeben, durch vorsichtige Kondensation von Benzophenon mit Dimethyl-anilin bei 40—50° sowohl das Carbinol I, dessen Schmp. bei 92—93° liegen soll, wie auch das Amin II (eine Schmelzpunkts-Angabe liegt nicht vor) erhalten zu haben. Da die Autoren aber weder die Aufarbeitung ihrer Produkte, noch Analysen und Eigenschaften mitteilen, so läßt sich über die Beziehungen ihrer Verbindungen zu den unsrigen nichts aussagen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. *p*-Dimethylamino-triphenylcarbeniumpikrat (IV).

Gibt man zu einer Lösung von 1 g *p*-Dimethylamino-benzophenon in etwa 50 ccm Äther 5.3 ccm einer ätherischen Lösung von Phenyl-magnesiumbromid (Gehalt 41 mg Mg pro ccm), so fällt zunächst ein gelber Niederschlag aus, der sich bei weiterem Zusatz der Grignard-Lösung schmutzig braun färbt. Man läßt 3 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen, zersetzt mit Eiswasser, bringt das basische Magnesiumsalz mit Chlorammonium in Lösung, hebt die Äther-Schicht ab und läßt den Äther verdunsten. Dann behandelt man den Rückstand auf dem Wasserbade mit 30 ccm einer alkohol. 6-proz.

<sup>4)</sup> Brand u. Schuck, Journ. prakt. Chem. [2] 118, 123, haben es sicher schon in Händen gehabt. <sup>5)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 191, 215.

Pikrinsäure-Lösung. Beim Erkalten krystallisiert das Pikrat in derben, dunkelroten, metallisch glänzenden Krystallen aus. Schmp. 165°. Ausbeute 1.2 g.

2.264 mg Sbst.: 0.208 ccm N (20°, 780 mm).

$C_{27}H_{22}O_7N_4$ . Ber. N 10.90. Gef. N 10.98.

## 2. Oxalat des *p*-Dimethylamino-triphenylmethyl-amins (III).

Man überschichtet die ätherische Lösung des rohen Amins — erhalten durch Schütteln des Pikrals mit Äther und 10-proz. wäßrigem Ammoniak — mit der berechneten Menge einer konz. wäßrigen Oxalsäure-Lösung, wobei sich das Oxalat an der Grenzzone zwischen Wasser und Äther in farblosen Blättchen abscheidet. Man saugt ab, wäscht mit wenig Wasser, dann mit Äther und trocknet auf Ton. Das Oxalat löst sich in Wasser zunächst fast farblos, erst beim Erwärmen tritt durch Hydrolyse starke Rotfärbung ein.

9.314 mg Sbst.: 0.588 ccm N (18°, 772 mm).

$C_{23}H_{24}O_4N_2$ . Ber. N 7.14. Gef. N 7.52.

## 3. *p*-Dimethylamino-triphenylmethyl-amin (II).

Darstellung aus dem Oxalat des Amins: Man bringt das farblose Oxalat mit etwa 10-proz. wäßrigem Ammoniak in eine Stöpselflasche, überschichtet mit Äther und schüttelt solange, bis alles in Lösung gegangen ist. Aus der Äther-Schicht krystallisiert beim Eindunsten nach Zugabe von etwas Ligroin das freie Amin in farblosen Nadeln aus, die aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. des reinen Amins 92—93°. — Darstellung aus dem Carbeniumpikrat: Man gibt das rote Pikrat zu etwa 10-proz. wäßrigem Ammoniak, überschichtet mit Äther und schüttelt solange, bis alles in Lösung gegangen ist. Dann hebt man die Äther-Schicht ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein krystallinisch erstarrendes Öl, welches aus nicht ganz reinem Amin besteht; man kann es über das Oxalat völlig rein erhalten. — Das Amin löst sich in verd. wäßrigen Mineralsäuren vollständig farblos auf; erst beim Erwärmen tritt Rotfärbung ein. Mit Chloroform und alkohol. Kalilauge gibt das Amin die typische Isonitril-Reaktion.

4.540 mg Sbst.: 13.905 mg  $CO_2$ , 3.010 mg  $H_2O$ . — 3.300 mg Sbst.: 0.260 ccm N (20°, 767 mm).

$C_{21}H_{22}N_2$ . Ber. C 83.44, H 7.34, N 9.27. Gef. C 83.53, H 7.42, N 9.26.

## 4. *p*-Dimethylamino-triphenylmethyl-phenyl-harnstoff (V).

Man löst das Amin in wenig trockenem Benzol und gibt einen Überschuß von Phenylisocyanat hinzu; es scheidet sich dann bald aus der rötlichen Flüssigkeit das Harnstoff-Derivat in farblosen Krystallen aus. Man saugt ab, wäscht mit Ligroin und trocknet auf Ton. Farblose, verfilzte Krystalle, die sich beim Liegen an der Luft etwas rötlich färben; sie schmelzen bei 218 bis 220°.

1.878 mg Sbst.: 0.162 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{38}H_{27}ON_3$ . Ber. N 9.97. Gef. N 10.18.

## 5. *p*-Dimethylamino-triphenylmethyl-phenyl-amin (VI).

Man gibt das Carbeniumpikrat zu Wasser und überschüssigem Anilin, überschichtet mit Äther und schüttelt solange, bis das Pikrat sich umgesetzt

hat. Man hebt die Äther-Schicht ab, verdampft den Äther, fügt zum Äther-Rückstand verd. Natronlauge und unterwirft ihn der Wasserdampf-Destillation, wobei das überschüssige Anilin übergeht und das gesuchte Anilid, als Öl zurückbleibt, das beim Erkalten erstarrt. Beim Umkristallisieren des Rohprodukts aus Benzol + Ligroin erhält man würfige Krystalle vom Schmp. 174—175°. Verd. Säuren hydrolysieren das Anilid schon in der Kälte zum Carbeniumsalz. Erwärmst man das Anilid mit verd. Alkohol und läßt dann die heiße Lösung erkalten, so scheidet sich nur ein kleiner Teil des Anilids unverändert in farblosen Blättchen wieder aus. Die Mutterlaugen geben beim Verdunsten in guter Ausbeute das Carbinol vom Schmp. 87—88°.

4.683 mg Sbst.: 14.740 mg CO<sub>2</sub>, 2.840 mg H<sub>2</sub>O. — 3.292 mg Sbst.: 0.219 ccm N (22°, 763 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 85.71, H 6.92, N 7.41. Gef. C 85.84, H 6.79, N 7.73.

#### 6. *p*-Dimethylamino-triphenyl-carbinol (I).

Man löst das Amin II in verd. Salzsäure und kocht mehrere Stunden am Rückflußkühler, wobei sich die zunächst farblose Lösung tief orangerot färbt. Macht man nun mit Soda alkalisch, so fällt das Carbinol als farbloser, flockiger Niederschlag aus. Nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol bildet das Carbinol farblose Nadeln vom Schmp. 87—88°, die sich in wäßrigen Mineralsäuren mit tief orangeroter Farbe lösen.

4.574 mg Sbst.: 13.930 mg CO<sub>2</sub>, 2.890 mg H<sub>2</sub>O. — 1.976 mg Sbst.: 0.088 ccm N (18°, 761 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>41</sub>ON. Ber. C 83.17, H 6.99, N 4.62. Gef. C 83.05, H 7.07, N 5.23.

Durch Hydrolyse des Anilids wurde das Carbinol ganz rein erhalten (s. unt. 5).

1.628 mg Sbst.: 0.067 ccm N (19°, 758 mm). — Gef. N 4.81.

Bonn, Chem. Institut, im März 1932.

#### Berichtigungen.

Jahrg. 65 [1932], Heft 3, S. 411, 40 mm v. o. lies „1,4-Dibrom-butan“ statt „1,5-Dibrom-pentan“.

Jahrg. 65 [1932], Heft 4, S. 590, 115—123 mm v. o. muß es heißen: Die Additionsverbindung ist „löslich“ in dem Alkohol selbst und im Überschuß der Anlagerungs-Komponenten, in konz. wäßriger Salzsäure, gegen welche keine Dissoziation stattfindet.

Jahrg. 65 [1932], Heft 4, S. 592, 61—74 mm v. o. muß es heißen:

Quotient der Konzentration der HCl in  
wäßriger Phase: amylalkoholischer Phase

bei Verwendung von 27.53 gew.-proz. bei Verwendung von 12.9 gew.-proz.

Salzsäure

Salzsäure

$$\frac{22.2}{15.7} = 1.4$$

$$\frac{11.4}{4.2} = 2.7$$