

Zur Kenntnis des Härtingsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen.

XVII. Mitteilung: Über die Härtung mit
Hexamethylenetetramin III.

Von

A. Zinke, G. Zigeuner und G. Weiss. Mikroanalysen: E. Wiesenberger.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der
Universität Graz.

(Eingelangt am 28. Juni 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Durch Untersuchung der Härtingsreaktion von polyreaktiven Phenolen mit Hexa unter Erfassung der flüchtigen Härtingsprodukte und durch entsprechende Modellversuche mit Phenolen, die nur eine reaktionsfähige Kernstelle aufweisen, konnten *A. Zinke*¹ und Mitarbeiter zeigen, daß bei diesen Härtingsprozessen primär N-haltige Produkte entstehen, in denen Phenolkerne durch Dimethylen-aminobrücken verknüpft sind.

So liefert das asymmetrische m-Xylenol (I) beim Erhitzen mit Hexa im Rohr 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzylamin (II). Bei der thermischen Härtung entsteht aus dieser Verbindung unter Abspaltung von Ammoniak, Methylamin und Mesitol stickstoffreies Tetramethyl-xanthen. Härtet man unter Zusatz von m-Xylenol (I), so bildet sich unter Entbindung von Ammoniak 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan.

Weniger eindeutig waren die Ergebnisse der Versuchsreihe mit dem 2,6-Dimethylphenol (III). Dieses liefert beim Erhitzen mit geringen Mengen Hexa ein schön kristallisiertes Reaktionsprodukt, das einen hohen Gehalt an Stickstoff aufweist. Durch Behandeln mit Schwefelsäure bzw. mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure tritt eine Spaltung dieser Verbindung unter Bildung gut kristallisierender Produkte ein, die *Zinke* und *Pucher*¹ auf Grund der Ergebnisse der Elementaranalysen

¹ *A. Zinke, F. Hanus* und *H. Pichelmayer*, Mh. Chem. **78**, 311 (1947). — *A. Zinke* und *St. Pucher*, Mh. Chem. **79**, 26 (1948).

als Derivate des 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzylamins ansahen. Die genannten Autoren betonen aber in ihrer Veröffentlichung, daß diese Auffassung nicht einwandfrei gesichert sei.

Zinke und *Pucher*¹ stellten für das primär entstehende, stickstoffreiche Reaktionsprodukt die vorläufige Formel IV auf. Eine Verbindung dieser Art könnte sich durch Vereinigung von 3 Mol. Xylenol III mit 1 Mol. Hexa unter Aufspaltung des Hexaringes bilden. Die Analysenresultate stimmen aber mit dieser Annahme wenig befriedigend überein.

Die Aufklärung der Zusammensetzung und der Struktur des stickstoffreichen Kondensationsproduktes scheint uns aber für die Kenntnis des Härtingsprozesses von Phenolen mit Hexa von ausschlaggebender Bedeutung zu sein. Wir hielten es daher für notwendig, die Versuche von *Zinke* und *Pucher* nachzuprüfen und sie durch weiteres experimentelles Material zu ergänzen. Wie wir zunächst feststellen konnten, entsteht die stickstoffreiche Verbindung nicht nur beim trockenen Erhitzen von Hexa mit m-Xylenol III, sondern auch bei der Einwirkung der Komponenten in Lösungsmitteln, wie siedendem Xylenol. Die sorgfältig gereinigte Verbindung wurde neuerdings analysiert. Besonders die Werte der Stickstoffbestimmungen zeigen, daß das Produkt stickstoffreicher sein muß, als der Formel IV von *Zinke* und *Pucher* entspricht. Die Analysenwerte führten uns zur Annahme, daß in der stickstoffreichen Verbindung ein Additionsprodukt VI eines Trioxy-hexamethyl-tribenzylamins (V, R = H) mit Hexa vorliegt. Mit dieser Auffassung stimmt auch überein, daß die Verbindung mit Salicylsäure und konz. Schwefelsäure die für Hexa charakteristische, karminrote Färbung² gibt. Auch die Ergebnisse unserer Untersuchungen der Umsetzungsprodukte sprechen für sie.

Wie früher erwähnt, tritt beim Kochen des stickstoffreichen Kondensationsproduktes mit verd. Schwefelsäure eine Zersetzung unter Abspaltung von Formaldehyd und Ammoniak ein. Beim Erkalten scheiden sich aus der Reaktionsflüssigkeit weiße Nadeln eines schwefelsauren Salzes aus, das der Analyse nach dem schwefelsauren Salz eines Trioxy-hexamethyl-tribenzylamins (Va) entspricht. Das Salz kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser, das durch Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° entfernt werden kann. Durch Kochen des schwefelsauren Salzes mit Essigsäureanhydrid im Überschuß und Schütteln der erkalteten Lösung mit wäßriger Natriumkarbonatlösung läßt sich eine Acetylverbindung gewinnen, die durch Umkristallisieren aus verd. Alkohol in schönen weißen Plättchen mit dem Schmp. 143 bis 144° erhalten wird. Sie ist mit der von *Zinke* und *Pucher*¹ beschriebenen

² *P. Carles*, Chem. Zbl. 1916 II, 111.

identisch, der höhere Schmelzpunkt zeigt aber, daß sie nunmehr in reinerem Zustande vorliegt. In kalter wäßriger Natronlauge ist sie unlöslich, ihre Analysenwerte stimmen mit den für ein Triacetyltrioxyhexamethyl-tribenzylamin (Vb) berechneten gut überein.

Durch Umsetzung des schwefelsauren Salzes mit wäßriger Bariumnitratlösung bzw. mit Pikrinsäure konnten wir ein salpetersaures Salz bzw. ein Pikrat darstellen, deren Analysen ebenfalls bestätigen, daß sie Derivate eines Trioxyhexamethyltribenzylamins (Vc und Vd) sind. Leider gelang es bisher nicht, die freie Base in reinem Zustand zu erhalten. Um aber ihre Struktur zu sichern, stellten wir sie auf folgendem Wege synthetisch dar. Das Pseudochlorid VII wurde in Lösung in Benzol mit trockenem Ammoniak — in Analogie zu ähnlichen Synthesen *K. v. Auwers*³ — umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt, das wir bisher auch nicht zur Kristallisation bringen konnten, gibt aber mit Hexa ein stickstoffreiches, schön kristallisierendes Additionsprodukt, das sich durch seinen Schmelzpunkt, den Mischschmelzpunkt, durch die Kristallform und die Eigenschaften als identisch erwies mit der durch Erhitzen von m-Xylenol III mit Hexa entstehenden Verbindung VI. Durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure wird es in das oben beschriebene schwefelsaure Salz Va verwandelt. Auch die durch Neutralisieren einer wäßrigen Lösung des oben beschriebenen schwefelsauren Salzes Va mit Natriumbikarbonat erhaltene freie Base V ($R = H$) gibt beim Behandeln mit wäßriger Hexalösung das stickstoffreiche Additionsprodukt (VI) wieder. Die Ergebnisse dieser Versuche beweisen demnach die Richtigkeit unserer Annahme, daß das stickstoffreiche Kondensationsprodukt des viz. m-Xylenols III mit Hexa eine Additionsverbindung VI des Trioxyhexamethyltribenzylamins V ($R = H$) mit Hexa ist.

Mit diesem Ergebnis ist aber der früher erhaltene Befund, daß das stickstoffreiche Reaktionsprodukt aus Xylenol III und Hexa beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 3 Mol. Ammoniak abspaltet, nicht vereinbar. Neuerlich sorgfältig durchgeführte Bestimmungen zeigen aber, daß der seinerzeit erhaltene Wert nicht zutrifft. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure werden in Übereinstimmung mit der neuen Formel VI 4 Mol. Ammoniak unter Bildung von Vb abgespalten.

Diese Feststellungen sind für die Deutung des Ablaufes des Härtingsprozesses von Phenolen mit Hexa von einiger Wichtigkeit. Wie *Zinke* und *Mitarbeiter* zeigen konnten, bilden sich bei der Härtung von Phenolen mit Hexa in einer Primärreaktion zunächst stickstoffhaltige Kondensationsprodukte. Durch die Ergebnisse der Arbeiten von *Zinke* und *Pucher* und durch die von uns nunmehr erfolgte Aufklärung der Struktur des stickstoffreichen Kondensationsproduktes von m-Xylenol III mit Hexa

³ Liebigs Ann. Chem. 344, 93 (1906).

scheint erwiesen, daß die stickstoffhaltigen Primärprodukte der Härtung von Phenolen mit Hexa Dibenzyl- bzw. Tribenzyl-aminobrücken enthalten müssen. Diese Zwischenprodukte entsprechen den bei der Härtung von Resolen als primäre Reaktionsprodukte auftretenden Polybenzyl-äthern.⁴ Ähnlich wie sich bei diesen die o- und die p-ständigen reaktiven Kernstellen verschieden verhalten, dürfte dies auch bei der Härtung mit Hexa der Fall sein. Die zum phenolischen Hydroxyl o-ständigen reaktiven Kernstellen scheinen mit Hexa vorwiegend unter Ausbildung von Dibenzyl-aminoketten zu reagieren, während offenbar die p-Stellung sich vorwiegend unter Ausbildung von Tribenzylaminobrücken umsetzt. Die Dimethylen-aminobrücken scheinen auch beständiger zu sein als die Trimethylen-aminobrücken.

Diese Resultate unserer Untersuchungen stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen einiger schon in der Literatur vorliegenden Arbeiten. So haben *J. C. Duff* und *E. J. Bills*⁵ durch Umsetzung des p-Nitrophenols mit Hexa in wäßriger Lösung und nachträgliche Reduktion des primären Reaktionsproduktes ein Diaminodioxydibenzylamin erhalten. *Taddae Shono*⁶ erhielt bei Umsetzung von Phenol mit Formaldehyd und Ammoniak bei 50° das 2,2'-Dioxydibenzylamin. *D. Marotta* und *M. E. Alessandrini*⁷ isolierten aus den Umsetzungsprodukten von β -Naphthol mit Hexa in essigsauerm Medium ein Trioxytrinaphthyltrimethylamin. Im übrigen zeigen auch die Arbeiten von *Duff*⁵ und Mitarbeitern, daß der Angriff von Phenolen an den Methylenbrücken des Hexas erfolgt. Diese Autoren benützen diese Reaktion zur Darstellung von o-Oxyaldehyden auf dem Weg über primär sich bildende Azomethine.

Nach den Untersuchungen von *Zinke* und *Hanus*¹ entstehen aus den stickstoffhaltigen Zwischenprodukten der Hexahärtung durch weiteres Erhitzen mit Phenolen stickstofffreie Endprodukte. Wie *Zinke* und *Pucher* gezeigt haben, ist diese Reaktion beim Dibenzylamin II verbunden mit einer Abspaltung des Stickstoffs in Form von Ammoniak und Ausbildung einer Methylenbrücke. Das von uns aus Xylenol III und Hexa isolierte Tribenzylamino-derivat V, R = H, müßte in ähnlicher Weise reagieren, wenn die Auffassung zutreffen soll, daß in den stickstofffreien, durch Härtung mit Hexa dargestellten Harzen die Phenolkerne ausschließlich durch Methylenbrücken verknüpft sind. Um diese Auffassung zu prüfen, führten wir einige diesbezügliche Versuche durch. Da wir die Tribenzylaminbase V, R = H, bisher in reinem Zustand nicht isolieren konnten, führten wir die Versuche in der Weise durch, daß wir eine innige Mischung des schwefel-

⁴ *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Wiener Chemiker-Ztg. 47, 151 (1944).

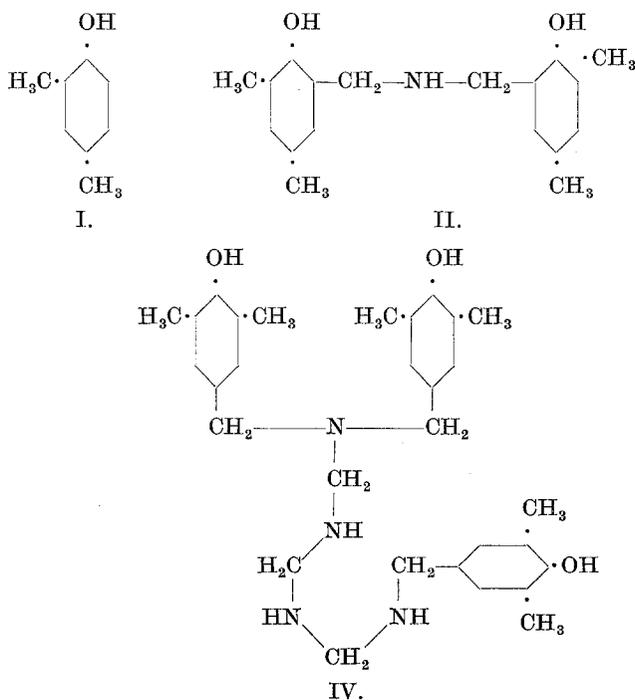
⁵ J. chem. Soc. London 1934, 1305.

⁶ Chem. Zbl. 1929 II, 1543.

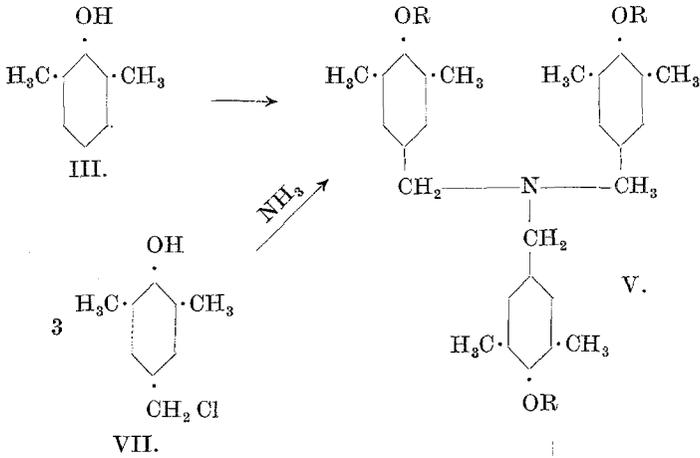
⁷ Chem. Zbl. 1932 I, 1787.

sauren Salzes (V b) mit der berechneten Menge Natriumcarbonat für sich bzw. mit der dreifachmolaren Menge vic. m-Xylenol (III) erhitzten. Die Ergebnisse dieser Versuche stehen mit unseren Voraussagen in Einklang. Beim Erhitzen eines innigen Gemenges des Salzes V b mit der berechneten Menge wasserfreiem Natriumcarbonat bildet sich unter Abspaltung von Methylamin und vielleicht auch von Mesityl oder vic. m-Xylenol III die Diphenylmethanverbindung VIII. Die Ausbeuten sind in diesem Falle allerdings mäßig, die Diphenylmethanverbindung ist schwer zu reinigen, da färbende Nebenprodukte beigemischt sind. Wie zu erwarten, verläuft die Reaktion unter Zusatz der dreifachmolaren Menge vic. m-Xylenols III wesentlich glatter. Die Ausbeute an Diphenylmethanderivat VIII ist dann befriedigend. Diese Befunde beweisen wohl einwandfrei, daß das Tribenzylamin V, R = H, bei der weiteren Härtung für sich oder besonders gut mit der entsprechenden Menge Xylenol III unter Ausbildung von Methylenbrücken und Abspaltung von Methylamin oder Ammoniak weiter reagiert. Damit stimmt auch überein, daß sich, wie *Zinke* und *Ziegler*⁸ zeigten, beim Erhitzen von

Formelübersicht.

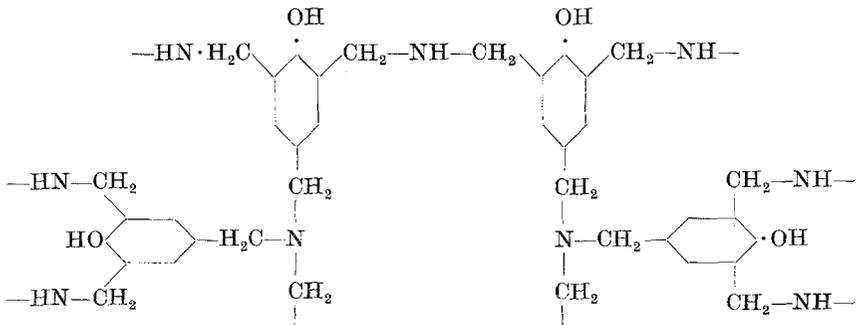
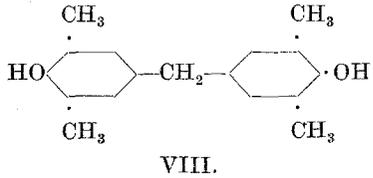


⁸ Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 264 (1944).



- V, (R = H)
- V_a = V (R = H) + H₂SO₄
- V_b = V (R = COCH₃)
- V_c = V (R = H) + HNO₃
- V_d = V (R = H) + C₆H₂(OH)(NO₂)₃
- VI = V (R = H) + (CH₂)₆N₄

für sich bzw. mit III erhitzt;



IX.

vic. m-Xylenol III mit Hexa im Verhältnis 5 : 1,8 in der Bombe auf 160° direkt das Diphenylmethanderivat VIII bildet.

Durch die von uns erhaltenen Ergebnisse dürfte der Verlauf der Härtungsreaktion von Phenolen mit Hexa aufgeklärt sein. Bei der Hexahärtung bilden sich, wie zusammenfassend nochmals gesagt werden soll, zunächst stickstoffhaltige Zwischenprodukte, bei denen die Phenolbausteine durch Dimethylamino- bzw. Trimethylenamino-Brücken verbunden sind (IX). Bei Anwendung genügender Mengen Phenol und Einhaltung entsprechender Temperaturen entstehen stickstofffreie Harze. Diese Sekundärreaktion erfolgt unter Abspaltung des Stickstoffs als Ammoniak bzw. Methylamin und Ausbildung von Methylenbrücken. Die ausgehärteten Harze sind demnach Produkte, in denen die Verknüpfung der Phenolkerne, wenn man von Nebenreaktionen absieht, ausschließlich durch Methylen erfolgt.

Durch Härtung mit Hexa gewonnene Harze und Härtungsprodukte von Resolen müssen sich demnach im Bauprinzip unterscheiden, denn bei der Härtung von Resolen sind, wie die Arbeiten von *H. v. Euler* und Mitarbeitern, von *K. Hultzsch* und von *A. Zinke*⁴ und Mitarbeitern beweisen, mehrere verschiedene Sekundärreaktionen möglich.

Daher bilden sich bei letzteren nicht nur Methylenbrücken aus, die Verknüpfung der Phenolkerne kann auch in anderer Art erfolgen.

Experimenteller Teil.

Kondensationsprodukt VI.

A. Aus 2,6-Dimethylphenol (III) und Hexa. 2 g Dimethylphenol (III) wurden mit 4,5 g Hexa verrieben, wobei eine gelbliche Masse von honigartiger Konsistenz entsteht. Die Mischung wurde im Ölbad 2 bis 3 Stunden auf 120 bis 130° (Badtemp.) erhitzt. Die erkaltete, feste Schmelze wurde mit etwa 200 ccm Wasser zur Entfernung von nicht in Reaktion getretenem Hexa verrieben und das Unlösliche nach dem Trocknen abwechselnd aus Alkohol und Toluol umkristallisiert. Weiße derbe Kristalle, Schmp. 177,5 bis 178,5° (u. Braunfärbung).

$C_{33}H_{45}O_3N_5$ (559,73). Ber. C 70,81, H 8,10, N 12,51.

Gef. C 70,70, 70,98, H 8,20, 7,98, N 12,53, 12,69.

Die gleiche Verbindung entsteht bei 1- bis 2stündigem Kochen von 0,45 g Dimethylphenol (III) mit 1 g Hexa in 5 ccm Xylol. Die Lösung färbt sich gelb, es entweicht Ammoniak und Methylamin. Beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt in weißen Kristallen ab, die, wie früher angegeben, gereinigt werden können. Durch Kochen mit verd. Schwefelsäure bildet sich unter Abspaltung von Ammoniak und Formaldehyd das schwefelsaure Salz Va, das sich beim Erkalten der Flüssigkeit in weißen Nadeln abscheidet.

B. Aus dem Pseudochlorid VII durch Einwirkung von Ammoniak. 0,05 g 4-Oxy-3,5-dimethylbenzylalkohol werden in 2 bis 3 ccm Benzol gelöst und durch Einleiten von Chlorwasserstoff bis zur Sättigung in das Pseudochlorid (VII) verwandelt.

Die Lösung wurde durch ein trockenes Filter filtriert und zur Entfernung des Chlorwasserstoffs im Vak. zunächst auf ein Drittel des Volumens eingeeengt. Dann wurde in die mit 50 ccm Benzol verdünnte Lösung unter häufigem Schütteln trockenes Ammoniakgas eingeleitet, wobei sich als Nebenprodukt etwas Chinonmethid abscheidet. Durch $\frac{1}{2}$ stündiges Schütteln der filtrierten und mit Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit schied sich das oben erwähnte schwefelsaure Salz (Va) ab, das durch Umkristallisieren aus mit verd. Schwefelsäure angesäuertem Wasser in weißen Nadeln vom Schmp. 181 bis 182° erhalten wurde.

Analyse des bei 100° im Vak. über P_2O_5 getrockneten Salzes Va:

$C_{27}H_{35}O_7NS$ (517,62). Ber. C 62,65, H 6,81, N 2,71.

Gef. C 63,00, H 6,79, N 2,83.

Zur Gewinnung des synthetischen Kondensationsproduktes VI wurden 2,5 g des nach Vorschrift B gewonnenen Sulfats in Wasser gelöst und mit Natriumbicarbonatlösung bis zur Abscheidung der freien Base V, $R = H$ (weiße amorphe Fällung), versetzt. Der Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und eine Lösung von 0,8 g Hexa in Wasser zugefügt. Nach etwa 1stündigem Stehen schieden sich weiße, rhombische Kristalle ab, die durch Umkristallisieren aus siedendem Toluol gereinigt wurden. Der Schmp. des so gewonnenen Produktes lag bei 178°. Der Mischschmp. mit der nach A dargestellten Verbindung zeigte keine Depression.

C. Rückverwandlung der aus dem schwefelsauren Salz — dargestellt nach der Vorschrift A — gewonnenen Base in das Additionsprodukt VI.

1 g des schwefelsauren Salzes vom Versuch A wurde wie unter B beschrieben, in wäßriger Lösung mit Natriumbicarbonatlösung versetzt und die freie Base abgeschieden. Die alkohol. Lösung wurde mit einem kleinen Überschuß einer wäßrigen Hexalösung versetzt und die nach 1stündigem Stehen abgeschiedenen weißen, rhombischen Kristalle durch Umkristallisieren aus Toluol gereinigt. Schmp. und Mischschmp. mit dem Produkt vom Versuch A: 178°.

$C_{33}H_{45}O_3N_5$ (559,73). Ber. N 12,51. Gef. N 12,43.

Härtung der Tribenzylaminbase V, $R = H$.

1. Durch Erhitzen für sich. 1 g des schwefelsauren Salzes Va wurde mit der berechneten Menge wasserfreiem Natriumcarbonat (0,205 g) innig verrieben und die Mischung 4 bis 5 Stunden im Ölbad auf 160 bis 170° (Badtemp.) erhitzt. Es entweicht Ammoniak und Methylamin.

Die braungelbe, beim Abkühlen feste Schmelze wurde zur Reinigung mehrmals aus siedendem Benzol umkristallisiert. Kleine, fast weiße Kriställchen mit dem Schmp. 175° . Der Mischschmp. mit reinem 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan (VIII) zeigte keine Depression.

2. *Durch Erhitzen mit Dimethylphenol III.* Eine innige Mischung von 1 g des schwefelsauren Salzes V a mit 0,205 g wasserfreiem Natriumcarbonat und 0,708 g 2,6-Dimethylphenol wurde im Rohr 2 Stunden auf 160° erhitzt. Durch Umkristallisieren des Reaktionsproduktes aus siedendem Benzol wurden weiße Kristalle mit dem Schmp. 175° erhalten. Der Mischschmp. mit der Diphenylmethanverbindung VIII ergab keine Depression.

$C_{17}H_{20}O_2$. Ber. C 79,68, H 7,81. Gef. C 79,63, H 7,88.

Schwefelsaures Salz des Trioxy-hexamethyl-tribenzylamins (V a). Zur Darstellung dieses Salzes wurden 0,5 g der Verbindung VI mit 200 ccm verd. Schwefelsäure 1 Stunde zum Sieden erhitzt, wobei Ammoniak und Formaldehyd abgespalten werden. Beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung scheiden sich lange weiße Nadeln ab, die durch Umkristallisieren aus mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gereinigt wurden. Schmp. 181 bis 182° u. Braunfärbung. Das an der Luft getrocknete Salz enthält 1 Mol. Kristallwasser.

$C_{27}H_{35}O_7NS + 1 H_2O$. Ber. H_2O 4,96. Gef. H_2O 4,77.

Analyse der bei 100° im Vak. über P_2O_5 getrockneten Substanz:

$C_{27}H_{35}O_7NS$. Ber. C 62,65, H 6,82, N 2,71.

Gef. C 62,66, H 6,86, N 2,81.

Das bei der Darstellung des schwefelsauren Salzes abgespaltene Ammoniak wurde quantitativ in einer Mikro-Kjeldahl-Apparatur bestimmt.

6,218 mg Substanz verbrauchten 4,455 ccm n/100 HCl,

7,738 mg Substanz verbrauchten 5,49 ccm n/100 HCl.

$C_{33}H_{45}O_3N_5$. Ber. (für 4 NH_3). 12,18. Gef. 12,20, 12,08.

Triacetat des 4,4',4''-Trioxy-3,5,3',5',3'',5''-hexamethyl-tribenzylamins (V b). 0,5 g des schwefelsauren Salzes V a wurden mit 15 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure unter Rückfluß 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Die dunkelgelb gefärbte Lösung wird nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und durch Zugabe von festem Natriumcarbonat neutralisiert. Die Acetylverbindung schied sich in weißen Flocken aus und wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus siedendem Alkohol gereinigt. Weiße Plättchen, Schmp. 143° .

$C_{33}H_{39}O_6N$ (545,65). Ber. C 72,63, H 7,20, N 2,57.

Gef. C 72,56, H 7,43, N 2,67.

Salpetersaures Salz der Tribenzylaminbase Vc. Eine wäßrige Lösung von 1,9 g des schwefelsauren Salzes Va wurde mit der äquimolaren Menge einer Bariumnitratlösung tropfenweise unter Schütteln versetzt. Aus der kurz aufgekochten und filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten weiße Kriställchen ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 171 bis 172° (Rötlichfärbung der Schmelze) schmelzen.

$C_{27}H_{34}O_6N_2$ (482,56). Ber. C 67,20, H 7,10, N 5,80.

Gef. C 66,43, H 7,00, N 5,96.

Pikrinsäureverbindung (Vd) der Tribenzylaminbase V, R=H. Eine wäßrige Lösung von 0,5 g des schwefelsauren Salzes Va wurde mit einer wäßrigen Pikrinsäurelösung versetzt; es fiel ein feinkristalliner, gelber Niederschlag aus. Zur Reinigung wurde die Verbindung aus siedendem Benzol umkristallisiert. Gelbe, derbe Kristalle, die sich ober 100° zersetzen. Die bei mäßiger Temp. getrocknete Verbindung enthält, wie die Analyse zeigt, 1 Mol. Kristallbenzol, das wegen der leichten Zersetzbarkeit nicht entfernt werden kann.

$C_{33}H_{36}O_{10}N_4 + C_6H_6$ (726,36). Ber. C 64,43, H 5,83, N 7,72.

Gef. C 64,10, H 5,87, N 7,91.