

480. Arthur Mothwurf: Ueber Tri-*p*-tolylcarbinol.

[Mitthlg. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 5. August 1904.)

Baeyer und Villiger haben beobachtet<sup>1)</sup>, dass die Basicität des Triphenylcarbinols durch den Eintritt von Methoxylgruppen eine Steigerung erfährt, und zwar am auffallendsten, wenn dieser Eintritt in der *p*-Stellung erfolgt.

Da es nach der Oxoniumtheorie wahrscheinlich ist, dass diese basischen Eigenschaften durch die ungesättigte Natur des Sauerstoffatoms bedingt sind, war es von Interesse, zu untersuchen, ob auch Atomgruppen existiren, welche die Basicität in gleicher Weise erhöhen, ohne — wenigstens nach der heutigen Theorie — ungesättigt zu sein.

Ein Substituent, der letztere Bedingung erfüllt, wurde in der Methylgruppe gefunden. Es ist von den Substitutionen im Benzolringe her bekannt, dass die Methylgruppe den Eintritt von Substituenten in derselben Weise beeinflusst wie die Methoxy- und Amino-Gruppe — während negative Gruppen das Aufsuchen der *m*-Stellung bewirken.

Es hat sich nun auch bei den folgenden Versuchen, welche ich auf Veranlassung des Hrn. Geheimraths von Baeyer angestellt habe, ergeben, dass die Wirkung der Methylgruppe im Triphenylcarbinol eine derjenigen der Methoxylgruppe entsprechende ist. Durch ihren Eintritt in die *p*-Stellung wird die Basicität des Triphenylcarbinols bedeutend erhöht, und zwar ist die Wirkung dreier *p*-Methylgruppen annähernd so gross, wie die einer *p*-Methoxylgruppe.

Als diese Untersuchung begonnen wurde, lag über das Tri-*p*-tolylcarbinol nur eine Notiz von Gomberg und Voedisch<sup>2)</sup> vor, welche diesen Körper nach der Methode von Friedel und Crafts dargestellt hatten. Inzwischen ist aber eine ausführlichere Mittheilung über denselben von Gomberg<sup>3)</sup> erschienen, welche mich veranlasst, über die Darstellung und die Eigenschaften der Substanz nur das mitzutheilen, was zur Ergänzung der Gomberg'schen Arbeiten dienen kann.

## Experimentelles.

Die Darstellung des Tri-*p*-tolylcarbinols erfolgte nach dem Grignard'schen Verfahren aus *p*-Jodtoluol und *p*-Toluylsäuremethyl-ester. Das nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibende, ölige

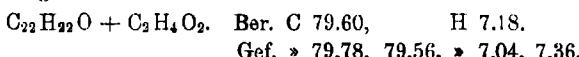
<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3013 [1902].

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 23, 177.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 1626 [1904].

Carbinol lässt sich direct nicht krystallisiren. Am besten wird das Oel in der Wärme in Eisessig gelöst. Beim Erkalten krystallisiert aus: die Eisessigverbindung des Tri-*p*-tolylcarbinols. Diese Substanz krystallisiert aus Eisessig oder Petroläther in langen, farblosen Prismen, die bei 87° unscharf schmelzen. Sie ist ausgezeichnet durch grosse Krystallisierungskraft. Da sie ihre Essigsäure bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade oder beim Durchschütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge verliert, scheint sie eine Molekularverbindung von Carbinol und Eisessig zu sein. Die Analyse bestätigt diese Annahme.

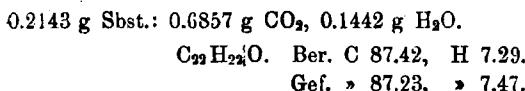
0.1634 g Sbst.: 0.478 g CO<sub>2</sub>, 0.1035 g H<sub>2</sub>O. — 0.1759 g Sbst.: 0.5132 g CO<sub>2</sub>, 0.1165 g H<sub>2</sub>O.



Der Gehalt an Essigsäure wurde titriert: 0.4102 g Substanz wurden in möglichst wenig Aether gelöst, die Lösung mit 25 ccm 1/10-*n*-Kalilauge durchgeschüttelt und der unverbrauchte Theil der Letzteren zurücktitriert. Es wurden 11.1 ccm Kalilauge verbraucht. Dies entspricht einem Gehalt an Essigsäure von 16.23 pCt, während die Theorie 16.57 pCt. fordert.

**Tri-*p*-tolylcarbinol.** Zur Darstellung wird die ätherische Lösung der Eisessigverbindung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Der nach Abdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand wird aus wenig Petroläther krystallisiert. Grosse, farblose, kugelige Krystalle, anscheinend Hexakisoctaeder. Schmp. 96.5° uncorr.

Da Gomberg von dem Carbinol keine Analyse mitgetheilt hat, folgt eine solche hier.



Das Carbinol löst sich in kochendem Eisessig mit gelbgrüner Farbe, beim Erkalten wird die Lösung farblos. Ausserordentlich leicht wird es von concentrirter Schwefelsäure, und zwar mit grünrother Farbe, aufgenommen. Diese Löslichkeit nimmt mit fortschreitender Verdünnung ab und ist bei Anwendung einer etwa 35-prozentigen Säure nicht mehr bemerkbar. Im übrigen zeigt es mit dem Triphenylcarbinol ein analoges Verhalten.

#### Basicitätsmessung des Tri-*p*-tolylcarbinols.

Nach dem Vorgange von Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> wurde eine annähernde, vergleichende Messung der Basicität ausgeführt. Aequimolekulare Mengen von Triphenylcarbinol, Mono-*p*-anisyldiphenyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3019 [1902].

carbinol und Tri-*p*-tolylcarbinol wurden in je 5 ccm Eisessig in der Kälte gelöst. Die Lösungen wurden, das erste Mal mit 1 ccm 10-prozentiger, das zweite Mal mit 1 ccm 20-prozentiger Eisessig-Schwefelsäure versetzt und mit 73-prozentigem Alkohol auf farblos titriert. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Triphenylcarbinol	Tritolylcarbinol	Monoanisyl-diphenylcarbinol
Farbe der Lösung	gelbroth	gelbgrün	roth
Angewandte Substanzmenge	0.13 g	0.151 g	0.145 g
I Alkoholverbrauch bei 10-proc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 ccm	9.8 ccm	15.2 ccm
II Alkoholverbrauch bei 20-proc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.1 ccm	12.9 ccm	20.5 ccm
relative Basicität	1	1 5 4.3	I II 8 7

Tri-*p*-tolylmethan. Das Carbinol wird ausserordentlich leicht zum Methanderivat reducirt, wenn man folgendes Verfahren anwendet:

5 g Carbinol werden in 100 ccm Alkohol gelöst, zu dieser Lösung giebt man 15 g Zinkspähne und 15 g Jodwasserstoffsaure vom spec. Gew. 1.7 zu. Nach Ablauf der ersten stürmischen Reaction trägt man nochmals 15 g Jodwasserstoff ein und hält im Sieden, bis eine Probe mit Eisessig beim Erwärmten keine Farbe mehr annimmt. Jetzt wird mit Wasser verdünnt und mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird getrocknet und ihr Abdampfungsrückstand unter vermindertem Druck destillirt. Oberhalb 400° geht der Kohlenwasserstoff als farbloses Oel über und erstarrt beim Erkalten in grossen, monoklinen Prismen.

0.1918 g Sbst.: 0.6481 g O<sub>2</sub>, 0.1368 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.15, • 7.86.

Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Petroläther. In allen anderen organischen Lösungsmitteln löst sie sich leicht. Schmp. 53—54° uncorr.

In ihrem chemischen Verhalten findet man nichts Auffälliges. In concentrirter Schwefelsäure ist sie nahezu unlöslich. Durch Eintragen in erwärmtes feuchtes Brom wird sie glatt in das Bromid übergeführt; Letzteres lässt sich durch Anlösen in Schwefelsäure und Fällen dieser Lösung mit Wasser wieder in Carbinol zurückverwandeln. Der gereinigte Kohlenwasserstoff destillirt unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt.

**Tri-p-tolylcarbinolchlorid.** Der von Gomberg gegebenen Beschreibung dieser Verbindung ist noch hinzuzufügen, dass sie sich auch bei Gegenwart von Wasser bildet, z. B. wenn man eine ätherische Lösung des Carbinols mit concentrirter Salzsäure schüttelt.

Der Schmelzpunkt der aus Essigester krystallisirenden Substanz wurde bei  $181^{\circ}$  gefunden, während Gomberg  $173^{\circ}$  angibt.

0.2442 g Sbst.: 0.5856 g  $\text{CO}_2$ , 0.1164 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Cl}$ . Ber. C 82.37, H 6.56.

Gef. » 82.15, » 6.68.

Der Chlorgehalt wurde durch Titration ermittelt. 0.2744 g Chlorid, in Benzol gelöst, verbrauchten 8.6 ccm  $1_{10}-n$ . Kalilauge. Dem entsprechen 0.03053 g Chlor = 11.12 pCt., während die Theorie 11.07 pCt. fordert.

Die schon aus letzterem Versuch hervorgehende leichte Zersetzungskraft des Chlorids lässt sich durch folgende Beobachtung bestätigen: Seine Benzollösung giebt, mit Wasser durchgeschüttelt, das erste Mal bereits alle Salzsäure ab, sodass man beim zweiten Schütteln in der wässrigen Schicht nur eine geringe Trübung mit Silbernitrat-Lösung erhält.

Das Chlorid giebt in ätherischer Lösung mit Brom einen rothen Niederschlag des Perbromids, mit Jod blauschwarze Nadeln des Perjodids.

Auf Ammoniak und Amine, auf Phenylhydrazin und Hydroxylamin wirkt es wie ein Halogenalkyl ein.

Mit negativen Metallchloriden bildet es Doppelsalze. Dieselben fallen als stark gefärbte, krystallinische Niederschläge aus, wenn man die verdünnten ätherischen Lösungen der Componenten vermischt. Genauer untersucht wurde das

**Tri-p-tolylchlormethan-aluminiumchlorid**,  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{Cl} \cdot \text{AlCl}_3$ . Es krystallisiert in gelbgrünen, verfilzten Nadeln, die sich mit Wasser momentan zersetzen und schon beim Stehen unter Zerfall in Aluminiumoxydhydrat und Carbinolchlorid weiss werden. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Chloroform, heissem Essigester, schwerer in Schwefelkohlenstoff.

0.3643 g Sbst.: 0.047 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; — 0.2161 g Sbst.: 0.0632 g Cl.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{Cl}_4\text{Al}$ . Ber. Al 5.94, Cl 31.29.

Gef. » 6.21, » 30.64.

Beständiger als diese Aluminumverbindung ist das rothe Quecksilberchloriddoppelsalz.

**Tri-p-tolylcarbinolbromid.** Man löst das Carbinol oder seine Eisessigverbindung in Benzol und leitet in diese Lösung Bromwasserstoff-Gas ein. Beim Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleiben gelbliche Rhomboeder, die bei  $161-163^{\circ}$  uncorr. schmelzen.

Der Gehalt an Brom wurde, wie bei dem Chlorid angegeben, mittels Restanalyse titriert. Es wurden für 0.2502 g Bromid, gelöst in Benzol, 6.9 ccm  $\frac{1}{10}\text{-}n.$  Kalilauge verbraucht, entsprechend 0.0552 g Brom = 22.06 pCt., während 22.91 pCt. für  $C_{22}H_{21}Br$  berechnet sind.

Wie das Chlorid giebt auch das Bromid mit Metallchloriden, sowie mit Brom und Jod Niederschläge.

**Perjodid des Tri-*p*-tolylcarbinoljodids.** Diese Verbindung wird in blauschwarzen Nadeln erhalten, wenn man zu einer Benzollösung des Carbinols Jodwasserstoff zufügt. Von der noch zwei andere Verbindungen enthaltenden Mutterlauge abfiltrirt und mit Benzol gewaschen, zeigt ihre Analyse einen Gehalt von 3 Atomen Jod an.

0.2055 g Sbst.: 0.2973 g  $CO_2$ , 0.0643 g  $H_2O.$

$C_{22}H_9J_3.$  Ber. C 39.64, H 3.15.

Gef. » 39.44, » 3.47.

In Aether und Benzol nahezu unlöslich, schwer löslich in Chloroform. Bereits bei gelindem Erwärmen wird von dieser Substanz Jod entwickelt. Wasser giebt Carbinol, Bisulfatlösung sulfonsaures Salz, Kochen mit Alkohol die Aethoxylierungsverbindung. Weitere Einwirkung von Jod unter Bildung eines höher jodirten Productes konnte nicht bemerkt werden.

Der Tri-*p*-tolylcarbinol-äthyläther wurde nach Auflösen des Chlorids in siedendem Alkohol, beim Erkalten in farblosen, langen Nadeln erhalten; in allen organischen Lösungsmitteln leicht, nur in kaltem Alkohol etwas schwerer löslich. Die reine Substanz schmilzt bei  $114^\circ$  uncorr., während Gomberg den Schmelzpunkt  $105^\circ$  angiebt.

**Tri-*p*-tolylacetonitril.** 3 g Chlorid werden mit 5 g Cyanquecksilber fein zerrieben. Das Gemenge wird im Oelbade 1 Stunde lang auf  $185 - 190^\circ$  erhitzt, wobei sich das schmelzende Chlorid mit dem Cyanquecksilber umsetzt. Die erkaltete Schmelze wird mit Benzol extrahirt und die filtrirte Lösung eingeeengt. Beim Erkalten kristallisiert das Nitril in schön ausgebildeten, farblosen Rhomboëdern. Es ist in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in allen anderen Lösungsmitteln schwer löslich. Krystallisiert aus Eisessig.

0.2045 g Sbst.: 0.6636 g  $CO_2$ , 0.1284 g  $H_2O.$

$C_{23}H_{21}N.$  Ber. C 88.74, H 6.75.

Gef. » 88.47, » 6.70.

Schmp.  $192^\circ$ . Die Verbindung lässt sich unzersetzt destilliren.

Gegen verseifende Mittel verhält sich dieses Nitril wie die entsprechende Triphenylverbindung.

**Tri-*p*-tolylmethyl-rhodanid.** Man giebt zu einer alkoholischen Lösung von Rhodanammonium eine Benzollösung des Chlorids zu und dampft ein. Dem Rückstand wird durch Wasser das über-

schüssige Rhodansalz entzogen, der unlösliche Theil wird aus Essigester krystallisiert; feine, lange Nadeln, die bei 147—148° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwerer in Aether, Alkohol, Petroläther.

0.1984 g Sbst.: 0.5855 g CO<sub>2</sub>, 0.1029 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>NS. Ber. C 80.47, H 6.12.  
Gef. » 80.48, » 5.76.

#### Condensationsproducte des Tri-*p*-tolylcarbinols.

Es konnte mit Natriumbisulfit, mit Aminen, sowie mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin leicht die Bildung von Condensationsproducten bewerkstelligt werden, die jedoch alle äusserst unbeständig sind und schon beim Kochen mit Wasser theilweise zerfallen.

**Tri-*p*-tolylmethylmethyl-sulfonsaures Natrium.** 3 g Carbinol werden in Alkohol gelöst; zu dieser Lösung giebt man ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure, sowie 40 ccm einer etwa 70-proc. Bisulfatlösung zu und lässt unter häufigem Umschütteln stehen, bis sich eine Probe klar in Wasser löst. Man verjagt nun den Alkohol und saugt den Brei von Krystallen des sulfonsauren Salzes ab, wäscht mehrmals mit concentrirter Kochsalzlösung und trocknet.

Der im Filtrate gebliebene Rest kann daraus durch Zugabe von Kochsalz abgeschieden oder ihm durch Aether entzogen werden.

Das Salz ist schwer löslich in alkalibaltigem, leicht in siedendem, schwer in kaltem Wasser, Alkohol löst wenig, Aether in beträchtlicher Menge. Krystallisationsmittel ist Wasser: feine, seidenglänzende Nadeln. Die wässrige Lösung giebt mit Baryumsalzen einen sehr schwer löslichen Niederschlag. Das Kupfer- und Blei-Salz ist in Wasser nahezu unlöslich. Beide sind weiss. Vorsichtiger Zusatz von Säure in der Kälte fällt die freie Sulfosäure als schleimigen Niederschlag; leicht löslich unter geringer Zersetzung in siedendem Wasser; krystallisiert daraus in Nadelchen; löslich in Alkohol und Aether. Das Salz wird äusserst leicht gespalten, schon längeres Kochen mit Wasser führt Zersetzung herbei. Diese ist auf Zugabe von Säure oder Alkali vollständig.

Die Analyse des Salzes ergibt einen Gehalt von einem Mol. Krystallwasser.

0.1885 g Sbst: 0.1233 g CO<sub>2</sub>, 0.01022 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>SO<sub>3</sub>Na + H<sub>2</sub>O. Ber. C 65.02, H 5.66.  
Gef. » 65.41, » 5.42.

**Tri-*p*-tolylcarbinolamin.** Leitet man in die Benzollösung des Chlorides trocknes Ammoniakgas ein, so scheidet sich Chlorammonium aus, und die davon filtrirte Lösung hinterlässt beim Eindampfen einen

ölichen Rückstand. Dieser lässt sich durch Behandeln mit Petroläther in ein krystallinisches Pulver verwandeln, das aus Benzol-Petroläther-Gemisch in monoklinen, verwachsenen Prismen sich abscheidet.

Das so erhaltene Amin ist leicht löslich in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer in Petroläther, unter Zersetzung in Alkohol. Schmp. 97° (uncorr.)

0.1969 g Sbst.: 0.6326 g CO<sub>2</sub>, 0.1349 g H<sub>2</sub>O. — 0.2781 g Sbst.: 0.01337 g N.

C<sub>29</sub>H<sub>23</sub>N. Ber. C 87.70, H 7.64, N 4.65.  
Gef. » 87.62, » 7.41, » 4.81.

Als primäres Amin erweist sich diese Verbindung durch ihr Verhalten gegen Amylinitrit: in ätherischer Lösung gibt es damit einen schwer löslichen Niederschlag von farblosen Rhomben. Da sich der selbe beim Kochen mit Wasser in Carbinol umsetzt, ist er jedenfalls als das Nitrit anzusprechen.

Von der analogen, von Elbs und Hemilian<sup>1)</sup> beschriebenen Verbindung des Triphenylcarbinols unterscheidet sich dieses Amin durch seine bedeutend grössere Zersetzungslöslichkeit. Die Einwirkung starker Säuren, sowie Kochen mit Wasser zerlegt unter Bildung von Carbinol. Das durch Zugabe von ätherischer Oxalsäure zu der ätherischen Lösung des Amins erhältliche Oxalat, sowie das auf vorsichtigen Zusatz ätherischer Salzsäure ausfallende Chlorhydrat sind in wässriger Lösung nicht beständig. Acetylchlorid oder Benzoylchlorid gibt Carbinolchlorid. Kochen mit Essigsäureanhydrid spaltet.

Das Acetyl-tri-*p*-tolylcarbinolamin wird erhalten, wenn man das Amin mit Essigsäureanhydrid eindunsten lässt und das bleibende ölige Product aus Benzol-Petroläther-Gemisch krystallisiert: feine, farblose Nadeln; giebt mit Jod und Brom Niederschläge, ebenso mit Amylnitrit. Schmp. 211° (uncorr.)

Tri-*p*-tolylcarbinolanilid (Tri-*p*-tolylmethyl-anilin). Zur Darstellung dieser Verbindung werden 3 g Carbinolchlorid in Benzol gelöst und so lange mit einer ätherischen Lösung von 1.5 g Anilin versetzt, als noch eine Trübung von salzaurem Anilin bemerkbar ist. Der ölige Abdampfrückstand wird mit Methylalkohol behandelt und aus wenig Petroläther umkrystallisiert. Kleine, rhombische Prismen, in allen organischen Lösungsmitteln, ausser in Alkohol, leicht löslich. Schmp. 131° (uncorr.)

0.1889 g Sbst.: 0.6154 g CO<sub>2</sub>, 0.1243 g H<sub>2</sub>O. — 0.2888 g Sbst.: 0.0971 g N.

C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>N. Ber. C 89.16, H 7.16, N 3.71.  
Gef. » 88.79, » 7.31. » 3.92.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 701 [1884].

Die ätherische Lösung giebt mit Amylnitrit einen Niederschlag der Nitrosoverbindung, mit Brom eine weisse Fällung. Essigsäure-anhydrid spaltet, ebenso Behandeln mit Salzsäure.

Es war interessant, zu untersuchen, ob sich das Carbinol direct mit Anilin verbindet. 3 g Carbinol wurden, in 20 ccm Eisessig gelöst, mit 5 g Anilin 2—3 Minuten lang gekocht. Das erkaltete Reactionsproduct wird in Aether aufgenommen, zur Entfernung des Anilins mehrmals mit verdünnter Essigsäure geschüttelt. Der ätherische Extract hinterlässt ein braunes Harz, aus dem sich durch Lösen in Petroläther und vorsichtigen Zusatz von Methylalkohol das Anilid abscheiden lässt.

**Tri-p-tolylcarbinol und Phenylhydrazin.** Man lässt eine Lösung von 3 g Carbinol in 30 ccm Eisessig mit 1.5—2 g Phenylhydrazin stehen. Bereits nach einigen Stunden scheiden sich Krystalle ab, die sich nach mehrtätigem Stehen nicht mehr vermehren. Man saugt ab und krystallisiert aus Methylalkohol um. Dieses Product ist Azobenzoltri-p-tolylmethan, wie sich aus Analyse und Verhalten ergibt.

0.1984 g Sbst.: 0.6242 g CO<sub>2</sub>, 0.1235 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 86.15, H 6.67.

Gef. » 85.80, » 6.86.

Lange, gelbe Prismen, leicht löslich in Benzol, Aether und Essigester, schwer in Alkohol und Petroläther. Beim Lösen in heissen, höher siedenden Lösungsmitteln tritt Stickstoffentwickelung ein. Schmp. 113—116° unter Zersetzung.

Die ätherische Lösung giebt mit Halogenwasserstoffen gelbe Niederschläge, mit Brom eine rothe Fällung.

Das Benzolhydrazo-tri-p-tolylmethan, welches jedenfalls in obiger Reaction das erste Einwirkungsproduct darstellt und dann durch den Luftsauerstoff weiter verändert wird, wird erhalten, wenn man zu ätherischer Carbinolchloridlösung eine ätherische Lösung reinen, frisch destillirten Phenylhydrazins so lange zusetzt, als noch Trübung von salzaurem Phenylhydrazin bemerkbar ist. Die filtrirte Lösung hinterlässt beim Eindampfen weisse Krystalle, die sich an der Luft gelb färben. Ihre methylalkoholische Lösung scheidet beim Stehen gelbe, mit obiger Azoverbindung identische Krystalle ab.

**Tri-p-tolylcarbinol und Hydroxylamin.** Das Tri-p-tolylcarbinol verhält sich gegen Hydroxylamin wie das Triphenylcarbinol, doch ist die Isolirung der entstehenden Producte wegen ihrer leichten Löslichkeit schwieriger.

$\beta$ -Tri-*p*-tolylmethyl-Hydroxylamin: 2.2 g metallisches Natrium werden in 30 ccm Methylalkohol gelöst. Diese Lösung giebt man zu 6.5 g salzaurem Hydroxylamin in 50 ccm Methylalkohol, filtrirt von dem ausgeschiedenen Kochsalz ab und engt im Vacuum ein. Zu dem Rückstand fügt man in der Kälte 3 g Chlorid, gelöst in Benzol, allmählich zu. Man lässt einige Zeit stehen, dampft das Benzol ab, nimmt mit Aether auf und isolirt mit Hülfe des Oxalates in gleicher Weise, wie dies für die Triphenylverbindung (S. 3152) beschrieben ist.

0.1869 g Sbst.: 0.5709 g CO<sub>2</sub>, 0.1245 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>NO. Ber. C 83.28, H 7.26.

Gef. » 83.31, » 7.40.

Reduktionswirkung auf Fehling'sche Lösung, Verhalten gegen Amylnitrit kennzeichnen diese Verbindung als  $\beta$ -Derivat.

Sie ist ausser in Petroläther und Alkohol in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, bildet monokline, farblose Prismen vom Schmp. 103—105° (uncorr.), bräunt sich an der Luft und ist gegen Säuren äusserst unbeständig.

Mit Essigsäureanhydrid liefert sie auf dem Wasserbade das Acetyltri-*p*-tolylmethyl-hydroxylamin. Das Product krystallisiert aus Benzol in farblosen, kurzen, vierseitigen Säulen vom Schmp. 157° (uncorr.) Reducirt erst nach Spaltung durch Kochen mit Säuren.

Bis-tri-*p*-tolylmethyl-hydroxylamin erhält man, wenn man bei der oben beschriebenen Darstellung des Monoderivats statt 3 g Chlorid davon 6 g anwendet. Man trennt von Letzterem durch Oxalsäure. Der Abdampfrückstand der ätherischen Lösung, der Carbinol und das gesuchte Product enthält, wird mehrmals mit wenig Alkohol behandelt und zuletzt aus Petroläther krystallisiert; lange, farblose Nadeln. Schmp. 155° (uncorr.).

0.2008 g Sbst.: 0.6449 g CO<sub>2</sub>, 0.1354 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>44</sub>H<sub>49</sub>NO. Ber. C 87.85, H 7.15.

Gef. » 87.58, » 7.49.

Im Verhalten erweist sich das Tolylderivat der Triphenylverbindung analog; es reducirt erst nach Spaltung mit Säuren. Es entsteht auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das Carbinol in essigsaurer Lösung, ist jedoch aus dem Reactionsproduct schwer zu isoliren. Die bei der Verdünnung der essigsauren Lösung mit Wasser entstehende Trübung lässt man absitzen, nimmt das auf dem Boden bleibende Oel mit Aether auf, trocknet den ätherischen Extract und dampft ein. Aus dem ölichen Rückstand scheiden sich nach mehrtägigem Stehen mit Petroläther die langen farblosen Nadeln der obigen Verbindung ab.

### Nitrirungsproducte des Tri-*p*-tolylcarbinols.

Während das Triphenylcarbinol mit rauchender Salpetersäure keine krystallisirenden Producte liefert<sup>1)</sup>, konnten bei der Tolylverbindung solche erhalten werden. Die Einwirkung rauchender Salpetersäure in der Kälte liefert vorwiegend das dreifach nitrierte, in der Wärme nach längrem Stehen, das sechsfach nitrierte Product.

Die Constitution der entstehenden Verbindungen betreffend, kann man aus dem analogen Vorgange beim Ditolylmethan schliessen, dass die Substitution in der Orthostellung zur Methylgruppe stattfindet.

**Trinitro-*tri-p*-tolylcarbinol.** Zu einer Lösung von 9 g Carbinol in concentrirter Schwefelsäure fügt man 10 ccm 68-procentiger Salpetersäure langsam unter gutem Umröhren zu. Man giesst auf Eis, saugt ab, wäscht und trocknet. Das so gewonnene Product lässt sich direct aus Benzol krystallisiren: schwach gelb gefärbte, tetragonale Prismen, die bei 162° schmelzen, bei höherem Erhitzen unter Feuerscheinung verpuffen.

0.20.70 g Sbst.: 0.4584 g CO<sub>2</sub>, 0.0815 g H<sub>2</sub>O. — 0.2243 g Sbst.: 0.0217 g N.

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 60.41, H 4.34, N 9.61.

Gef. » 60.39, » 4.37, » 9.68.

Dieses Carbinol ist leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Benzol und Aether, unlöslich in Petroläther. Von concentrirter Schwefelsäure wird es schwer mit gelber, schwach rothstichiger Farbe aufgenommen. Die Lösung in Eisessig ist gelb.

Die eingetretenen Nitrogruppen beeinflussen die chemische Aktivität des Hydroxyls. Das Chlorid kann durch Einwirkung von Salzsäure auf das Carbinol nicht erhalten werden, mit Natriumbisulfit tritt es bei wochenlangem Stehen nicht in Reaction.

Diese Trinitroverbindung entsteht auch, wenn man das Carbinol in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure einträgt. Das Reactionsprodukt ist durch Behandeln mit viel Aether in das nahezu ätherunlösliche Hexanitrop product und die leichter lösliche Trinitroverbindung zu zerlegen.

Hexanitro-*tri-p*-tolylcarbinol entsteht, wenn man das Carbinol mit rauchender Salpetersäure 12 Stunden stehen lässt. Die aus dieser Lösung mit Wasser gefällten, abfiltrirten und getrockneten Flocken werden mehrmals zur Befreiung von etwa anhaftender Trinitroverbindung mit Aether gewaschen und in Aceton gelöst. Zu dieser Lösung giebt man Eisessig, kocht dann das Aceton weg und erhält so das Nitrirungsproduct in gelblichen, vierseitigen, monoklinen Prismen vom Schmp. 253°, die bei höherem Erhitzen verpuffen.

<sup>1)</sup> Baeyer und Villiger, diese Berichte 36, 2779 [1903].

0.1974 g Sbst.: 0.0292 g N.

$C_{22}H_{16}O_{13}N_6$ . Ber. N 14.68. Gef. N 14.83.

Diese Verbindung ist von allen organischen Lösungsmitteln nur in Aceton und heissem Eisessig ziemlich löslich.

Beide Nitrirungsproducte geben beim Stehen mit Eisessig und Stanniol farblose Amidodoppelsalze, aus denen sich krySTALLisierte, farblose Salze bildende Amine isoliren lassen.

Die Nitrirung von Tri-*p*-tolylmethan verläuft ganz entsprechend, wie bei dem Carbinol. Hier ist jedoch wegen der Schwerlöslichkeit des Methanderivates in Schwefelsäure das Trinitroproduct nur durch Eintragen in kalte rauchende Salpetersäure erhältlich.

Das Hexanitro-tri-*p*-tolylmethan entsteht, wenn man das Methanderivat mit rauchender Salpetersäure 12 Stunden stehen lässt. Löslichkeit und Krystallisation wie bei dem entsprechenden Carbinol: gelbe, monokline Prismen, die unter dem Mikroskop als Rhomben erscheinen, bei  $280^{\circ}$  schmelzen und bei höherem Erhitzen heftig verpuffen.

0.1765 g Sbst.: 0.0269 g N. — 0.1925 g Sbst.: 0.8407 g  $CO_2$ , 0.0419 g  $H_2O$ .

$C_{22}H_{16}O_{13}N_6$ . Ber. C 47.48, H 2.86, N 15.10.

Gef. » 48.25, » 2.59, » 15.26.

#### 481. W. Borsche und F. Streitberger:

Ueber  $\alpha$ -Phenyl-*o*-oxyzimmtsäurenitril und  $\alpha$ -Phenyl-cumarin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 28. Juli 1904.)

Vor einigen Jahren haben Bistrzycki und Stelling eine Untersuchung über » das Verhalten von Brom zu den ungesättigten Condensationsproducten aus substituirten Benzaldehyden und Benzylcyanid « veröffentlicht<sup>1)</sup>. Sie beschreiben darin u. a. auch die Darstellung von  $\alpha$ -Phenyl-*m*- und -*p*-Oxyzimmtsäurenitril aus den entsprechenden Oxybenzaldehyden und Benzylcyanid und bemerken bei dieser Gelegenheit, dass sich »Benzylcyanid und Salicylaldehyd weder mit Hülfe von Natriumäthylat noch vermittelst Natronlauge mit einander condensiren lassen.« Da der Salicylaldehyd bei zahlreichen ähnlichen Condensationsreactionen durchaus normal reagirt, schien uns diese Beobachtung ausserordentlich auffallend. Wir haben sie deshalb, veranlasst durch andere Versuche, zu denen wir  $\alpha$ -Phenyl-*o*-oxyzimmtsäure als Ausgangsmaterial nöthig hatten, einer expe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3081 [1901].