

0.0990 g Sbst.: 0.2889 g CO<sub>2</sub>, 0.0801 g H<sub>2</sub>O. — 0.0935 g Sbst.: 0.2728 g CO<sub>2</sub>, 0.0731 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 79.4, H 8.8.

Gef. » 79.59, 79.34, » 9.07, 8.76.

In der gleichen Weise, nur unter Anwendung von Methylalkohol als Lösungsmittel, wurde der Benzoësäuremethylester reducirt und der Methyl-benzyl-äther gewonnen vom Sdp. 169° (732 mm Druck).

0.1240 g Sbst.: 0.3561 g CO<sub>2</sub>, 0.0912 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 78.7, H 8.2.

Gef. » 78.32, » 8.25.

#### 487. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Dibenzalacetone und Triphenylmethane.

[VI.<sup>1)</sup> Mitth.; aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 9. August 1904.)

Ein Problem, welches uns in den fünf früheren Abhandlungen beschäftigt hat, ist die Frage, ob die Färbung der Anisylcarbinolsalze auf denselben Ursachen beruht wie die der Farbsalze der Fuchsingruppe. Zur Beantwortung derselben haben wir zunächst gesucht, die Lücken auszufüllen, welche frühere Untersuchungen in dem Kapitel der Triphenylmethanfarbstoffe gelassen hatten. Nachdem dies in befriedigender Weise durch die vierte und fünfte Abhandlung geschehen ist, kann jetzt daran gegangen werden, eine Vergleichung zwischen dem Verhalten der *p*-Anisylcarbinole und der *p*-Aminotriphenylcarbinole anzustellen. Es ergibt sich dabei eine merkwürdige Uebereinstimmung in dem Verhalten des *p*-Trianisylcarbinols und des *p*-Monoaminotriphenylcarbinols, sowohl in Bezug auf die Färbung der Salze, als auch in Bezug auf die Basicität, die so gross ist, dass man bei oberflächlicher Betrachtung beide Substanzen verwechseln könnte. Die drei Methoxylgruppen in der Parastellung üben daher eine ähnliche Wirkung aus wie eine Aminogruppe.

<sup>1)</sup> Die fünf ersten Mittheilungen: Diese Berichte 35, 1189, 3013 [1902]; 36, 2774 [1903]; 37, 597, 2848 [1904]. Zur fünften Mittheilung haben wir berichtend nachzutragen, dass schon Rosenstiehl den Methyläther des Krystallviolets durch Einwirkung von Methylalkohol und Natronlauge auf das Farbsalz dargestellt hat. Compt. rend. 120, 192; Bull. soc. chim [3] 13, 546 [1895]. Herzig und Wengraf haben den entsprechenden Aethyläther analysirt (Monatsh. für Chem. 22, 609 [1901]).

Der nächste Schritt, der auf diesem Wege gethan werden muss, ist die Vergleichung der *o*-Anisyl- mit den *o*-Amino-Verbindungen. Das Tri-*o*-anisylcarbinol färbt sich mit Eisessig-Schwefelsäure undurchsichtig blau; es war daher zu untersuchen, ob und unter welchen Umständen *o*-Aminotriphenylcarbinole blau gefärbte Salze geben. Frühere Untersuchungen anderer Autoren liefern für die Beantwortung dieser Frage keinen Anhaltspunkt. Wir haben daher in der dritten Mittheilung<sup>1)</sup> vorläufige orientirende Versuche über diesen Gegenstand angestellt. Da nach der Grignard'schen Methode dargestelltes Monoamino- und Di-*o*-amino-Triphenylcarbinol nur farblose Salze erzeugten, stellten wir Versuche an, durch Nitrirung des Triphenylmethans ein Tri-*o*-aminotriphenylcarbinol zu erhalten, die aber resultatlos verliefen.

Durch diesen Misserfolg nicht abgeschreckt, hat Hr. Bassett das leicht zugängliche *o*-Aminotriphenylcarbinol einer eingehenden Untersuchung unterworfen, die auch wirklich den gewünschten Erfolg erzielt hat.

Wenn auch die Salze des *o*-Aminotriphenylcarbinols und seiner alkylirten Derivate sämmtlich farblos sind, so beobachtet man doch unter gewissen Umständen bei den Ersteren eine schnell vorübergehende Blaufärbung und bei der Dimethylverbindung eine mehrere Secunden dauernde Violetfärbung, die an Intensität nicht hinter der Färbung der Tri-*o*-anisylverbindung zurücksteht. Es unterliegt daher nach den in der fünften Mittheilung gewonnenen Resultaten keinem Zweifel, dass hier die Bildung einer orthochinoiden Gruppe stattfindet, welche nur, wie das Orthochinon des Benzols, weniger stabil ist als das Parachinon. Weitere Versuche müssen nun zeigen, ob es nicht doch gelingt, z. B. durch Darstellung des Hexamethyltri-*o*-aminocarbinols, einen beständigen blauen oder violetten Farbstoff der Orthoreihe zu erzeugen.

Die folgende Untersuchung des Hrn. Bassett hat daher das für unseren Zweck hochwichtige Resultat ergeben, dass die Färbung der Salze der Trianisyl- und der Monoamino-Verbindung nicht nur in der Para-, sondern auch in der Ortho-Reihe übereinstimmt, wodurch die Annahme, dass die Salze der Anisylgruppe auch einen chinoiden Chromophor enthalten, entgegen unserer früheren Meinung, eine weitere Stütze gewinnt.

### Henry Bassett jun.: Ueber *o*-Aminotriphenylcarbinol.

#### *o*-Amino-triphenylcarbinol.

Eine Lösung von 65 g Anthranilsäuremethylester in dem gleichen Volumen trocknen Aether wurde allmählich zu einer mit Eis ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2774 [1903].

kühlten Auflösung von Bromphenylmagnesium zugefügt, die auf dem gewöhnlichen Wege aus 31 g Magnesiumspähnen, 244 g Brombenzol und 292 g trockenem Aether dargestellt war (die Menge des angewendeten Bromphenylmagnesiums entspricht also ungefähr dem Anderthalbfachen der theoretisch nothwendigen Menge). Zur Beendigung der Reaction erhitzt man die Mischung, aus der sich ein gelber, fester Niederschlag abgesetzt hat, eine Stunde lang auf dem Wasserbade zum Sieden, zersetzt das mit Eis gekühlte Product durch Zusatz von Essigsäure und entfernt das überschüssige Brombenzol und die flüchtigen Reactionsproducte durch Behandlung mit Wasserdampf. Das zurückbleibende feste Carbinol kann durch mehrmalige Krystallisation aus Benzol und schliesslich aus Aether gereinigt werden; die Ausbeute an ein Mal umkrystallisirter Substanz betrug 59 g.

0.2428 g Sbst.: 0.7366 g  $\text{CO}_2$ , 0.1358 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2931 g Sbst.: 13.6 ccm N ( $15^\circ$ , 720 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ON}$ . Ber. C 82.91, H 6.18, N 5.10.

Gef. » 82.74, » 6.21, » 5.16.

Die reine Verbindung ist vollständig weiss und schmilzt bei  $121.5^\circ$ . Sie ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Pyridin und krystallisirt aus ersterem Lösungsmittel in Nadeln, schwerer löslich in Aether und Ligroin; aus der ätherischen Lösung erhält man sie in ziemlich grossen, zu Krusten vereinigten Tafeln.

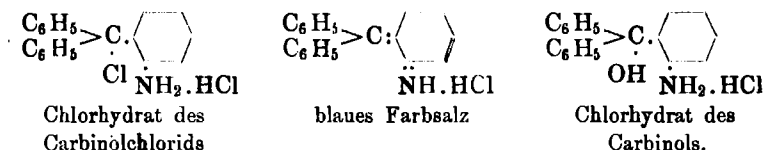
Erhitzt man das Carbinol einige Zeit über seinen Schmelzpunkt im Luftbade, so erhält man eine theerige Masse, aus welcher Phenylacridin isolirt werden konnte. Bei der Reduction mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung entsteht acetylirtes o-Aminotriphenylmethan, welches sich durch Behandlung mit Salzsäure in o-Amino-triphenylmethan überführen lässt.

Längeres Kochen mit Salzsäure erzeugt eine gelbe, grün fluorescirende Lösung, aus welcher sich ein leicht flüchtiges, nicht basisches Oel vom Geruch des Diphenyls abscheidet. Es tritt dabei also vollständige Zersetzung ein; in Folge dessen gelang es auch nicht, reines o-Aminotriphenylmethan durch Behandlung des Carbinols mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure darzustellen.

#### Salze des o-Amino-triphenylcarbinols.

Von den Salzen des o-Aminotriphenylcarbinols konnten nur das salzsaure Carbinol, das diesem entsprechende Pikrat, sowie das salzsaure Carbinolchlorid in reinem Zustand gewonnen werden; dagegen gelang es nicht, Farbsalze zu isoliren. Als beispielsweise das salzsaure Carbinol oder das salzsaure Carbinolchlorid erhitzt wurden, trat weitgehende Zersetzung ein, ohne dass eine charakteristische Färbung aufgetreten wäre. Verfährt man ebenso mit dem pikrinsauren Car-

binol, so besteht das Product im wesentlichen aus dem pikrinsauren Phenyl-acridin, es erfolgt also hierbei ausser einer Wasserabspaltung gleichzeitig Aboxydation von zwei Wasserstoffatomen. Doch existiren Farbsalze, wenigstens vorübergehend, wie man daran erkennen kann, dass das Chlorhydrat des Carbinolchlorids bei der Berührung mit Wasser eine allerdings rasch wieder verschwindende blaue Farbe zeigt. Man kann zur Erklärung dieser Reaction annehmen, dass das blaue Salz durch Salzsäureabspaltung aus dem Dichlorid entsteht und durch Wasseraufnahme in das salzsaure Carbinol übergeht.



#### Salzsaures *o*-Amino-triphenylcarbinol.

Rohes *o*-Aminotriphenylcarbinol wurde in verdünnter Salzsäure in der Wärme gelöst und die gelbe Lösung nach der Behandlung mit Thierkohle und Filtration mit ungefähr dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure versetzt. Beim Stehen krystallisirt das Salz in schönen, weissen, prismatischen Nadeln aus, welche im Vacuum über Natronkalk bis zur Gewichtconstanz getrocknet wurden. Nach der Analyse enthält die Verbindung  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser.

0.2216 g Sbst.: 0.5774 g CO<sub>2</sub>, 0.1196 g H<sub>2</sub>O. — 0.1961 g Sbst.: 0.5088 g CO<sub>2</sub>, 0.1072 g H<sub>2</sub>O. — 0.1812 g Sbst.: 0.4694 g CO<sub>2</sub>, 0.0964 g H<sub>2</sub>O. — 0.2014 g Sbst.: 0.5235 g CO<sub>2</sub> (nach Messinger). — 0.2136 g Sbst.: 9.0 ccm N (13°, 711.6 mm). — 0.5890 g Sbst.: 22.45 ccm 0.085-*n*. Kalilauge.

(C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>ONCl)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O Ber. C 71.14,

H 5.93.

= C<sub>38</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Gef. » 71.06, 70.76, 70.65, 70.89, » 6.00, 6.07, 5.91.

Ber. N 4.37, Cl 11.08.

Gef. » 4.66, » 11.51.

Das Salz ist löslich in verdünnter Salzsäure oder Alkohol, dagegen unlöslich in concentrirter Säure. Beim Erhitzen färbt es sich von ungefähr 140° an braun und schmilzt unter Zersetzung um 164° (bei raschem Erhitzen bei 170°).

Bei einer anderen Darstellung wurde ein wasserfreies Salz erhalten, welches sich von dem eben beschriebenen durch seine Krystallform (glänzende, rhombische Blätter) unterschied; doch gelang es nicht, genau die Bedingungen für die Bildung dieser Modification aufzufinden.

Dass übrigens hierbei keine tiefergreifende Einwirkung der Salzsäure stattgefunden hatte, geht daraus hervor, dass sich aus dem Salze unverändertes Carbinol zurückgewinnen lässt, sowie daraus, dass man das wasserfreie Salz durch Umkrystallisiren aus warmer, verdünnter Salzsäure in das wasserhaltige überführen kann.

0.2358 g Sbst.: 0.6309 g CO<sub>2</sub>, 0.1250 g H<sub>2</sub>O. — 0.2712 g Sbst.: 11.00 ccm N (14°, 722 mm). — 0.2701 g Sbst.: 9.24 ccm 0.0935 n. Kalilauge.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>ONCl. Ber. C 73.19, H 5.78, N 4.49, Cl 11.40.

Gef. » 72.97, » 5.89, » 4.53, » 11.36.

### Salzsaures *o*-Amino-triphenylcarbinolchlorid.

Leitet man Salzsäuregas in eine Lösung von 1 Theil Aminocarinol in 12 Theilen trockenem Aether, so erhält man zuerst einen flockigen, weissen Niederschlag, der nach der Chlorbestimmung aus wasserfreiem, salzsaurem Carbinol besteht (ber. Cl 11.40, gef. Cl 11.33). Bei andauerndem (12-stündigem) Einleiten von Chlorwasserstoff, wobei man dafür sorgt, dass der Gasstrom den Niederschlag in fortwährender Bewegung hält, verwandelt sich dieses Salz, indem es in ein grob krystallinisches Pulver übergeht, in das in Aether ebenfalls unlösliche salzsaure Carbinolchlorid. Dieses wurde unter Ausschluss von Feuchtigkeit abfiltrirt, mit trockenem Aether gewaschen und im Vacuum über Natronkalk und Paraffin getrocknet.

0.2360 g Sbst.: 0.5912 g CO<sub>2</sub>, 0.1116 g H<sub>2</sub>O. — 0.3163 g Sbst.: 11.5 ccm N (13°, 711 mm). — 0.2095 g Sbst.: 0.1856 g AgCl.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. C 69.09, H 5.15, N 4.24, Cl 21.52.

Gef. » 68.32, » 5.25, » 4.02, » 21.92.

Die Chlorbestimmung wurde nach der Kalkmethode ausgeführt, da die Titration mit Alkali stets einen um mehrere Procente zu niedrigen Werth ergeben hatte.

Das salzsaure Carbinolchlorid krystallisirt in kurzen, durchsichtigen, rechtwinkligen Prismen; es ist beim Liegen an der Luft viel beständiger als die entsprechende Verbindung der Parareihe<sup>1)</sup>.

Bei der Berührung der festen Substanz mit Wasser tritt, wie schon erwähnt, zuerst eine sehr unbeständige Blaufärbung ein, dann löst sich die Substanz in dem Wasser fast vollständig auf, und aus der Lösung kann man mit Alkali reines *o*-Aminocarinol ausfällen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen verhält sich das Dichlorid genau wie das einfache salzsaure Carbinol; beim Behandeln mit trockenem Pyridin erhält man das unten beschriebene dimolekulare Anhydro-*o*-amino-triphenylcarbinol.

### Pikrinsaures *o*-Amino-triphenylcarbinol.

*o*-Aminotriphenylcarbinol wurde in heisser, benzolischer Lösung mit einem Ueberschuss von Pikrinsäure in Benzol versetzt, wobei das Salz bald in hellgelben, rhombischen Platten auskrystallisirte. Es ist leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Benzol und lässt sich aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisiren; beim Erhitzen schmilzt es bei 122.5–123.5° unter Zer-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 601 [1904].

setzung Die Analyse ergab Zahlen, welche auf eine Verbindung mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallbenzol stimmen; Letzteres kann auch durch längeres Verweilen im Vacuum nicht entfernt werden.

0.2130 g Sbst.: 0.4851 g  $\text{CO}_2$ , 0.0830 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2207 g Sbst.: 20.3 ccm N (17.6°, 720 mm).

$(\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ON})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3)(\frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6)$  Ber. C 61.88, H 4.24, N 10.31.  
 =  $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_4$ . Gef. » 62.11, » 4.33, » 10.07.

Als das Salz zur Bestimmung des Krystallbenzols im Wasserstoffstrom auf 100° erwärmt wurde, bis Gewichtsconstanz eintrat, erfolgte eine tiefergehende Zersetzung, indem ausser dem Benzol auch Wasser austrat; das Product stellte eine braungüne, gesinterte Masse dar, welche in der Hauptsache aus dem weiter unten beschriebenen pikrinsauren Phenylacridin bestand.

#### Anhydroverbindung des *o*-Amino-triphenylcarbinols.

Die sauerstofffreien Salze des *o*-Aminotriphenylcarbinols gehen beim Behandeln mit trockenem Pyridin in ein weisses, gut krystallisiertes Anhydrid über, genau wie dies in der 4. Mittheilung für die entsprechenden Verbindungen der Parareihe beschrieben wurde, jedoch erfolgt die Reaction nicht so leicht, und die Ausbeute an reiner Anhydroverbindung beträgt in Folge Bildung theeriger Nebenproducte nur etwa 30 pCt. der theoretischen Menge.

1 Theil des Dichlorides wurde mit  $2\frac{1}{2}$  Theilen trockenem Pyridin 10 Minuten lang gekocht. Aus der röthlich-braunen Lösung kamen alsbald chlorfreie Krystalle heraus, die sich in der Kälte noch vermehrten. Die abgesaugte und mit wenig Pyridin gewaschene Verbindung wurde zur Analyse nochmals aus Pyridin krystallisiert und bei 110° im Wasserstoffstrom getrocknet, wobei sie keinen Gewichtsverlust erlitt.

0.1852 g Sbst.: 0.5968 g  $\text{CO}_2$ , 0.0961 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2034 g Sbst.: 10.8 ccm N (22.5°, 723 mm.)

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}$ . Ber. C 88.72, H 5.84, N 5.45.  
 Gef. » 87.89, » 5.77, » 5.70.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktmethode in Pyridinlösung ergab Zahlen, welche zeigen, dass hier das dimolekulare Polymere des Anhydrides,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}$ , vorliegt.

13.78 g Pyridin (Constante 26.7). — 0.2062 g Sbst.: c 0.076°. — 0.3809 g Sbst.: c 0.166°.

$(\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N})_2$ . Ber. M 514. Gef. M 525.7, 444.6.

Die Substanz, welche also ein vollkommenes Analogon des Anhydro-*p*-aminotriphenylcarbinols<sup>1)</sup> ist, bildet ein weisses, aus zugepitzten Prismen bestehendes Krystallpulver. Sie ist fast unlöslich in

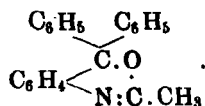
<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 603 [1904].

den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln, leichter löslich in heissem Pyridin und schmilzt um 250° unter Zersetzung.

Bei längerem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure löst sich die Anhydroverbindung auf, und Natronlauge fällt aus der Lösung reines *o*-Aminocarbinol. Uebergiesst man die Verbindung mit etwas Eisessig und giebt dann einen Tropfen Eisessig Bromwasserstoff hinzu, so löst sie sich mit hellgrüner Farbe auf, indem sich offenbar das dem oben beschriebenen Dichlorid entsprechende Dibromid bildet, dem eine Spur Farbsalz beigemischt ist. Giebt man nun zu dieser Lösung einen Tropfen Wasser, so tritt eine rasch wieder verschwindende, intensiv blaue Farbe auf, wobei sich das Dibromid über das Farbsalz in das bromwasserstoffsäure Carbinol verwandelt. Das Anhydrid entspricht also auch in chemischer Hinsicht ganz der Paraverbindung.

#### Anhydro-Acetyl-*o*-amino-triphenylcarbinol.

Acetyliert man das *o*-Amino-triphenylcarbinol mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat und fällt dann mit Wasser, so erhält man eine Verbindung, die 1 Mol. Wasser weniger enthält als der Monoacetylverbindung entsprechen würde, und die offenbar analog dem Anhydrid des Acetyl-*o*-amino-malachitgrüns<sup>1)</sup> constituiert ist.



Die Substanz lässt sich durch Krystallisation aus wässrigem Alkohol in fast farblosen, ziemlich grossen, prismatischen Krystallen vom Schmp. 134.5—137° erhalten; sie ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

0.1780 g Sbst.: 0.5475 g CO<sub>2</sub>, 0.0905 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ON. Ber. C 84.28, H 5.69.

Gef. » 83.89, » 5.65.

Durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub wird die Verbindung leicht in das acetylierte Aminotriphenylmethan übergeführt.

#### Acetyl-*o*-amino-triphenylcarbinol.

Die eben beschriebene Anhydroverbindung nimmt bei der Einwirkung verdünnter Säuren 1 Mol. Wasser auf und geht dabei in das Acetylaminocarbinol über. Man versetzt die siedend heisse Eisessiglösung des Anhydrids mit Wasser bis zur beginnenden Trübung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2777, 2784 [1903].

Beim Abkühlen kommt die Verbindung in tafelförmigen Prismen heraus, die bei  $192^{\circ}$  unter starker Dampfentwicklung schmelzen. (Bei langsamer Erhitzung beobachtet man einen niedrigeren Schmelzpunkt.) Dieselbe Substanz entsteht auch bei der Behandlung des Anhydrids mit wässrig-methylalkoholischer Salzsäure, sowie bei der Acetylierung des Aminocarinols mit Essigsäureanhydrid ohne Zusatz von Natriumacetat.

I. 0.1420 g Sbst.: 0.4140 g  $\text{CO}_2$ , 0.0790 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — II. 0.1010 g Sbst.: 0.2936 g  $\text{CO}_2$ , 0.0557 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 79.49, H 5.99.  
Gef. » 79.51, 79.28, » 6.17, 6.13.

I. Verbindung aus dem Anhydrid mit wässrigem Eisessig.

II. Verbindung aus dem Anhydrid mit wässriger methylalkoholischer Salzsäure.

#### *o*-Amino-triphenylmethan.

Diese Verbindung glaubten schon O. Fischer und Fränkel<sup>1)</sup> in dem von O. Fischer und Roser<sup>2)</sup> entdeckten Condensationsproduct von Benzhydrol mit Anilin in Händen zu haben. Späterhin haben O. und G. Fischer<sup>3)</sup> diesen Irrthum berichtigt und die Identität des Aminotriphenylmethans aus Benzhydrol mit dem von Baeyer und Löhr<sup>4)</sup> aus *p*-Nitro-triphenylmethan erhaltenen Präparate nachgewiesen. Aus der unten folgenden Zusammenstellung der Eigenschaften und Derivate des *o*- und *p*-Aminotriphenylmethans geht die Zugehörigkeit der Base aus Benzhydrol zur Parareihe und ihre Verschiedenheit von *o*-Aminotriphenylmethan von neuem unzweideutig hervor<sup>5)</sup>.

Reducirt man das *o*-Aminotriphenylcarbinol mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub, so hält es sehr schwer, zu einem reinen Product zu gelangen, denn einerseits ist das Carbinol unter diesen Bedingungen recht schwierig reducirbar, und andererseits wird dasselbe bei anhaltender Behandlung mit Salzsäure in anderer Richtung zersetzt. Die auf diesem Wege dargestellten Präparate bestanden nach diesen Eigenschaften und nach der Analyse stets aus Gemischen des Methans mit dem Carbinol. Viel leichter erfolgt die Reduction bei Anwendung von Eisessig und Zinkstaub als Reductionsmittel; doch gelangt man nach dieser Methode, selbst wenn man den Eisessig mit Wasser ver-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 241, 362 [1887].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 206, 155 [1881].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 727 [1891].    <sup>4)</sup> Diese Berichte 23, 1623 [1890].

<sup>5)</sup> In Beilstein's Handbuch (Bd. II S. 641) ist bei *p*-Aminotriphenylmethan das Fragezeichen zu streichen und das Citat von O. und G. Fischer (diese Berichte 24, 728 [1891]) zuzufügen.

dünnt, zu dem acetylierten *o*-Aminotriphenylmethan, das durch Behandlung mit Säuren entacetyliert werden kann.

5 g *o*-Aminotriphenylcarbinol wurden in 90 g Eisessig gelöst, 60 ccm Wasser zugesetzt und zu der auf dem Wasserbade erhitzten Lösung so lange Zinkstaub in kleinen Portionen zugegeben, bis die anfangs schwach gelbe Farbe vollständig verschwunden war. Das durch Wasser ausgefällte Acetylaminotriphenylmethan wird durch Umkrystallisieren aus Essigester gereinigt und hierauf mit der 40-fachen Menge eines Gemisches gleicher Volumina Alkohol und conc. Salzsäure 5 Stdn. lang gekocht. Aus der gelben Lösung krystallisiert nach dem Zusatz des halben Volumens Wasser und Abdestillieren des Alkohols das schwerlösliche salzsaure Salz des *o*-Aminotriphenylmethans in Prismen heraus. Zur Entfernung etwa noch vorhandener Acetylverbindung kocht man dasselbe nach dem Trocknen mehrmals mit Essigester aus, löst es hierauf in Alkohol, setzt Natronlauge und Wasser hinzu und verjagt den Alkohol. Dabei kam die Base als Krystallpulver heraus, das nach entsprechender Behandlung aus Aether krystallisiert wurde.

0.1823 g Sbst.: 0.5879 g CO<sub>2</sub>, 0.1093 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 88.03, H 6.56.

Gef. » 87.95, » 6.66.

Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Aether und krystallisiert daraus in Tafeln vom Schmp. 128—130°. Aus heisser Benzollösung erhält man glänzende, octaëderähnliche Krystalle, welche in frischem Zustand im zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen bei 94—95° schmelzen und 1 Mol. Krystallbenzol enthalten, das sie im Vacuum oder beim Liegen an der Luft mit grösster Leichtigkeit verlieren (ber. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 23.15, gef. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 24.35). Die Salze des *o*-Aminotriphenylmethans mit den gewöhnlichen Säuren sind in kaltem Wasser schwerlöslich; sie wurden durch Lösen der Base in Alkohol, Zusatz von verdünnter Säure und Abdampfen des Alkohols bis zur Trübung dargestellt. Ihre Eigenschaften sind aus der unten stehenden Tabelle ersichtlich. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid liefert das Aminotriphenylmethan wieder die Acetylverbindung, woraus es dargestellt wurde, zurück.

#### Acetyl-*o*-amino-triphenylmethan.

Diese Verbindung, deren Darstellung schon beschrieben wurde, krystallisiert aus heissem Essigester in dicken, glänzenden, farblosen Prismen; sie ist ziemlich schwerlöslich in Aether und kaltem Essigester, leichter in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig und schmilzt bei 154—155°.

0.1782 g Sbst.: 0.5446 g CO<sub>2</sub>, 0.1020 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>ON. Ber. C 83.72, H 6.31.

Gef. » 83.35, » 6.36.

	<i>p</i> -Amino- triphenylmethan	<i>o</i> -Amino- triphenylmethan
Schmelzpunkt	83–84°	128–130°
Schmelzpunkt der Benzol- verbindung	83–84°	94–95°
Schmelzpunkt der Acetyl- verbindung	166–167° <sup>1)</sup>	154–155°
Chlorhydrat	grosse Blätter	flächenreiche Prismen
Sulfat	rhombische Blätter	Nadeln
Oxalat	Täfelchen	Täfelchen
Nitrat	unregelmässige Blätter	haarfeine Nadeln

*meso*-Phenyl-acridin.

Oben wurde schon angegeben, dass das *o*-Aminotriphenylcarbinol beim längeren Erhitzen auf seine Schmelztemperatur im Luftbade zum Theil in Phenylacridin übergeht. Besonders leicht erfolgt dieser Uebergang beim Erwärmen des pikrinsauren Salzes. Als das Pikrat des *o*-Aminotriphenylcarbinols im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtsconstanz auf 100° erwärmt wurde, verwandelte es sich in eine gesinterte Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol in braungelbe Tafeln übergang, deren Analyse nach dem Trocknen im Vacuum Zahlen ergab, welche ungefähr auf eine Verbindung von Phenylacridinpikrat mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallbenzol stimmten.

0.2181 g Sbst.: 0.5188 g CO<sub>2</sub>, 0.0765 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>) ( $\frac{1}{2}$  C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) Ber. C 64.25, H 3.63.

= C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Gef. » 64.87, » 3.90.

Um aus diesem Pikrat die Base darzustellen, haben wir dasselbe in Pyridin gelöst, mit Wasser ausgespritzt und die herauskommenden Krystalle nochmals aus verdünntem Pyridin krystallisirt.

Das zur Analyse verwendete Präparat war im Vacuum getrocknet.

0.1945 g Sbst.: 0.6340 g CO<sub>2</sub>, 0.0895 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 89.41, H 5.10.

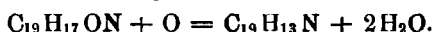
Gef. » 88.90, » 5.11.

Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Pyridin in hellbräunlichen Blättchen, aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 181–183°. Zur sicheren Identificirung derselben mit Phenylacridin wurde dieses

<sup>1)</sup> In der 4. Mittheilung (diese Berichte 37, 599 [1904]) haben wir irrtümlicher Weise angegeben, dass O. und G. Fischer (l. c.) den Schmelzpunkt des Acetyl-*p*-aminotriphenylmethans zu 176° angeben, während wir seitdem darauf aufmerksam wurden, dass diese Angabe sich auf das Acetyl-*amino*-carbinol bezieht. Derselbe Fehler findet sich in Beilstein's Handbuch und in Richter's Lexikon.

nach Bernthsen's Vorschrift<sup>1)</sup> aus Benzoëssäure und Diphenylamin dargestellt. Der Schmelzpunkt dieses Präparates sowie derjenige der Mischung beider lag bei 182–183° (Bernthsen giebt 180–181° an). Ausserdem ergab die directe Vergleichung der Pikrate und der Chlorhydrate vollkommene Uebereinstimmung der beiden Basen.

Bei der Umwandlung des *o*-Aminotriphenylcarbinols erfolgt also ausser Abspaltung von Wasser zugleich eine Oxydation, was leicht erklärlich ist, da das der Theorie nach zuerst sich bildende Phenylhydroacridin nach Bernthsen's Beschreibung sehr leicht durch Oxydation in Phenylacridin übergeht.



### *o*-Phenylamino-triphenylcarbinol.

Da in der Parareihe die phenylirten Aminocarbinole sehr beständige, monomolekulare, gut krystallisirende, gefärbte Anhydride (Chinonimine) gaben, während aus dem nicht alkylirten *p*-Aminocarbinol auch nur ein farbloses, dimolekulares Anhydrid erhalten werden konnte, lag der Versuch nahe, auch in der Orthoreihe durch Anwendung des phenylirten Aminocarbinols ein gefärbtes Derivat des *o*-Chinonimins darzustellen. Diese Hoffnung ging aber nicht in Erfüllung; das *o*-Phenylaminocarbinol wird bei der Einwirkung wasserabspaltender Mittel äusserst leicht in anderer Richtung verändert, indem sich eine weisse, monomolekulare Verbindung bildet, die aller Wahrscheinlichkeit nach diphenylirtes Hydroacridin ist.

Das zu den folgenden Versuchen nöthige *o*-Phenylamino-triphenylcarbinol wurde nach der Grignard'schen Methode aus Bromphenylmagnesium und Phenylanthranilsäuremethylester dargestellt, welcher aus der von Graebe und Lagodzinski<sup>2)</sup> beschriebenen Phenylanthranilsäure durch Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäuregas in einer Ausbeute von 60 pCt. der Theorie erhalten wird.

### Phenylanthranilsäure-methylester.

Der Ester bildet ein geruchloses, fast farbloses, ziemlich dickflüssiges Oel, das bei 216.5–217.5° unter 18.5 mm Druck unzersetzt siedet.

0.2516 g Sbst.: 0.6836 g CO<sub>2</sub>, 0.1324 g H<sub>2</sub>O. — 0.3798 g Sbst.: 21.44 ccm N (14.7°, 715 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 74.01, H 5.72, N 6.17.  
Gef. » 74.10, » 5.85, » 6.22.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 224, 13 [1884].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 276, 43 [1893].

*o*-Phenylamino-triphenylcarbinol.

Zu einer auf dem gebräuchlichen Wege aus 6.6 g Magnesiumspähnen, 51 g Brombenzol und 80 g trockenem Aether erhaltenen siedenden Lösung von Bromphenylmagnesium setzt man allmählich 16 g (die Hälfte der berechneten Menge) Phenylanthranilsäureester, wobei sich ein gelblicher Niederschlag abscheidet. Nachdem die Reaction durch 2-stündiges Sieden auf dem Wasserbade zu Ende geführt ist, kühlt man ab, zersetzt die Magnesiumverbindung durch Zusatz von Wasser und der nöthigen Menge Essigsäure und behandelt mit Wasserdampf. Das in amorphem Zustande zurückgebliebene Carbinol kann durch Behandlung mit Benzol leicht in Krystalle verwandelt werden und wird schliesslich durch Umkrystallisiren aus Ligoïn vollständig gereinigt. Zur Analyse wurde es im Vacuum getrocknet.

0.2010 g Sbst.: 0.6287 g  $\text{CO}_2$ , 0.1106 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2628 g Sbst.: 9.5 ccm N (13.7°, 711 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{ON}$ . Ber. C 85.47, H 5.98, N 3.99.

Gef. » 85.31, » 6.11, » 3.98.

Die Verbindung krystallisirt in farblosen Prismen vom Schmp. 127.5—128.5°; sie ist leicht löslich in Benzol, Aether, Alkohol, wenig löslich in Ligoïn.

Das *o*-Phenylaminotriphenylcarbinol scheint absolut keine basischen Eigenschaften zu besitzen; es gelang nicht, Salze der Base darzustellen, da sie selbst unter der Einwirkung sehr schwacher Säuren (beispielsweise Pikrinsäure) Wasser abspaltet und in die sauerstofffreie, als Diphenylhydroacridin angesprochene Verbindung übergeht.

Anhydrid des *o*-Phenylamino-triphenylcarbinols  
(*meso*-Diphenyl-hydroacridin).

Es wurde schon angegeben, dass das Phenylaminotriphenylcarbinol bei der Behandlung mit Säuren sehr leicht eine Anhydroverbindung giebt. Diese Umwandlung erfolgt schon beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Carbinols oder beim Stehenlassen einer mit Pikrinsäure versetzten Benzollösung in der Kälte (fast augenblicklich in der Wärme). Am besten stellt man die Anhydroverbindung durch Behandlung des Carbinols mit alkoholischer Salzsäure dar. Man löst zu diesem Zweck die Substanz in wenig heissem Holzgeist und setzt einen Tropfen concentrirter wässriger Salzsäure hinzu. Das Anhydrid scheidet sich augenblicklich als weisses, krystallinisches Pulver (kleine rechtwinklige Prismen) ab, das nach dem Trocknen im Vacuum analysirt wurde.

0.1803 g Sbst.: 0.5913 g CO<sub>2</sub>, 0.0939 g H<sub>2</sub>O. — 0.2022 g Sbst.: 7.3 ccm N (14°, 720 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 90.09, H 5.71, N 4.20.

Gef. » 89.44, » 5.79, » 4.30.

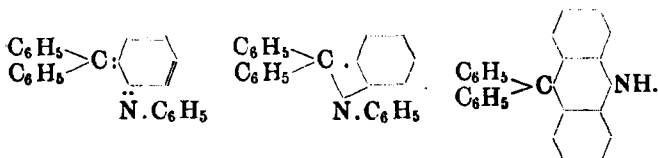
Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode in Benzol (die Constante wurde mittels Naphtalin zu 53.22 bestimmt) ergab für die einfache Formel C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>N stimmende Zahlen.

17.01 g Benzol. — 0.1803 g Sbst.: c 0.170°. — 0.3442 g Sbst.: c 0.310°.

C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. M 333. Gef. M 331.8, 347.4.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 243.5—244.5°. Sie ist in den gewöhnlichen Solventien, auch in Eisessig, wenig löslich, leicht in Pyridin, und hat keine basischen Eigenschaften.

Was die Constitution der Substanz betrifft, so konnten folgende drei Formeln in Betracht kommen:



Von diesen drei Formeln enthielt nur die dritte ein durch Säurereste leicht ersetzbares Wasserstoffatom. Da nun die Substanz in eine Acetylverbindung überführbar ist, fallen Formel 1 und 2 ausser Betracht, und die dritte ist mit grosser Wahrscheinlichkeit der richtige Ausdruck für die Constitution derselben.

#### Acetyl-meso-diphenylhydroacridin.

1 Theil Diphenylhydroacridin wurde mit 6 Theilen Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1 Theil trockenem Natriumacetat 2 Stunden lang gekocht, das Reactionsproduct durch Wasser ausgefällt und aus Essigester krystallisirt. Die im Vacuum getrocknete Substanz wurde analysirt.

0.2070 g Sbst.: 0.6525 g CO<sub>2</sub>, 0.1035 g H<sub>2</sub>O.

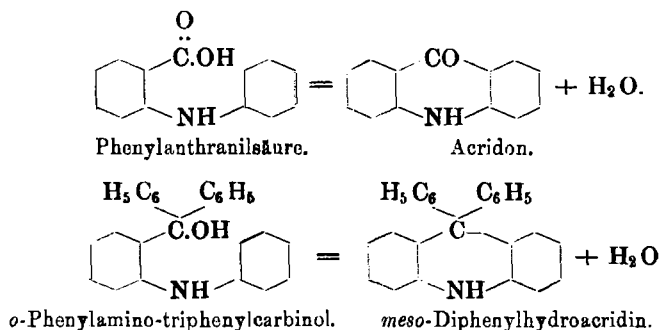
C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. C 86.40, H 5.60.

Gef. » 85.97, » 5.56.

Die Acetylverbindung schmilzt bei 216.5—218.5°; sie ist ziemlich löslich in Essigester, Alkohol, Essigsäureanhydrid und Benzol, fast unlöslich in Aether und Ligroin; bei der Verseifung mit alkoholischer Salzsäure wird Diphenylhydroacridin zurückgebildet.

Die Bildung des meso-Diphenylhydroacridins aus dem o-Phenylaminotriphenylcarbinol ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass

der Vorgang durchaus analog der Umwandlung vom Phenylanthranilsäure in Acridon erfolgt<sup>1)</sup>).



Leider gelang es nicht, Diphenylhydroacridin auf anderem Wege darzustellen, um es mit der obigen Verbindung zu vergleichen, da bei den Versuchen, Diphenylamin mit Benzophenon oder Benzophenonchlorid zu condensiren, sich rothe Substanzen bildeten, die offenbar der Parareihe angehören und die bei längerer Dauer der Einwirkung tiefgreifend verändert wurden.

#### *o*-Dimethylamino-triphenylcarbinol.

Diese Verbindung kann nach dem mehrfach besprochenen Verfahren durch Behandlung des von Willstätter und Kahn<sup>2)</sup> beschriebenen Dimethylantranilsäuremethylesters mit dem Anderthalbfachen der berechneten Menge Bromphenylmagnesium erhalten werden. Das nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Ausdampfen des Reaktionsgemisches in krystallinischem Zustande zurückbleibende Carbinol wird durch Krystallisation aus heissem Ligroin gereinigt und zur Analyse im Vacuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 85 pCt. der theoretischen Menge.

0.1833 g Sbst.: 0.5574 g CO<sub>2</sub>, 0.1155 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. C 83.17, H 6.93.  
Gef. » 82.94, » 7.00.

Die Verbindung krystallisirt aus Ligroin oder Alkohol in schönen, farblosen, kurzen, tafelförmigen Prismen vom Schmp. 156—160°. Sie ist leicht löslich in Benzol und Pyridin, schwierig in Aether und Ligroin und mässig löslich in Alkohol.

<sup>1)</sup> Graebe und Lagodzinski, loc. cit.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 408 [1904].

Salze des *o*-Dimethylamino-triphenylcarbinols.

Von den Salzen des Dimethylaminotriphenylcarbinols konnten nur die Salze des unveränderten Carbinols in krystallisirter Form erhalten werden, während das salzsaure Carbinolchlorid einen Syrup darstellt, und die Farbsalze ihrer Unbeständigkeit wegen, wenn sie auch etwas haltbarer sind als in der nichtmethylirten Gruppe, nur in Lösung beobachtet werden konnten. Die Farberscheinungen sind ähnlich wie bei dem Aminocarbinol, doch ist die Farbe nicht blau, sondern intensiv blauviolett.

Diese Färbung tritt z. B. auf, wenn man das unten beschriebene, frische, syrupöse Dichlorid mit Wasser übergiesst, oder noch besser, wenn eine Lösung des Carbinols in concentrirtem Eisessig-Bromwasserstoff — welche das Dibromid enthält — in viel Wasser oder Alkohol gegossen wird. Die Flüssigkeit färbt sich dann im ersten Moment undurchsichtig blauviolett, verblasst rasch, ist aber erst in 5–10 Sekunden farblos geworden. Durch Zusatz von Natronlauge gewinnt man aus dieser farblosen Lösung, welche bromwasserstoffsäures Carbinol enthält, das reine Carbinol zurück.

Salzsaures *o*-Dimethylamino-triphenylcarbinol.

Man löst das Carbinol in der nöthigen Menge warmer, verdünnter Salzsäure und dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein, bis beim Erkalten das Salz auskrystallisirt. Man erhält es so in grossen, farblosen Prismen, die zwischen 149–157° unter Dampfentwicklung schmelzen und 1 Mol. Krystallwasser enthalten, welches etwas oberhalb 100° entweicht. Die zur Analyse verwendete Substanz war im Vacuum getrocknet worden.

0.1981 g Sbst.: 0.5148 g CO<sub>2</sub>, 0.1200 g H<sub>2</sub>O. — 0.3000 g Sbst.: 8.25 ccm 0.104-n. Kalilauge.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>ONCl.H<sub>2</sub>O. Ber. C 70.49, H 6.71, Cl 9.93.

Gef. » 70.87, » 6.73, » 10.15.

Beim Trocknen im Wasserstoffstrom bei 100–120° bis zur Gewichtsconstanz erlitt das Salz einen Gewichtsverlust von 5.31 pCt. (ber. für 1 Mol. Wasser 5.03 pCt.). Die wasserfreie Verbindung war in Folge geringer Zersetzung schwach gelb gefärbt. Sie schmolz bei 187° unter Zersetzung und gab bei der Analyse annähernd stimmende Zahlen.

0.1918 g Sbst.: 0.5256 g CO<sub>2</sub>, 0.1150 g H<sub>2</sub>O. — 0.2605 g Sbst.: 7.25 ccm 0.104-n. Kalilauge.

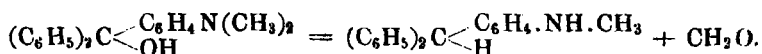
C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>ONCl. Ber. C 74.23, H 6.48, Cl 10.46.

Gef. » 74.74, » 6.66, » 10.28.

Sowohl das wasserhaltige als das getrocknete Salz geben mit Alkalien das reine Carbinol zurück.

### Salzsaures *o*-Dimethylamino-triphenylcarbinolchlorid.

Uebergiesst man das Dimethylaminotriphenylcarbinol mit 30 Theilen trockenem Aether und leitet Salzsäuregas ein, so zerfließt das Carbinol zuerst zu einem Oel, das bald zu farblosen Prismen erstarrt. Diese Krystalle, welche aus dem salzsauren Carbinol bestehen dürften, lösen sich bei mehrstündigem Durchleiten von Chlorwasserstoff wieder vollständig auf. Die Aetherlösung enthält jetzt das salzsaure Carbinolchlorid, das beim Verdunsten im Vacuum als Syrup zurückbleibt und in Berührung mit Wasser die schon beschriebene Farbreaction zeigt. Ueberlässt man dagegen die ätherisch-salzsaure Lösung in einem Kolben längere Zeit sich selbst, ohne dass man für Abschluss der Feuchtigkeit sorgt, so verliert sie allmählich die Fähigkeit, mit Wasser die violette Farberscheinung zu geben. Gleichzeitig scheidet sich am Boden des Gefäßes ein neues salzsaures Salz ab, während die Flüssigkeit den Geruch nach Formaldehyd annimmt, wie man leicht erkennen kann, wenn man etwas von der ätherischen Lösung eindampft. Es bildet sich hier nach folgender Gleichung quantitativ das unten beschriebene Monomethylamino-triphenylmethan:



### Pikrinsaures *o*-Dimethylamino-triphenylcarbinol.

Dieses Salz erhält man durch Behandlung einer heissen, alkoholischen oder benzolischen Lösung des Carbinols mit Pikrinsäurelösung in schwer löslichen, gelben, rhombischen Tafelchen. Wendet man bei der Darstellung Benzol an, so giebt die Substanz bei der Analyse Zahlen, die annähernd auf eine Verbindung mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallbenzol stimmen, bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel dagegen wurden die für das pikrinsaure Carbinol berechneten Zahlen gefunden (die Substanz war auf dem Wasserbade getrocknet worden).

0.2232 g Sbst.: 0.4970 g  $\text{CO}_2$ , 0.0932 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$(\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ON})(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3)$  Ber. C 60.90, H 4.51.

$= \text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_4$ . Gef. » 60.73, » 4.64.

Das Pikrat eignet sich vorzüglich zur Darstellung von ganz reinem Carbinol.

### *o*-Methylamino-triphenylmethan.

Das *o*-Dimethylaminotriphenylcarbinol erleidet unter der Einwirkung starker Salzsäure eine eigenthümliche Zersetzung, indem unter Austritt von Formaldehyd sich eine Base bildet, deren Untersuchung es höchst wahrscheinlich machte, dass hier das monomethylirte *o*-Aminotriphenylmethan vorliegt.

Man erhält das salzsaure Salz dieser Base leicht in Krystallen, wenn man eine alkoholische Lösung des Dimethylaminocarinols mit dem gleichen Vol. ungefähr 20-procentiger Salzsäure versetzt und den Alkohol abdampft.

Besser eignet sich für die Darstellung in grösserem Maassstabe die Behandlung mit ätherischer Salzsäure nach der schon auseinander-gesetzten Methode. Die aus der Aetherlösung abgeschiedenen, grossen, weissen, kurzen Prismen des salzsauren Salzes sind, wie die Analyse ergab, rein; sie können durch Lösen in alkoholisch-wässriger Salz-säure und Verdampfen des Alkohols umkrystallisirt werden.

Aus dem Salze erhält man die zugehörige Base durch kurzes Kochen mit verdünnter, alkoholischer Natronlauge und Ausfällen mit Wasser.

Das ausgeschiedene Krystallpulver kann nach dem Trocknen aus wenig Benzol umkrystallisirt werden. Zur Analyse wurde die Sub-stanz im Vacuum getrocknet.

0.1907 g Sbst.: 0.6148 g  $\text{CO}_2$ , 0.1210 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2517 g Sbst.: 12.8 ccm N (24.5°, 719.4 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}$ . Ber. C 87.91, H 6.96, N 5.13.

Gef. » 87.93, » 7.05, » 5.37.

Auch die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunkts-methode gab für das Methylaminotriphenylmethan stimmende Zahlen.

18.24 g Benzol (Constante 53.22). — 0.2113 g Sbst.:  $c$  0.235°. — 0.3961 g Sbst.:  $c$  0.430°.

$\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{N}$ . Ber. M 273. Gef. M 262.4, 268.8.

Die Base krystallisirt aus Benzol in rhomboëderähnlichen Kry-stallen, welche bei 130—132° schmelzen und zum Unterschied von dem aus Benzol krystallisirten *o*-Aminotriphenylmethan frei von Kry-stallbenzol sind. Sie löst sich leicht in Benzol, schwer in Alkohol und Aether und ist beim Erhitzen kleiner Mengen im Reagensrohr ohne Zersetzung flüchtig.

Die secundäre Natur der Base geht aus ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure hervor, womit sie augenblicklich Nitrosamin liefert, sowie aus der Bildung einer Acetylverbindung beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid. Letztere krystallisirt aus Essigester in schönen, tafelförmigen, in Aether schwer löslichen Prismen vom Schmp. 147.5—148.5°.

Eine Methylbestimmung nach der Methode von Herzig und Meyer<sup>1)</sup> ergab einen etwas zu niedrigen Werth, wahrscheinlich weil

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 15, 613 [1895].

die Zersetzungstemperatur des jodwasserstoffsäuren Salzes (ca. 290°) für die quantitative Bestimmung zu hoch liegt. Immerhin hat der Nachweis von Methyl am Stickstoff qualitativen Werth.

Auffällig ist die ausserordentliche Aehnlichkeit des Methylamino-triphenylmethans mit der nicht methylirten Substanz, eine Aehnlichkeit, die sich auf alle Derivate erstreckt. Doch lassen sich die beiden Verbindungen mit Hülfe der angeführten Reactionen, sowie durch die Schmelzpunktsbestimmung des Gemisches beider Basen scharf unterscheiden. Die bezüglichen Daten sind am Schlusse tabellarisch zusammengestellt.

#### Salzsaures *o*-Methylamino-triphenylmethan.

Dieses Salz, dessen Darstellung schon angegeben wurde, bildet Prismen, welche bei ca. 190° zu erweichen beginnen und oberhalb 210° unter Zersetzung schmelzen.

0.1887 g Sbst.: 0.5358 g CO<sub>2</sub>, 0.1118 g H<sub>2</sub>O. — 0.1986 g Sbst.: 0.5640 g CO<sub>2</sub>, 0.1185 g H<sub>2</sub>O. — 0.1679 g Sbst.: 0.4760 g CO<sub>2</sub>, 0.0996 g H<sub>2</sub>O. — 0.2996 g Sbst.: 9.25 ccm 0.104-*n*. Kalilauge.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>NCl. Ber. C 77.54, H 6.46, Cl 11.47.  
Gef. » 77.44, 77.45, 77.32, » 6.58, 6.63, 6.59, » 11.40.

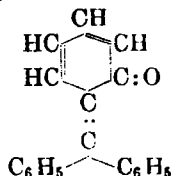
	<i>o</i> -Amino-triphenylmethan	<i>o</i> -Methylamino-triphenylmethan
Schmp. benzolfrei	128—130°	130—132°
» des Gemisches	ca. 115°	
» der Benzolverbindung	94—95°	giebt keine Benzolverbindung
Verhalten gegen HNO <sub>2</sub>	keine Fällung	Nitrosamin
Schmp. der Acetylverbindung	154—155°	147.5—148.5°
» des Gemisches	ca. 125°	
Chlorhydrat	flächenreiche Prismen	kurze Prismen
Sulfat	Nadeln	Nadeln
Oxalat	Täfelchen	rhombische Täfelchen
Nitrat	haarfeine Nadeln	büschelförmig verwachsene Nadelchen

#### Zusammenfassung der Resultate.

Man kann die Reactionen des *o*-Aminotriphenylcarbinols in zwei Klassen zerlegen, nämlich in solche, welche mit denen der *p*-Verbindung übereinstimmen, und in solche, die der Orthostellung der Amino-Gruppe zuzuschreiben sind.

## I. Gemeinsame Reactionen.

In diese Klasse gehört die Salzbildung. Baeyer und Villiger haben in der vierten Mittheilung<sup>1)</sup> gezeigt, dass von den vier möglichen Verbindungen des *p*-Aminotriphenylcarbinols mit Salzsäure nur drei nachweisbar sind, nämlich das salzsaure Carbinol, das salzsaure Carbinolchlorid und das Fuchsonimoniumchlorid. Das mit dem Letzteren isomere Carbinolchlorid, welches der Rosenstiehl'schen Fuchsinformel entspricht, und das, nach den Erfahrungen in der Anisylgruppe, farblos sein dürfte, konnte nicht nachgewiesen werden. Dasselbe Resultat wurde in der Orthoreihe erhalten; das salzsaure Carbinol und das salzsaure Carbinolchlorid sind beständige Verbindungen, und zwar beständiger als in der Parareihe, das Farbsalz dagegen, welches man als *o*-Fuchsonimoniumchlorid bezeichnen kann, wenn man die Verbindung



*o*-Fuchson nennt, ist sehr viel unbeständiger und unterscheidet sich durch seine blaue Farbe von dem orangerothern Farbsalz der Parareihe. Diese Unbeständigkeit des Farbsalzes ist der Grund dafür, dass das salzsaure Salz des *o*-Aminotriphenylcarbinols vollständig farblos ist, wodurch der Beweis erbracht wird, dass Baeyer und Villiger mit Recht angenommen haben, dass auch das salzsaure *p*-Aminotriphenylcarbinol eigentlich farblos ist, und dass es seine orange Farbe nur einem Gehalt an Fuchsonimoniumchlorid verdankt.

Eine zweite, mit dem Verhalten der Parareihe übereinstimmende Reaction ist die Bildung eines bimolekularen Carbinolanhydrids. Dasselbe dürfte daher dieselbe, nur in die Orthoreihe übertragene Formel besitzen, wie die von Baeyer und Villiger in der fünften Mittheilung vorgeschlagene:



## II. Reactionen, die der Orthostellung der Aminogruppe ihren Ursprung verdanken.

1. Oxazolringbildung aus Acetyl-*o*-aminotriphenylcarbinol.
2. Acridinbildung.
3. Oxydation einer Methylgruppe im *o*-Dimethylaminotriphenylmethan.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 600 [1904].

Da der Verlauf dieser Reactionen im experimentellen Theil schon hinreichend besprochen ist, beschränke ich mich darauf, zu bemerken, dass die Leichtigkeit der Bildung von Acridinderivaten, welche schon oft in der Orthoreihe beobachtet ist, das Studium derselben erheblich erschwert.

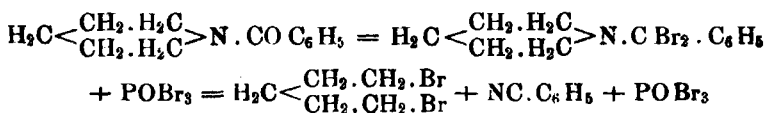
488. J. v. Braun: Ueber 1.5-Dibrompentan.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 5. August 1904.)

Während das Verhalten des Phosphorpentachlorids gegen substituirte Säureamide nach den verschiedensten Richtungen bereits untersucht worden ist, scheinen Beobachtungen über das Verhalten des Phosphorpentabromids noch garnicht vorzuliegen. Die kürzlich von mir entdeckte Spaltungsmethode cyclischer Basen mit Hülfe des Chlorphosphors<sup>1)</sup>, welche zu offenen chlorhaltigen Verbindungen führt, legte den Gedanken nahe, auch den Bromphosphor in analoger Weise zu verwenden; selbst für den Fall, dass die Reaction hierbei in einer weniger glatter Weise verlaufen wäre, hätte sie doch insofern ein erhebliches Interesse gehabt, als sie zu den so sehr viel reactionsfähigeren, bromhaltigen Verbindungen hätte führen müssen.

Nachdem ich mich durch einige Vorversuche an offenen aromatischen Amiden überzeugt hatte, dass unter den richtig gewählten Arbeitsbedingungen der Bromphosphor ganz analog dem Chlorphosphor einwirkt<sup>2)</sup>, wandte ich mich der Benzoylverbindung des Piperidins zu, in der Hoffnung, das nach der Gleichung



zu erwartende, schon bekannte, aber äusserst schwer zugängliche 1.5-Pentamethylendibromid fassen zu können. Dabei stellte sich heraus, dass meine Erwartungen bezüglich des Reactionsverlaufes, durch die Leichtigkeit und die glatte Art und Weise der Einwirkung des Bromphosphors bei weitem übertroffen wurden; die Bildung des Pentamethylendibromids erfolgt noch leichter als die des Dichlorids, und der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2915 [1904].

<sup>2)</sup> Auf die hierbei entstehenden Amid- und Imid-Bromide will ich bei anderer Gelegenheit zurückkommen.