

0.2911 g Sbst.: 14.2 ccm N über 33% KOH (21.5°, 747.5 mm).

$C_{19}H_{15}N$ . Ber. N 5.45. Gef. N 5.45.

Ein Teil von dem aus Triphenylmethyl-hydroxylamin erhaltenen Umlagerungsprodukt wurde durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure in alkoholischer Lösung verseift; Zugabe von Wasser fällte Benzophenon, dessen Schmelzpunkt bei 46.5—47° gefunden wurde; mit synthetischem Benzophenon (Schmp. 48°) zu gleichen Mengen vermischt, ergab es den Schmp. 47—48°, wodurch es vollkommen identifiziert wird. In dem wäßrigen Filtrat vom Benzophenon wurde Anilin nachgewiesen durch die Chlorkalk-Probe, sowie durch die Probe mit Chlorkalk und Phenol. Benzophenon und Anilin sind die Produkte der Verseifung von Benzophenon-phenylimid und es ist daher der Nachweis von der Natur des Umlagerungsprodukts von Triphenylmethyl-hydroxylamin unter dem Einfluß von Phosphor-pentachlorid vollständig erbracht worden.

Über das Verhalten der Derivate des Triphenylmethyl-hydroxylamins wird nach Abschluß der Arbeiten berichtet werden.

Chicago, den 11. April 1913.

#### 274. Julius Stieglitz und Isabelle Vosburgh: Die molekulare Umlagerung von Triphenylmethyl-bromamin<sup>1)</sup>.

[Mitteilung aus dem Kent Chemical Laboratory of the University of Chicago.]

(Eingegangen am 6. Mai 1913.)

Die von Hofmann<sup>2)</sup> entdeckte Umlagerung von Säure-halogenamiden unter Bildung von Aminen und deren Derivaten wird bekanntlich bewirkt durch Basen (Alkalien, Silber, Carbonat<sup>3)</sup>, Natrium-Alkoholat<sup>3)</sup> usw.). Die zunächst reagierenden Produkte sind jedenfalls die Metallsalze<sup>4)</sup> der Säure-halogenamide. Solchen Salzen kann man aber bekanntlich zwei verschiedene Strukturformeln zuschreiben,  $R.CO.NMe(Hal)$ , wie Hofmann, Hoogewerff und van Dorp<sup>5)</sup> und ursprünglich auch Lengfeld und Stieglitz<sup>6)</sup> die Salze aufgefaßt haben, oder auch  $R.C(OMe).NHal$ , wie sie fast gleichzeitig von

<sup>1)</sup> Ein kurzer Auszug wurde auf dem VIII. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie, September 1912, gegeben, Band 25, 445.

<sup>2)</sup> B. 14, 2725 [1882]; 15, 408 [1883] usw.

<sup>3)</sup> Lengfeld und Stieglitz, Am. 15, 215, 504 [1893].

<sup>4)</sup> Hofmann, loc. cit.; Hoogewerff und van Dorp, R. 6, 373 [1887] usw.; Lengfeld und Stieglitz, loc. cit. und andre.

<sup>5)</sup> loc. cit.

<sup>6)</sup> loc. cit.

Hantzsch<sup>1)</sup> und von Stieglitz<sup>2)</sup> angesehen worden sind. Am wahrscheinlichsten existieren die beiden Salze im Gleichgewicht als tautomere Salze in Lösung, entsprechend der Theorie für tautomere Salze, wie sie von Ley<sup>3)</sup>, Baly, Marsden und Stewart<sup>4)</sup>, Hantzsch<sup>5)</sup> und besonders von Acree<sup>6)</sup> in einer Reihe quantitativer Untersuchungen entwickelt worden ist<sup>7)</sup>. Es bleibt unentschieden, welches Salz<sup>8)</sup> direkt zur Umlagerung durch Bildung des Zwischenproduktes  $R.CO.N:$ <sup>9)</sup> befähigt ist. Diese Frage ist nicht von ausschlaggebender Bedeutung<sup>10)</sup> für die Theorie der Umlagerung bei der Hofmannschen Reaktion. Aus beiden Reihen von Salzen kann man sich die Bildung von Acylimiden  $R.CO.N:$  vorstellen<sup>11)</sup>, obschon deren Bildung aus den Salzen<sup>12)</sup>  $R.CO.NMeHal$  auf einfachstem Wege bewirkt werden würde<sup>13)</sup>. Die Frage ist aber jedenfalls ein recht interessantes Problem. Als Beitrag dazu haben wir die Untersuchung von Triphenylmethyl-halogenaminen,  $(C_6H_5)_3C.NH(Hal)$ , auf Umlagerungserscheinungen unternommen, nachdem wir gefunden hatten, daß Triphenylmethyl-hydroxylamin unter dem Einfluß von Phosphor-pentachlorid sich umlagert in derselben Weise wie Ketonoxime. Bei den Triphenylmethyl-halogenaminen ist die Bildung von tautomeren Salzen ausgeschlossen, die einzig möglichen Metallsalze wären Stickstoffderivate,  $(C_6H_5)_3C.NMe(Hal)$ . Die Frage erscheint also wesentlich vereinfacht durch die Wahl dieses Untersuchungsmaterials. Es wurde, wie erwartet, alsbald gefunden, daß Triphenylmethylbromamin zum Beispiel unter dem Einfluß von Basen — genau wie bei der Hofmannschen Umlagerung von Säurebromamiden — sich

<sup>1)</sup> B. **35**, 228 [1902].

<sup>2)</sup> Am. **29**, 64 [1903]; vergl. B. **34**, 1615 [1901].

<sup>3)</sup> Ley und Kissel, B. **32**, 1357 [1899]; Ley, *ibid.* **38**, 973 [1905].

<sup>4)</sup> Soc. **89**, 966 [1906]. <sup>5)</sup> Ley und Hantzsch, B. **39**, 3149 [1906].

<sup>6)</sup> Am. **37**, 71; **38**, 1 [1907]; **42**, 115; **43**, 358, 484, 505; **44**, 219; B. **41**, 3199 [1908] usw.

<sup>7)</sup> Vergl. Stieglitz, Am. **21**, 101 [1899] und Am. Soc. **27**, 1016 [1905] über Tautomerie bei Chlorwasserstoffsäure-Verbindungen.

<sup>8)</sup> Vergl. Schroeter, B. **42**, 2336 [1909].

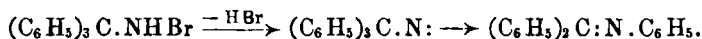
<sup>9)</sup> Stieglitz, Am. **18**, 751 [1896] und spätere Mitteilungen; Schroeter, *loc. cit.*

<sup>10)</sup> Stieglitz, Am. **29**, 49 [1903]. <sup>11)</sup> *Ibid.*

<sup>12)</sup> Vergl. auch Schroeter, B. **42**, 2336 [1909].

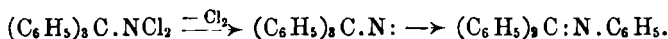
<sup>13)</sup> Trumbull (Doktordissertation, University of Chicago, 1910, noch nicht im Druck) hat bei der Messung der Geschwindigkeit der Hofmannschen Umlagerungen Anzeichen von der Gegenwart tautomerer Salze bekommen, aber bis jetzt keinen sicheren Beweis. Siehe auch Acree, Am. **48**, 358 (Fußnote) [1912].

umlagert unter Bildung von Benzophenon-phenylimid. Erhitzen des Bromamins mit festem Natronkalk oder Erwärmen mit einer methylalkoholischen Lösung von Natrium-Methylat<sup>1)</sup> bewirkt die Umlagerung. Wir haben also:



In diesem Falle also steht es außer Zweifel, daß das aktive Salz, welches zuerst mit den Basen sich bilden muß, die Struktur eines Stickstoffsalzes,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.NMeBr}$ , besitzt und die Leichtigkeit, mit welcher die Umlagerung sich vollzieht, macht die Annahme eines ähnlichen aktiven tautomeren Salzes bei der Umlagerung der Säurebromamide um so mehr gerechtfertigt<sup>2)</sup>.

Es ist wiederum recht bemerkenswert, daß die Umlagerung von Triphenylmethyl-hydroxylamin durch ein wasserabspaltendes Mittel ( $\text{PCl}_5$ ), von Benzoyl-triphenyl-methyl-hydroxylamin durch Basen, und jetzt auch von Triphenylmethyl-bromamin wiederum durch Basen bewirkt wird, gerade den Reagenzien, welche die Bildung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.N:}$  bewirken sollten, das ist des einwertigen Stickstoff-Derivats, welches nach der Theorie von Stieglitz die eigentliche Umlagerung erfährt. Bei dem Triphenylmethyl-bromamin ist diese Beobachtung um so bemerkenswerter, da Benzophenon-chlorimid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C:NCl}$ , beim Erhitzen mit Natronkalk usw. sich nicht umlagert<sup>3)</sup>. Es ist dem Triphenylmethyl-bromamin in jeder Beziehung analog, außer darin, daß es nicht direkt ein einwertiges Stickstoff-Derivat geben kann. Weiter verliert, wie wir jüngst beobachtet haben, Triphenylmethyl-dichloramin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.NCl}_2$ , beim bloßen Erhitzen auf den Schmelzpunkt ( $128^\circ$ ), Chlor in stürmischer Reaktion unter Umlagerung in Benzophenon-phenylimid, (nebenbei entsteht etwas Chlor-benzophenon-phenylimid):<sup>4)</sup>.



<sup>1)</sup> Lengfeld und Stieglitz, loc. cit.

<sup>2)</sup> Vergl. Schroeter, loc. cit.

<sup>3)</sup> Unveröffentlichte Arbeit mit R. H. Watkins (1910–1911).

<sup>4)</sup> Diese Beobachtung war Anlaß dazu, die Umlagerung von Benzophenon-chlorimid durch Erhitzen im Chlorstrom zu versuchen, ob sich etwa die Reaktionen  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C:NCl} \xrightarrow{+\text{Cl}_2} (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl.NCl}_2 \xrightarrow{-\text{Cl}_2} (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl.N:} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5.\text{CCl}(:\text{N.C}_6\text{H}_5)$  abspielen würden. Die Beziehung einer solchen Reaktion zu der Stieglitzschen Theorie der Umlagerung von Keton-oximen ist ohne weiteres klar. Untersuchungen über das Verhalten von Triphenylmethyl-brommethylamin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.NBr.CH}_3$  sowie von Substitutionsverbindungen,  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}).\text{NHBr}$  usw. sind auch im Gange (vergleiche die Mitteilung von Stieglitz und Leech, S. 2147).

## Experimentelles

Triphenylmethyl-amin wurde nach der Methode von Elbs<sup>1)</sup> bereitet, mit der einzigen Veränderung, daß Ammoniak wiederholt in die Benzollösung von Triphenylmethyl-chlorid geleitet wurde zur Erzielung einer befriedigenden Ausbeute. Zur Umwandlung in das Bromamin wird wie folgt verfahren:

2.1 g des Amins werden in Chloroform (5 ccm) gelöst, die Lösung wird in Eis gekühlt und dann mit der berechneten Menge Brom (1.3 g) versetzt. Die Mischung wird dann sofort mit 3.26 ccm 10-prozentiger Natronlauge geschüttelt. Die Chloroform-Lösung wird von der wäßrigen Lösung abgeschieden und in einem flachen Gefäß das Chloroform sofort in einem starken Luftgebläse entfernt. Der Rückstand wird mit Ligroin ausgezogen. Bei dem Verdunsten des Ligroins bleibt gewöhnlich eine halbfeste Masse, die in einer Salz-Eismischung fest wird. Bei einem Versuch bildeten sich einige große Krystalle und danach war es ein leichtes, durch Impfung ein gut krystallisierendes Produkt zu erhalten. Durch wiederholtes Krystallisieren aus Ligroin gereinigt, stellt die Verbindung weiße Krystalle vom Schmp. 63° dar. Zur Analyse wird es mit Jodkalium und Salzsäure in alkoholischer Lösung behandelt und das frei gemachte Jod mittels Thiosulfat titriert.

0.0746 g Sbst.: 4.39 ccm  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat.

$C_{19}H_{16}NBr$ . Ber. Br 23.66. Gef. Br 23.57.

## Umlagerung von Triphenylmethyl-bromamin.

Vorläufige Versuche zeigten, daß beim Erhitzen des Bromamins mit Natronkalk über offener Flamme eine plötzliche Reaktion eintritt unter Entwicklung von braunen Dämpfen und Bildung eines gelben Körpers, welcher unschwer als Benzophenon-phenylimid erkannt wurde (s. u.). Einigemal wurden aber negative Resultate auf diesem Wege erhalten, wahrscheinlich weil bei der Vorsicht gegen eine zu heftige Reaktion die Mischung nicht hoch genug erhitzt worden war. Auf dem folgenden Wege wurde immer ein gutes Resultat erhalten:

0.5 g des Bromamins wird mit einem Gramm fein pulverisiertem Natronkalk gemischt und die Mischung in einem Reagenrohr aus hartem Glas in einem auf 100–120° erwärmten Metallbad erhitzt. Sobald die gelbe Verbindung sich gebildet hat, wird ein kleiner Teil der Mischung mit einem Überschuß von Salzsäure zur Verseifung des Phenyl-imino-benzophenons gekocht und die erhaltene Lösung nach der Neutralisation auf Anilin mit Chlorkalk geprüft: zeigt sich eine starke Anilin-Reaktion, so wird die Hauptmenge der Masse im Reagenrohr gekühlt und mit Äther ausgezogen.

Beim Verdunsten des Äthers bleibt unreines Benzophenon-phenylimid, welches, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, in gelben Krystallen erhalten wurde, die bei 106° erweichen, aber erst bei 110°

<sup>1)</sup> B. 16, 1276 [1884]; 17, 702 [1885].

schmolzen. Synthetisch dargestelltes Benzophenon-phenylimid aus Anilin und Benzophenon-chlorid<sup>1)</sup> schmolz bei 111—112°. Der Schmelzpunkt von einer Mischung von gleichen Teilen der synthetischen Verbindung und der bei der Umlagerung erhaltenen wurde zu 111° gefunden: deren Identität ist also als bewiesen zu erachten. Zur Bestätigung wurden 0.32 g des Umlagerungsproduktes mit Alkohol und verdünnter Salzsäure  $\frac{1}{2}$  Stunde erwärmt. Auf Zugabe von Wasser wurde Benzophenon gefällt (Schmp. 46—48°, unverändert bei Mischung von der Verbindung mit synthetischem Benzophenon). Das Filtrat gab beim Verdunsten Anilin-hydrochlorid, welches zur Analyse in das Chlorplatinat verwandelt wurde.

0.1247 g Sbst.: 0.0404 g Pt.

$C_{13}H_{16}N_2PtCl_6$ . Ber. Pt 32.74. Gef. Pt 32.41.

Da Natrium-Methylat reduzierend wirkt und Triphenylmethylbromamin empfindlich ist gegen Reduktionsmittel, wurde erwartet, daß bei der Behandlung des Bromamins mit einer methylalkoholischen Lösung von Natrium-Methylat zum Teil Umlagerung, zum Teil Reduktion stattfinden würde. Reduktion findet in der Tat statt, aber es wurde auch gefunden, daß ein guter Teil des Bromamins die gewünschte Umlagerung erfährt.

2 g von Triphenylmethylbromamin wurden einer heißen Lösung von Natrium-Methylat (aus 1 g Natrium und 40 g Methylalkohol) zugesetzt. Das Bromamin bildete zuerst ein braunes Öl, welches bald in Lösung ging. Nach 15 Minuten wurde die Lösung gekühlt und mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Ein gelbes Öl setzte sich ab, welches über Nacht zu einer Menge gelber und weißer Krystalle erstarrte.

Einige gelbe Krystalle wurden einzeln herausgenommen und deren Identität als Benzophenon-phenylimid durch Verseifung unter Bildung von Anilin erwiesen. Die ganze Masse wurde dann mittels heißer Chlorwasserstoffsäure verseift, die Lösung wurde gekühlt und von einem Niederschlag von chlorwasserstoffsauerm Triphenylmethylamin (stammend aus der Reduktion von Bromamin durch Natrium-Methylat) abfiltriert. Das Filtrat wurde mit einem Überschuß von Alkali versetzt und Anilin dann mit Wasserdampf abdestilliert. Das Anilin wurde nicht nur mittels der Chlorkalk-Probe erkannt, sondern auch durch Benzoylchlorid in Benzanilid verwandelt. Das rohe Anilid (0.8 g) schmolz bei 150° und nach dem Umkrystallisieren bei 158—160°. Eine Mischung mit reinem synthetischem Benzanilid gab denselben Schmelzpunkt. Die Bildung von Benzophenon-phenyl-

<sup>1)</sup> Pauly, A. 187, 198 [1877]; er fand den Schmelzpunkt bei 109°

imid bei der Behandlung von Triphenylmethyl-bromamin mit Natrium-Methylat ist daher erwiesen.

Über weitere Resultate soll nach Abschluß der Arbeit berichtet werden.

Chicago, den 14. April 1913.

## 275. K. Dziewoński: Über den Abbau des Dekacyclens. I<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 18. Juni 1913.)

Vor etwa zehn Jahren<sup>2)</sup> berichtete ich an dieser Stelle über die Synthese eines gelben, hochmolekularen Kohlenwasserstoffs, dem ich auf Grund seiner Bildungsweise aus Acenaphthen und seiner Molekulargewichtsbestimmung die Konstitution eines Trinaphthylbenzols zuschrieb. Meine Versuche, den Kohlenwasserstoff, den ich kurz Dekacyclen nannte, durch Oxydation zu spalten, blieben damals infolge seiner scheinbar sehr großen Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel ohne jeden Erfolg und somit blieb auch die Aufgabe der direkten Strukturaufklärung dieser interessanten Verbindung auf dem Abbauewege unerfüllt. Neuerdings, nachdem ich das Studium des Dekacyclens wieder aufnahm, fand ich Bedingungen, bei denen durch eine sukzessiv durchgeführte Oxydation die Spaltung des Kohlenwasserstoffs in einfachste Benzolabkömmlinge glatt und mit fast quantitativer Ausbeute gelang. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß das Dekacyclen in ganz fein gepulvertem Zustande durch mehrstündiges Erhitzen mit Chromsäure-Gemisch (Natriumbichromat und ziemlich konzentrierte Schwefelsäure) angegriffen wird, und zwar unter Bildung einer roten, alkalilöslichen Substanz von ausgesprochenem Säurecharakter, deren analytische Erforschung uns die für die empirische Formel  $C_{30}H_{12}O_9$  am besten stimmenden Resultate ergab. Ein besonderes Licht warf auf die Struktur des Oxydationsproduktes seine Destillation in Gegenwart von Calciumhydroxyd, bei der das Tribenzoylenbenzol (Truxenchinon) erhalten wurde. In Berücksichtigung dieser Tatsache konnte das Oxydationsprodukt des Dekacyclens als eine bisher unbekannte Tribenzoylenbenzolicarbonsäure erkannt werden. Als nun diese Substanz einer weiteren Oxydation mittels Kaliumpermanganates unterworfen wurde, entstanden, je nach den Bedingungen der Einwirkung, zwei

<sup>1)</sup> Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 7. Juli 1913.

<sup>2)</sup> B. 36, 962, 3768 [1903].