

Das Perchlorat ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisiert in langen breiten Nadeln. Auch das Sulfat scheidet sich aus konzentrierten Lösungen gut krystallisiert ab.

Das Methyl-norhydrastinin ist jedoch nicht das einzige Produkt der Einwirkung des Phosphorpentoxys auf Piperonylacetoxim. In der Toluol-Mutterlauge finden sich zwei weitere Körper, nämlich Acetyl-homopiperonylamin und Piperouylessigsäure-methylamid, die in oben beschriebener Weise von einander getrennt werden können.

6.7-Dimethoxy-1-methyl-3,4-dihydro-isochinolin.

Die Kondensation des Dimethoxy-benzylacetoxims zum Isochinolinderivat wurde genau wie diejenige der entsprechenden Methylendioxyverbindung ausgeführt. Sie verläuft hier wesentlich leichter. Die Toluollösung gibt nach dem Abgießen von dem Phosphat beinahe gar keinen Rückstand. Das Phosphat selbst geht in Wasser glatt in Lösung und scheidet auf Zusatz von Alkali den Isochinolinkörper bei guter Kühlung krystallinisch ab. Er wurde mit Äther extrahiert, die Lösung mit Kali getrocknet und stark konzentriert. Die Base scheidet sich bald in hübschen Krystallen ab. Aus Ligroin krystallisiert sie in weißen Nadeln, die bei 108° schmelzen.

0.1887 g Sbst.: 0.4840 g CO₂, 0.1250 g H₂O. — 0.1318 g Sbst.: 8.5 ccm N (24°, 713 mm).

C₁₂H₁₅O₂N. Ber. C 70.2, H 7.3, N 6.8.

Gef. » 70.4, » 7.4, » 6.8.

Das Chlorhydrat ist auch in absolutem Alkohol leicht löslich. Es schmilzt bei 200°. Die Salze auch dieser Isochinolinbase zeigen in alkoholischer und wässriger Lösung eine starke blaue Fluorescenz. Das Pikrat erscheint aus Alkohol in glänzenden gelben Nadeln, die bei 205° verkohlen.

Universität Genf, Laboratorium für organische Chemie.

67. Walter Friedmann: Einwirkung von Schwefel auf Inden, Hydrinden und Cyclopentadien. II.

(Eingegangen am 10. Januar 1916.)

Wie bekannt, absorbiert Inden Luftsauerstoff und polymerisiert¹⁾ sich beim Stehen. Für die beschriebene Reaktion zwischen Inden und Schwefel ist es deshalb erforderlich, frisch destilliertes Inden zu verwenden, um nicht stark verharzte Produkte zu erhalten, aus denen

¹⁾ Krämer und Spilker, B. 33, 2257, 2261 [1900].

der früher beschriebene geschwefelte Inden-Körper $C_{18}H_{12}S$ in schlechter Ausbeute nur schwer zu isolieren ist, während frisch destilliertes Inden ibn in 11-proz. Ausbeute gibt. Im Zusammenhang mit dieser Polymerisationsfähigkeit des Indens steht der Befund, daß das Hauptprodukt der Reaktion zwischen Schwefel und Inden ein asphaltartiger Körper ist, der mehrere Indenringe und Schwefel enthält. Der Körper konnte nicht durch Krystallisation gereinigt werden, sondern nur durch Fällen des in wenig Benzol gelösten Reaktionsproduktes mit leichtem Petroläther. Nachdem diese Operation fünfmal wiederholt worden war, gab der ausgefällte Körper Analysenzahlen, die auf $C_{36}H_{22}S$ stimmen. Dieser Körper hat insofern Asphalt-eigenschaften, als er in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff außerordentlich leicht löslich ist und aus diesen Lösungen mit Hilfe von Leicht-Benzin, Äther, Alkohol, Essigäther als braun bis gelbes Pulver gefällt werden kann. Er zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern sintert schon bei ungefähr 140° . Es wurden ferner noch an asphaltartigen Produkten zwei Körper von dunkelbrauner bis tief schwarzer Farbe, die beim Erhitzen gleichfalls sintern, erhalten, deren Analysen mit den Formeln $C_{27}H_{20}S$ und $C_{36}H_{24}S_3$ Übereinstimmung zeigen.

Wie bei der Bildung des Naturasphalts der Schwefel eine hervorragende Rolle spielt, so scheint er auch die Bildung des Steinkohlenteers dadurch zu fördern, daß er mehrere Moleküle zusammenschweißt, wobei er je nach den Temperaturen und besonderen Bedingungen entweder die Bindung der einzelnen Moleküle herbeiführt oder ohne selbst im Molekül zu verbleiben, sich zusammen mit Wasserstoff abspaltet und so die hohen wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffe bilden hilft, die im Pech anzutreffen sind. Diejenigen Körper, auf die der Schwefel am leichtesten einzuwirken scheint, sind ungesättigter Art wie Styrol, Inden und Cumaron, auf die schon Krämer¹⁾ als Bildner des Steinkohlenteers besonders hinweist.

Der aufbauende Einfluß des Schwefels geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

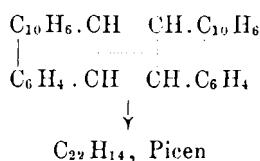
- C₉H₈.** $C_{18}H_{12}S$, Schmp. 292° ,
- $C_{36}H_{24}S$, Schmp. 324° ,
- $C_{27}H_{20}S$, sintert, braunes Pulver,
- $C_{36}H_{22}S$, sintert, braun bis gelbes Pulver,
- $C_{36}H_{24}S_3$, sintert, tief schwarzes Pulver.

Unter diesen Umständen wäre es denkbar, daß noch andere Einwirkungsprodukte des Schwefels auf Inden obige Reihe vervoll-

¹⁾ Chem. Industrie 1903, S. 303.

ständigen könnten, indem auch fünf Indenmoleküle mit einem Schwefelatom zusammengetreten wären. Es wurden zwei gut krystallisierte Körper erhalten, denen nach den Analysenzahlen die Formeln $C_{45}H_{24}S$ und $C_{45}H_{32}S$ zukommen. Diese Körper waren das Produkt einer später beschriebenen pyrogenen Reaktion.

Wie bereits an anderer Stelle¹⁾ ausgeführt wurde, ließe sich auf pyrogenem Wege ein Übergang vom Inden zum Chrysen denken und von letzterem zum Picen durch Abspaltung von Methylnaphthalin, das sich unter Wasserstoffabspaltung mit einem zweiten Molekül kondensiert.



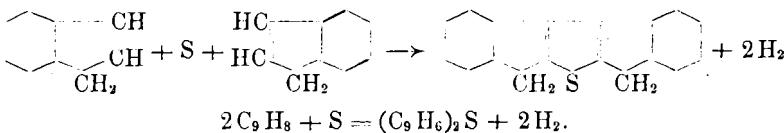
$2C_{22}H_{14} + 3S = C_{44}H_{24}S + 2H_2S$, Dipicenthiophen
und ein entsprechendes hydriertes Produkt $C_{44}H_{32}S$.

Zwischen $C_{45}H_{24}S$ und $C_{44}H_{24}S$ kann die Analyse nicht mehr Aufschluß geben, ebensowenig wie zwischen $C_{45}H_{32}S$ und $C_{44}H_{32}S$.

Die Entscheidung der Frage, ob diese Körper Picen- oder Inden-Derivate sind, dürfte erst das Verhalten des Picens gegen Schwefel bringen.

Eine andere Frage, die noch zu entscheiden ist, wäre die, ob die hier erwähnten geschwefelten Produkte als Sulfide oder als Thiophene anzusprechen sind.

In Analogie der Bildung von Diphenylthiophen aus Styrol²⁾, Tetraphenylthiophen aus Stilben und Dinaphthylenthien aus Acenaphthen³⁾ ließe sich die Bildung von Diindenthien erwarten:



Daß der Schwefel in dem so entstandenen Körper außerordentlich fest gebunden ist, geht daraus hervor, daß auch nach zwölfstündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge keine Schwefelabspaltung beobachtet werden konnte. Gegen sulfidartigen Schwefel spricht ferner der Umstand, daß der Körper im zugeschmolzenen Rohr mit Jodäthyl erst auf 100°, dann auf 150° und 200° erhitzt, kein Additionsprodukt ergab.

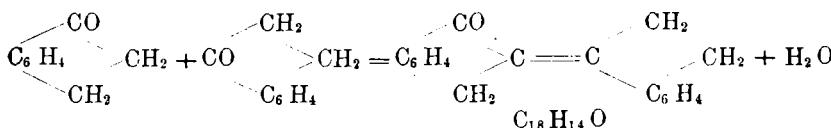
¹⁾ B. 49, 50 [1916]. ²⁾ Baumann und Fromm, B. 28, 893 [1895].

³⁾ B. 36, 1583 [1903]; B. 36, 965, 3768 [1903].

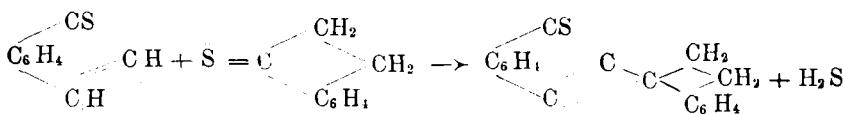
Dagegen wirkt Dimethylsulfat in der Wärme in dem Sinne ein, daß es sich an das den Schwefel enthaltende halbe Molekül anlagert, wobei ein Körper von der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}S_2O_4$ entsteht.

Aus diesem Spaltungsprodukt, ferner aus der Beobachtung, daß der Körper $C_{18}H_{12}S$ zwei Atome Brom addiert und nur zwei, ließen sich folgende Schlüsse auf die Entstehung und auf die Konstitution des Körpers $C_{18}H_{12}S$ ziehen.

Analog der Bildung¹⁾ von Anhydروبishydrindon aus zwei Molekülen Hydrindon:

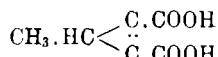


ließe sich ein Kondensationsprodukt aus 1 Mol. des nur in Derivaten bekannten Indons und 1 Mol. Hydrindon denken von der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O$. Letzterem würde als Thio-Derivat $C_{18}H_{12}S$ entsprechen. Dieses könnte aus einem geschwefelten Indon und einem geschwefelten Hydrindon entstanden sein. In der Tat konnte nun einerseits die Bildung von Hydrindon aus Inden bei der Einwirkung von Schwefel auf Inden in erheblicher Menge nachgewiesen werden, anderseits entsteht der gleiche Körper $C_{18}H_{12}S$ bei der Einwirkung von Schwefel auf Hydrindon, wobei auch Inden gebildet wird. Daher liegt der Schluß nahe, daß es sich hier um eine Reaktion von Schwefel auf 1 Mol. Inden und 1 Mol. Hydriiden handelt. Die hierbei entstehenden geschwefelten Produkte des Indens und Hydrindens scheinen allein nicht existenzfähig zu sein, weshalb sich eine intramolekulare Kondensation in nachfolgendem Sinne vollziehen kann und der Körper $C_{18}H_{12}S$ gebildet wird. Der Körper würde danach ein geschwefeltes Inden- und ein Hydrindon-System darstellen, die durch einen Cyclopropen-Ring²⁾ verbunden sind.



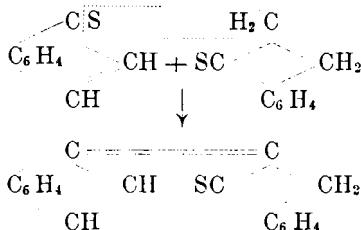
¹⁾ Kipping, Soc. 65, 269 [1894].

²⁾ Als vereinzelt dastehendes Cyclopropen-Derivat mag auf die von F. Feist, B. 26, 751, 759 [1893] dargestellte Methyltrimethenyl-dicarbon-säure, $C_6H_6O_4$, verwiesen werden.



Mit dieser Konstitution würde die Bildung eines Dibromids durch Addition von 2 At. Brom im Einklang stehen, ebenso wie die durch Dimethylsulfat erwähnte Aufspaltung, die zu dem Körper $C_{11}H_{10}O_4S_2$ führt.

Schließlich sei noch folgende Konstitutionsmöglichkeit angeführt, bei der allerdings, den zwei Doppelbindungen entsprechend, die Addition von 4 At. Brom erwartet werden könnte.



Von Versuchen, die bisher resultatlos verlaufen sind, sei erwähnt, daß der Körper $C_{18}H_{12}S$ mit Quecksilbersalzen reagiert, ohne daß es gelungen wäre, analysenreine Verbindungen zu erhalten.

In Benzol gelöst, mit wäßriger Quecksilberacetat-Lösung auf Siedetemperatur erhitzt, schied sich bald eine schwere, weiße Verbindung aus, die jedoch nicht zu reinigen war und für keine Formel passende Analysenzahl gab. Versuche, aus solchen Verbindungen durch Zersetzen mit verdünnter Salzsäure das Ausgangsmaterial zurückzugewinnen, schlugen fehl.

Ebensowenig gelang es mit der von Steinkopf und Bauermeister angegebenen Methode¹⁾, analysenreine Verbindungen zu erhalten. Unzweifelhaft entstanden Quecksilberverbindungen, doch dürfte es gewagt sein, sich auf Grund dieser darauf zu stützen, daß eine Thiophenverbindung vorliegt, für die die Entstehungs-Möglichkeit bereits erwähnt wurde. Da aber eine Doppelbindung in einem Ring- system vorhanden ist, so würde das Verhalten Mercuriacetat und überhaupt Mercurosalzen gegenüber in Übereinstimmung stehen mit dem der Cycloolefine²⁾ gegen dieses Reagens. Nach Thiele³⁾ gibt das Cyclopentadien mit Quecksilberacetat komplexe Verbindungen, welche sich rasch unter Abscheidung von Mercuroacetat und Oxydation des Kohlenwasserstoffes zersetzen. Im allgemeinen scheint der Grund, aus dem viele Versuche ergebnislos verlaufen, in den Löslichkeits-

¹⁾ Steinkopf und Bauermeister, A. 403, 64 u. 65.

²⁾ Balbiano, B. 48, 394 [1915]; Tausz, Dissert., Karlsruhe 1911; B. 45, 1912 [1912].

³⁾ Thiele, B. 34, 71 [1901].

verhältnissen des Körpers $C_{18}H_{12}S$ zu liegen, da man entweder in sehr stark verdünnter Lösung oder in der Siedehitze arbeiten muß.

Experimenteller Teil.

100 g Inden und 28 g Schwefel wurden auf 180° erhitzt und das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten mit wenig Benzol versetzt, bis die vorher zähe Masse flüssig geworden war. Auf Zusatz großer Mengen Petroläther fiel ein brauner Niederschlag aus, er wurde abgesaugt, mit Petroläther ausgewaschen und nach dem Trocknen wieder in sehr wenig Benzol gelöst, worin er spielend leicht löslich war, dann wieder mit Petroläther gefällt, und diese Operation wurde noch dreimal wiederholt. Es hinterblieb ein gelbes Pulver, das beim Erhitzen im Schmelzpunkttröhrchen bei ungefähr 140° sintert und folgende Analysenzahlen gab:

0.1511 g Sbst.: 0.4851 g CO_2 , 0.0607 g H_2O . — 0.1456 g Sbst.: 0.4732 g CO_2 , 0.0583 g H_2O . — 0.1832 g Sbst.: 0.0936 g $BaSO_4$.

| | | | |
|-------------------|---------------|---------------|---------|
| $C_{36}H_{22}S$. | Ber. C 88.89, | H 4.53, | S 6.58. |
| Gef. » | 87.56, 88.64, | » 4.50, 4.48, | » 7.02. |

Im Gegensatz zu dem Körper $C_{36}H_{24}S^1$), der bei 322° schmilzt und in allen Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich ist, ist der Körper $C_{36}H_{22}S$ in Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich, so daß einige Tropfen dieses Mittels genügen, ihn in Lösung zu bringen.

50 g Inden (1 Mol.) wurden mit 28 g Schwefel (2 Atome) auf $180-185^\circ$ im Ölbad 6 Stunden erwärmt, wobei große Mengen Schwefelwasserstoff abgespalten wurden; das dunkle feste Reaktionsprodukt wurde mit wenig Xylol gelinde erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen hatte sich ein Niederschlag abgesetzt, der abfiltriert und mit Eisessig ausgekocht wurde, worin sich nur Spuren zu lösen schienen. Der Körper war tiefschwarz, leicht löslich in Chloroform, woraus er sich auf Zusatz von Alkohol ebenso wieder ausschied. Im Capillarrohr sinterte er ohne einen Schmelzpunkt erkennen zu lassen.

0.1656 g Sbst.: 0.4781 g CO_2 , 0.0665 g H_2O . — 0.1886 g Sbst.: 0.2354 g $BaSO_4$.

| | | |
|---------------------|--------------------------------|--|
| $C_{36}H_{24}S_3$. | Ber. C 78.26, H 4.35, S 17.39. | |
| Gef. » | 78.74, » 4.49, » 17.15. | |

Bei einem anderen Versuch wurde Inden (1 Mol.) mit Schwefel (2 Atome) stärker erhitzt, und zwar nachdem die Reaktion eingetreten war auf 200° , dann auf 210° . Bei dieser Temperatur blähte sich die

¹⁾ B. 49, 53 [1916].

ganze Masse so stark auf, daß das Erhitzen unterbrochen werden mußte. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in Toluol gelöst; nach längerem Stehen schied sich ein Körper aus, der abfiltriert und mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen die nachstehende Zusammensetzung zeigte:

0.1397 g Sbst: 0.4386 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.1762 g Sbst.: 0.1121 g BaSO₄.

C₂₇H₂₀S. Ber. C 86.17, H 5.32, S 8.51.

Gef. » 85.63, » 5.22, » 8.74.

Nachdem 200 g Inden (1 Mol.) und 56 g Schwefel (1 At.) 6 Stunden auf 250° erhitzt worden waren, wurde ein asphaltartiges, festes Produkt erhalten, das beim Erkalten muscheligen Bruch zeigte und fein zerrieben werden konnte. Dieses wurde mit 50 g Eisenpulver innig vermengt in einer 500 ccm fassenden Jenaer Retorte mit Ansatzrohr erhitzt. Zwischen 180° und 200° gingen geringe Mengen über, die sich im Ansatzrohr verdichteten, zugleich fand Schwefelwasserstoff-Abspaltung statt. Erst über 350° kam die Masse ins Sieden, wobei das Eisen oder das gebildete Schwefeleisen auf den Retortenboden sank, der allmählich in Dunkelrotglut geriet. Von diesem Zeitpunkt an verdichteten sich krySTALLINISCHE Massen am oberen Teile der Retorte und in dem Ansatzrohr. Nachdem die Retorte ausgekühlt war, wurde der mit intensiv grünen Krystallen überzogene obere Teil abgesprengt und den fein zerkleinerten Scherben durch Benzol der krySTALLINISCHE Anflug entzogen. Aus dieser Benzollösung, welche intensiv blaue Fluorescenz zeigte, schieden sich moosgrüne, feine Täfelchen ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol scharf bei 238° schmolzen und folgende Zusammensetzung hatten:

0.1053 g Sbst.: 0.3488 g CO₂, 0.0393 g H₂O. — 0.0676 g Sbst.: 0.2239 g CO₂, 0.0253 g H₂O. — 0.1068 g Sbst.: 0.0433 g BaSO₄.

C₄₅H₂₄S. Ber. C 90.60, H 4.03, S 5.37.

C₄₄H₂₄S. » » 90.43, » 4.11, » 5.46.

Gef. » 90.55, 90.33, » 4.18, 4.19, » 5.57.

In dem Ansatzrohr war ein Gemenge zweier Körper, von denen der eine in Benzol leicht löslich war und sich als die Verbindung C₄₅H₂₄S erwies, während der andere fast unlöslich war. Der unlösliche Teil wurde aus Nitrobenzol umkrystallisiert, woraus er sich in feinen, gelben, versilzten Nadeln ausschied, deren Schmelzpunkt über 350° lag.

0.1212 g Sbst.: 0.3960 g CO₂, 0.0603 g H₂O. — 0.1446 g Sbst.: 0.0591 g BaSO₄.

C₄₅H₃₂S. Ber. C 89.40, H 5.30, S 5.30.

C₄₄H₃₂S. » » 89.20, » 5.40, » 5.40.

Gef. » 89.11, » 5.57, » 5.61.

Einwirkung von Salpetersäure.

Bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf den Körper $C_{18}H_{10}S$ wurde kein reines Produkt erhalten, so lange mit rauchender Säure gearbeitet wurde. Ebenso war es erforderlich, die Einwirkungsdauer und die Temperatur möglichst herabzusetzen.

2 g fein zerriebene Substanz wurden in kleinen Portionen möglichst rasch in 15 ccm stark abgekühlte konzentrierte Salpetersäure eingetragen; hierauf wurde das Gemenge sofort in Eiswasser gegossen und nachdem sich der braune Niederschlag abgesetzt hatte, von diesem abfiltriert. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde das Nitroprodukt in Nitrobenzol gelöst, worin es schwer löslich ist. Hieraus scheidet sich der Nitrokörper sehr bald in schönen, rotvioletten Kry stallen ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren keinen glatten Schmelzpunkt zeigten, sondern schon bei 180° zu sintern anfingen und sich bald darauf zersetzen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{18}H_{10}S(NO_2)_2$. Das Rohprodukt ergab:

0.1509 g Sbst.: 0.3478 g CO_2 , 0.0424 g H_2O . — 0.1758 g Sbst.: 0.1282 g $BaSO_4$. — 0.1779 g Sbst.: 10.85 ccm N (19° , 749 mm).

Nach wiederholtem Umkristallisieren:

0.1804 g Sbst.: 12.3 ccm N (18° , 751 mm). — 0.1646 g Sbst.: 11.3 ccm N (18° , 750 mm).

$C_{18}H_{10}S(NO_2)_2$. Ber. C 61.71, H 2.86, S 9.14, O 18.29, N 8.00.

Gef. » 62.87, » 3.15, » 10.02, » — , » 7.06, 7.93, 7.95.

Einwirkung von Brom auf $C_{18}H_{10}S$.

3.5 g wurden in 1000 ccm Chloroform gelöst. Zu dieser Lösung wurde in der Kälte 2 g Brom in Chloroform allmählich unter Umrühren zugesetzt. Bei langsamem Eintragen des Broms bleibt die Lösung unverändert, bei raschem scheiden sich braunschwarze Flocken aus, die sich allmählich wieder lösen. Da noch mehr Brom leicht aufgenommen wurde, wurden weitere 2 g Brom in der gleichen Weise zugesetzt, worauf sich ein voluminöser schwarzbrauner Niederschlag ausschied, der an der Pumpe abgesaugt wurde. Nur beim Zugeben der letzten Mengen Brom trat eine geringe Bromwasserstoffentwicklung auf. Der Zusatz von Brom im Überschuß hatte sich als notwendig herausgestellt, da sonst das Bromid mit unangegriffenem Ausgangsmaterial sehr stark durchsetzt war. Die Chloroformlösung wurde im Vakuum eingeengt, wobei sich nach kurzer Zeit reichliche Mengen von feinen rosa Nadeln ausschieden, die abgesaugt wurden.

Die so erhaltenen Bromierungsprodukte wurden gesondert in Benzol gelöst, worin sie schwer löslich sind; es stellte sich aber heraus, daß es ein einheitlicher Körper war, der aus Benzol in derben, lachsroten Nadeln vom Schmp. $260—262^\circ$ auskrystallisierte. Das einmal umkristallisierte Produkt wurde analysiert.

0.2038 g Sbst.: 0.1802 g AgBr. Nach weiterem Umkristallisieren:
0.2006 g Sbst.: 0.1798 g AgBr. — 0.2084 g Sbst.: 0.1896 g AgBr.

$C_{18}H_{12}SBr_2$. Ber. Br 38.10. Gef. Br 37.63, 38.14, 38.17.

Einwirkung von Dimethylsulfat.

2 g wurden mit Dimethylsulfat im Überschuß erwärmt, bis alles gelöst war. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten dunkelgrüne krystallinische Massen aus, und zwar 2.5 g. Dieses Produkt ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, noch einmal in Dimethylsulfat gelöst, scheidet es sich ebenso wieder aus. Das gleiche Produkt wurde auch erhalten, als der Körper $C_{18}H_{12}S$ mit Dimethylsulfat 1 Stunde auf 150° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wurde und das überschüssige Dimethylsulfat mit absolutem Äther ausgewaschen wurde. Es schmilzt unter Zersetzung und gab folgende Analysenzahlen:

0.1385 g Sbst.: 0.2475 g CO_2 , 0.0469 g H_2O . — 0.1906 g Sbst.: 0.3210 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{10}S_2O_4$. Ber. C 48.89, H 3.71, S 23.70, O 23.70.
Gef. • 48.74, • 3.79, • 23.14, —

68. J. v. Braun: Über tertäre Amino-benzylalkohole, und ihre Derivate. IV.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. März 1916.)

Im Anschluß an die in den drei ersten Mitteilungen¹⁾ geschilderten Umsetzungen der tertären Aminobenzylalkohole mögen im Folgenden noch einige Seiten ihres Verhaltens Erörterung finden. Abschnitt I berührt die schon früher angeschnittene Frage, weshalb sich diese Verbindungen zu einer Kondensation mit aromatischen Basen in wäßriger saurer Lösung unter Bildung von Diphenylmethan-Derivaten nicht eignen; Abschnitt II hat ihre Oxydation zu dialkylierten Aminobenzoësäuren mit Hilfe von Formaldehyd zum Gegenstand; Abschnitt III endlich befaßt sich mit dem Übergang der aus tertären Aminobenzylalkoholen darstellbaren unsymmetrischen Diphenylmethan-Basen in die zugehörigen unsymmetrischen Benzhydrole.

¹⁾ B. 45, 2977 [1912]; 46, 5056, 3460 [1913].