

nach Zugabe der entsprechenden Menge Chromsäure die höchste Intensität der Färbung erreicht wird. Durch Reduktion mit Zinkstaub tritt vollständige Entfärbung ein; das durch Ausfällen mit Wasser zurückgewonnene Benzidin zeigte ohne weitere Reinigung den Schmp. 169°. Es sei noch erwähnt, daß die Eisessiglösung sich beim Stehen an der Luft ziemlich rasch autoxydiert; sie färbt sich gelb.

Das gelbe Oxydationsprodukt könnte nach Analogie mit dem Tetraphenyl-benzidin das *meri*-chinoide Salz sein; ein tieferes Eindringen in seine Zusammensetzung lag dem Zweck der vorliegenden Untersuchung fern.

Bei der Ausführung der Versuche bin ich von meinem Assistenten, Hrn. Bruno Heinemann, mit Eifer und Geschick unterstützt worden.

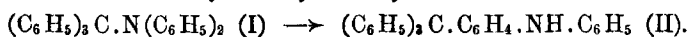
101. Heinrich Wieland, Boris Dolgow und Talbot J. Albert: Triaryl-chlor-methane und Diarylamine.

(XXI.: Über ditertiäre Hydrazine und damit zusammenhängende Gebiete.)

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 3. März 1919.)

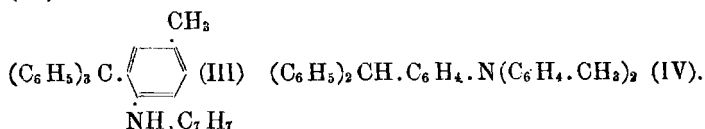
An mehreren Beispielen ist gezeigt worden, daß die durch Dissoziation der *ditert.* aromatischen Hydrazine entstehenden Diarylstickstoffe sich mit Triphenylmethyl zu den aus den beiden Radikalen zusammengesetzten Triphenylmethyl-diaryl-aminen, $(C_6H_5)_3C.N(C_6H_5)_2$, zusammenlagern. Für diese nach mehrfacher Richtung hin interessanten Körper durfte man auf einfacherem Wege, durch Umsetzung von Triphenyl-chlor-methanen mit Diarylaminen, eine bequeme Zugänglichkeit erwarten. Die Versuche lieferten indes, nicht nur bei den einfachen Ausgangsstoffen Triphenyl-chlor-methan und Diphenylamin, sondern auch bei verschiedentlich substituierten, im allgemeinen nicht die erwarteten Reaktionsprodukte, sondern damit isomere, von ganz anderem chemischen Verhalten. Während jene ganz allgemein durch Säure, glatt in Triaryl-carbinol und Diarylamin zerlegt werden und bei höherer Temperatur unter Färbung dissoziieren, sind die neuen Isomeren bei beiden Reaktionen vollkommen beständig. Es liegt daher nahe, sie als Derivate des Tetraphenylmethans, ihren einfachsten Vertreter als *p*-Anilino-tetraphenylmethan zu formulieren und ihre Bildung auf eine Umlagerung der primär entstandenen Triarylmethyl-diaryl-amine zurückzuführen:



In der Tat war es auch möglich, zu beweisen, daß Körper I unter den Bedingungen, die zur Gewinnung von Körper II dienten (Erhitzen der Komponenten in Benzollösung), die erwartete Umlagerung erfährt. Wie der hierbei frei werdende Chlorwasserstoff, so führt auch Eisessig als Katalysator die Isomerisierung herbei.

Diese Ergebnisse waren in Gemeinschaft mit Hrn. B. Dolgow schon im Sommer 1914 gewonnen, als ein Referat in der Chemiker-Zeitung von einer Arbeit E. Ferrarios über die Einwirkung von Triphenyl-chlor-methan auf Carbazol und ähnliche Körper berichtete¹⁾. Die Eigenschaften der erhaltenen Reaktionsprodukte bestimmen den genannten Autor, soweit dieses aus dem kurzen Bericht zu ersehen ist, an der Konstitution der von mir entdeckten Triarylmethyl-diarylamine zu zweifeln. Diese Zweifel dürften durch den Inhalt der vorliegenden Abhandlung behoben sein. Umlagerungen, wie die beschriebenen, sind in der Gruppe des Triphenylmethans nicht neu. So setzen sich Triphenyl-brom-methan²⁾ und Triphenyl-carbinol³⁾ mit Anilin zu *N*-Triphenyl-methyl anilin, $(C_6H_5)_3C.NH.C_6H_5$, um, während aus Triphenyl-carbinol bei Anwendung von salzsaurem Anilin *p*-Amino-tetraphenylmethan, das daraus zu erwartende Umlagerungsprodukt entsteht. Eisessig wirkt in diesem Fall nicht umlagernd. In der hier behandelten Gruppe gelingt es (nach orientierenden Versuchen) auch nicht bei Gegenwart von Pyridin oder Dimethyl-anilin, das primäre Produkt festzuhalten.

Triphenyl-chlor-methan und *p*-Ditolylamin liefern nun auch nicht das primäre Einwirkungsprodukt, sondern ein stabiles Isomeres. Hier kommt nur eine Umlagerung in die *o*-Stellung in Frage (Formel III) oder aber, was wahrscheinlicher ist, man muß annehmen, daß der Ditolylamino-Rest in die *p*-Stellung eines Benzolkerns sich begeben hat (IV).



Für diese Auffassung spricht vor allem auch der Umstand, daß bei völliger *p*-Substitution — Reaktion zwischen *p*-Trianisyl-chlor-methan und *p*-Dianisylamin — überhaupt kein stabiles Kondensations-

¹⁾ Ch. Z. 1914, 794. Bericht über die Versammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft.

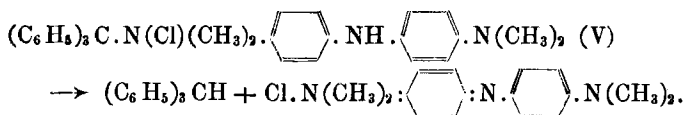
²⁾ Elbs, B. 17, 703 [1884]; Hemilian und Silberstein, ebenda S. 746.

³⁾ Baeyer und Villiger, B. 35, 3016 [1902]; Ullmann und Münzhuber, B. 36, 404 [1903].

produkt zu erhalten war. Dagegen entsteht aus *p*-Trianisyl-chlor-methan und Diphenylamin wieder das der Formel II (siehe oben) analoge Umlagerungsprodukt. Man gelangt demgemäß bei der Kondensation von Triaryl-chlor-methanen mit in *p*-freien Diarylaminen zu Arylamino-tetraphenylmethanen, mit *p*-substituierten zu Benzhydryl-triphenylaminen.

In einem einzigen Fall ist das Produkt der primären Vereinigung erhalten worden, und zwar in so guter Ausbeute, daß es für die beabsichtigte weitere Untersuchung leicht zugänglich ist, nämlich im Falle von Triphenyl-chlor-methan und *p*-Tetramethyl-diämino-diphenylamin. Die Verbindung $(C_6H_5)_3C.N[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ ist, wie zu erwarten war, identisch mit dem Körper, den ich vor vier Jahren aus den freien Radikalen Triphenylmethyl und Tetramethyldiamido-diphenylstickstoff erhalten habe¹⁾.

Die Hauptreaktion wird begleitet von einer Umsetzung zwischen Triphenyl-chlor-methan und einer Dimethylamino-Gruppe. Es entsteht wohl das quartäre Ammoniumsalz der Formel (V), das jedoch in Tetramethyl-indamin-Chlorhydrat und Triphenyl-methan zerfällt:



Ganz eigenartige Ergebnisse hat die Reaktion zwischen den in allen *p*-Stellungen durch Methoxyl und Dimethylamino substituierten Komponenten, wie Trianisyl-chlor-methan mit *p*-Dianisylamin und *p*-Tetramethyldiamino-diphenylamin geliefert. Hier sind die primären Produkte der Reaktion gleich den analogen Hydrazinen stark dissoziiert, und man trifft daher auf die Veränderungsprodukte der freien Radikale des Trianisylmethyls und des Diarylstickstoffs. Darüber soll erst im Zusammenhang mit dem weiteren Studium dieses Gebiets eine Mitteilung erfolgen²⁾.

Experimenteller Teil.

1. Triphenyl-chlor-methan und Diphenylamin.

(Bearbeitet von B. Dolgow.)

6 g Triphenyl-chlor-methan und 7.5 g Diphenylamin, in 20 ccm trockenem Benzol gelöst, werden unter Feuchtigkeitsausschluß 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten schüttelt man,

¹⁾ B. 48, 1094 [1915].

²⁾ Über die bisherigen Resultate vgl. die Dissertation von T. J. Albert, München 1916.

unter Zugabe von etwas Äther, mit Wasser aus, trocknet mit Chlorcalcium; dampft ungefähr die Hälfte des Benzols im Vakuum ab und versetzt jetzt die Lösung in der Hitze mit dem $1\frac{1}{2}$ - bis 2-fachen Volumen Alkohol; dabei soll nichts gefällt werden. Beim Erkalten krystallisiert das Kondensationsprodukt (siehe Formel II) in sehr feinen Nadeln aus. Es wird aus heißem Benzol oder besser Xylol umkrystallisiert. In den übrigen Lösungsmitteln außer Chloroform ist es auch in der Hitze schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 242° , einige Grade vorher wird die Substanz weich.

0.1513 g Sbst.: 0.5001 g CO_2 , 0.0852 g H_2O . — 0.1550 g Sbst.: 4.6 ccm N (15° , 722 mm).

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{N}$. Ber. C 90.51, H 6.08, N 3.41.

Gef. » 90.15, » 6.32, » 3.33.

Als Diphenylaminderivat wird der Körper in Eisessig-Lösung durch Chromsäure zu einem dunkelblauen, chinoiden (Benzidin-) Farbstoff oxydiert. Mit Brom wird in Chloroformlösung ein schön krystallisiertes Tribrom-Substitutionsprodukt erhalten. Einer Chloroformlösung, die 4 g Substanz enthält, setzt man in der Kälte allmählich 4.8 g Brom zu, läßt bis zur Entfärbung stehen, die Lösung schließlich in einer offenen Schale verdunsten. Der Rückstand krystallisiert beim Anreiben mit Eisessig. Die abgesaugten Krystalle werden hieraus so oft umkrystallisiert, bis der Schmp. $214\text{--}215^{\circ}$ erreicht ist.

0.2032 g Sbst.: 0.1770 g AgBr.

$\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{NBr}_3$. Ber. Br 37.13. Gef. Br 37.07.

Die Analyse eines von Hrn. Albert dargestellten Präparates ergab 36.86 % Br.

Umlagerung von *N*-Triphenylmethyl-diphenylamin.

1 g der reinen, aus Triphenylmethyl und Tetraphenylhydrazin dargestellten Substanz¹⁾ vom Schmp. 172° wurde in 10 ccm Benzol unter Zugabe von 1 g salzsaurem Diphenylamin 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Das Salz wurde zu je 0.2 g nach jeweils 10 Minuten eingetragen. Aus der Lösung wurde wie oben das umgelagerte Isomere vom Schmp. 242° isoliert. Mehrstündiges Kochen in Eisessig-Lösung führte ohne Zugabe von salzsaurem Diphenylamin zum gleichen Ziel.

0.1616 g Sbst.: 0.5366 g CO_2 , 0.0887 g H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{N}$. Ber. C 90.51, H 6.08.

Gef. » 90.54, » 6.14.

¹⁾ A. 381, 214 [1911].

Triphenyl-chlor-methan und *p*-Ditolylamin.

2.8 g Triphenyl-chlor-methan werden mit 4 g *p*-Ditolylamin in 10 ccm Benzol vier Stunden lang gekocht. Dann schüttelt man unter Zugabe von etwas Äther mit Wasser aus, wobei sich das Reaktionsprodukt in der Zwischenschicht abscheidet. Durch Umkrystallisieren aus Xylol erhält man es rein vom Schmp. 217—218°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei dem zuerst beschriebenen Körper.

0.1505 g Sbst.: 0.5002 g CO₂, 0.0888 g H₂O. — 0.1524 g Sbst.: 4.6 ccm N (22°, 718 mm).

C₃₃H₂₉N. Ber. C 90.20, H 6.61, N 3.19.

Gef. » 90.54, » 6.54, » 3.28.

Eine Analyse von Hrn. Albert mit neu dargestelltem Material gab 90.64 % C und 6.78 % H.

Zur Umlagerung von N-Triphenylmethyl-ditolylamin¹⁾ wurde 1 g dieser Verbindung vom Schmp. 164° in 6 ccm Eisessig in Kohlensäureatmosphäre 3 Stunden lang gekocht. Nach 2-tägigem Stehen war das neue Isomere aus der roten Lösung auskrystallisiert. Das Rohprodukt wurde aus Benzol unter Zusatz von Alkohol umkrystallisiert und zeigte dabei den Schmp. 214°. Mischprobe mit obigem Körper 216°. Auch Aussehen und Eigenschaften waren die gleichen.

Triphenyl-chlor-methan und *p*-Dianisylamin.

(Bearbeitet von T. J. Albert.)

2.2 g Triphenyl-chlor-methan werden mit 3.6 g Dianisylamin in 8 ccm Benzol unter CO₂ 8 Stunden lang gekocht. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 10 ccm Äther und 10 ccm Gasolin. Nach eintägigem Stehen wird der Niederschlag (2.2 g) abgesaugt, mit Gasolin gewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wird er in sehr fein verfilzten, farblosen Nadeln vom Schmp. 197—199° rein erhalten. Seine Konstitution entspricht wohl der Formel IV oben.

C₃₂H₂₉O₂N. Ber. C 84.07, H 6.15, N 2.97.

Gef. » 83.93, » 6.64, » 3.02.

Die Eisessig-Lösung der Substanz wird durch Brom oder Eisenchlorid grün, durch Nitrit rot und durch Chromsäure schön permanganatfarben gefärbt.

Triphenyl-chlor-methan und *p*-Tetramethyldiaminodiphenylamin.

Das basische Diarylamin reagiert nicht nur mit der Iminogruppe, wobei, wie erwähnt, das normale, primäre Einwirkungsprodukt ent-

¹⁾ loc. cit. S. 216.

steht, sondern es setzt sich auch mit einer Dimethylaminogruppe mit Triphenyl-chlor-methan um. Das Additionsprodukt



zerfällt dabei in Indamin (Bindschedlers Grün) und Triphenyl-methan.

Zu einer Lösung von 4.4 g Triphenyl-chlor-methan in 50 ccm absolutem Äther gießt man in trockener CO_2 -Atmosphäre eine Lösung von 8.2 g Tetramethyldiamino-diphenylamin in 250 ccm Äther. Man läßt unter Lichtschutz 24 Stunden stehen und saugt dann den dunkelgrünen Niederschlag vorsichtig ab. Es sind 1.6 g. Das Indamin wurde durch das prächtige Doppelsalz mit Zinkchlorid und durch Reduktion zur Leukobase nachgewiesen. Die Titration eines Teils des rohen Salzes mit Zinnchlorür erwies, daß es zu 50 % aus dem chinoiden Chlorid und zu 50 % aus salzsaurem Tetramethyldiaminodiphenylamin zusammengesetzt ist.

Die Ätherlösung wurde im Vakuum unter CO_2 auf ein Viertel ihres Volumens eingedampft. Beim Stehen krystallisierte ein hellgelber Niederschlag aus. Er wurde in möglichst wenig heißem Benzol gelöst, die filtrierte, rotviolette Lösung versetzte man mit dem gleichen Volumen heißen Alkohols und gewann so nach dem Erkalten in schöner Krystallisation das gleiche Produkt, das auch aus Triphenylmethyl und Tetramethyldiamino-diphenylstickstoff erhalten worden war¹⁾. Der Vergleich mit einem Originalpräparat bestätigte die Identität nach jeder Hinsicht. Verdünnte Salzsäure zerlegte in Triphenyl-carbinol und Tetramethyldiaminodiphenylamin.

102. Heinrich Wieland und Euklid Sakellarios: Zur Kenntnis des Nitro-äthylens.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochsch. München.]
(Eingegangen am 3. März 1919.)

Die Klasse der einfachen Nitro-olefine ist auffallenderweise noch sehr wenig erforscht. Phenyl-nitro-äthylen und mehrere seiner kernsubstituierten Abkömmlinge, die alle durch Kondensation aromatischer Aldehyde mit Phenyl-nitro-methan ziemlich leicht zugänglich sind, auch Phenyl-nitro-propylen, ferner Diphenyl-nitro-äthylen sind zwar gut bekannte Verbindungen, in der Fettreihe indessen beschränken

¹⁾ B. 48, 1094 [1915].