

Das Amid krystallisirt aus Aether-Weingeist in kleinen, warzenförmig zusammengehäuften Blättchen, schmilzt noch nicht bei 230°, sondern erst beim Erhitzen auf dem Platinblech.

Diese Versuche sind hinreichend, die Verschiedenheit der Amidosulfotoluolsäure und Bromsulfotoluolsäure von den bisher bekannten Isomeren zu beweisen.

Greifswald, den 21. März 1875.

110. C. Liebermann und F. Palm: Ueber Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Abkömmlingen der Pikrinsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Obwohl die Verbindungen der Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen fortdauernd zur Erkennung und Trennung der Letzteren benutzt werden, so fehlt doch bisher jede nähere Kenntniss über die Natur dieser Verbindungen und den Grund ihres Entstehens. Gewöhnlich werden sie als lose Doppelverbindungen aufgefasst. Versucht man aus der Constitution der Componenten eine Vorstellung über den atomistischen Bau dieser Verbindungen zu gewinnen, so wird man dazu geführt, den in der Pikrinsäure enthaltenen Nitrogruppen (vielleicht ihrer Zahl und Stellung wegen) den wesentlichen Antheil an der Bildung dieser Verbindungen zuzuschreiben, zumal die einzige, der Pikrinsäure in ihrem Verhalten gegen Kohlenwasserstoffe ähnliche Substanz, Fritzsche's Reactif, gleichfalls (zwei) Nitrogruppen enthält. Bei der salzartigen Natur der Pikrinsäurekohlenwasserstoffe bleibt jedoch die Mitbetheiligung des Hydroxyls der Pikrinsäure bei der Reaction nicht ausgeschlossen.

Um die Frage nach dem Wirkungswerth des Hydroxyls der Pikrinsäure hierbei zu entscheiden, kann man wegen der überaus leichten Zerlegbarkeit der Pikrinsäurekohlenwasserstoffe in ihre näheren Bestandtheile nicht an einen Austausch des Hydroxyls in den fertigen Verbindungen denken. Wir haben daher versucht, in wie weit hydroxylfreie Abkömmlinge der Pikrinsäure ähnliche Doppelverbindungen zu bilden im Stande sind, und haben unsre Erwartung, auch bei mangelndem Hydroxyl ähnliche Verbindungen entstehen zu sehen, am Trinitrochlorbenzol (Pikrylchlorid) und am Trinitranilin (Pikramid) bestätigt gefunden.

Um die Verbindungen des Pikrylchlorids mit Kohlenwasserstoffen zu erhalten, braucht man nur concentrirte alkoholische Lösungen derselben zusammenzubringen und wenn nöthig einen Theil des Alkohols abzdampfen. Die Verbindungen krystallisiren beim Erkalten in schönen, lebhaft gefärbten, langen Nadeln; sie lassen sich ohne Zersetzung mit wenig Alkohol auswaschen und aus demselben Mittel

umkrystallisiren. Sie enthalten, soweit untersucht, gleiche Moleküle Kohlenwasserstoff und Pikrylchlorid.

Folgende Verbindungen wurden dargestellt und analysirt:

Naphtalin-Pikrylchlorid $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Lange, platte, kanariengelbe Nadeln. Schmelzpunkt $95-96^{\circ}$.

Phenanthren-Pikrylchlorid $C_{14}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Citronengelbe Nadeln. Schmp. 88° .

Stilben-Pikrylchlorid $C_{14}H_{12} \cdot C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Dunkelgelbe Nadeln. Schmp. $70-71^{\circ}$.

Fluoren-Pikrylchlorid $C_{13}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Orangegelbe Nadeln. Schmp. $69-70^{\circ}$.

Bei der Darstellung des Trinitranilins fanden wir Clemm's ¹⁾ Angaben über die Eigenschaften dieser Verbindung, wonach sie orangerothe Nadeln von $179-180^{\circ}$ Schmelzpunkt bilden soll, nicht beständig. Wir erhielten dicke, gelbe Platten mit schön blauem Flächenschimmer, welche bei 188° schmolzen. Dies stimmt mit der früher von Pisani ²⁾ gegebenen Beschreibung überein.

Das Pikramid giebt ebenfalls durch Kochen mit in Alkohol gelösten Kohlenwasserstoffen Doppelverbindungen. Wegen der Schwerlöslichkeit des Pikramids muss man sich vor gleichzeitigem Auskrystallisiren des Letzteren hüten, was man am besten durch einen grossen Ueberschuss an Kohlenwasserstoff vermeidet. Wir haben bisher dargestellt und analysirt:

Naphtalin-Pikramid $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3NH_2$. Dicke, orangegelbe Säulen. Schmp. $168-169^{\circ}$.

Anthracen-Pikramid $C_{14}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3NH_2$. Prachtvolle rothe Nadeln. Schmp. $165-170^{\circ}$.

Im Allgemeinen zeigen diese Verbindungen das Aussehen und die Eigenschaften der entsprechenden Pikrinsäureverbindungen, nur sind sie, wie auch zum Theil schon aus der Darstellungsweise folgt, weitaus beständiger als diese. Die Zersetzung findet selbst durch Alkalien und Säuren nur langsam in der Kälte statt; zur vollkommenen Zerlegung erweist sich Erwärmen mit Alkalien am geeignetsten.

Berlin. Org. Laborat. d. Gewerbeakademie.

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1870, 444.

²⁾ Ann. Bd. 92, 326.