

faches Additionsprodukt von einem Molekül Acetylchlorid u. s. w. mit einem Molekül Amarin erhalten zu haben, welches sich erst beim Behandeln mit Alkohol so zerlege, dass 2 Moleküle dieser Verbindung in ein Molekül salzsaures Amarin und ein Molekül Acetylamarinacetylchlorid zerfallen. Als Beweis für diese Ansicht führt Hr. Bahrmann nur die Analyse des aus Aether direkt erhaltenen Produktes an; allein die Zusammensetzung des Amarinacetylchlorids ist doch offenbar genau die nämliche, wie die eines gleichmolekularen Gemisches von salzsaurem Amarin und Acetylamarinacetylchlorid: Es will uns daher nicht ganz unwahrscheinlich erscheinen, dass auch wirklich schon ein solches Gemisch in dem ursprünglichen Präparat des Hrn. Bahrmann vorgelegen hat, und dass diese beiden Verbindungen, die in Aether beide unlöslich, aus der ätherischen Lösung zusammen sich ausscheiden mussten, beim Behandeln mit Alkohol einfach getrennt werden.

Uebrigens sei erwähnt, dass wir die Einwirkung von Säurechloriden auf die substituirten Amarine zu studiren schon vor längerer Zeit unternommen haben.

Freiburg i. B., Mai 1883.

249. K. Elbs: Einige Synthesen mit Chlorpikrin mittelst Chloraluminium.

[Aus dem Freiburger Universitätslaboratorium mitgetheilt von A. d. Claus.]
(Eingegangen am 22. Mai.)

1. Chlorpikrin mit Chloraluminium und Benzol.

Mischt man Chlorpikrin mit Benzol im Verhältniss von 4—5 Molekülen C_6H_6 auf 1 Molekül CCl_3NO_2 und setzt dem Gemenge Chloraluminium zu, so tritt Braunfärbung ein und es beginnt unter spontaner Erwärmung eine energische Chlorwasserstoffentwicklung. Ist im Verlauf mehrerer Stunden etwa so viel Chloraluminium zugesetzt, als das Gewicht des angewandten Chlorpikrins beträgt, so erwärmt man noch $\frac{1}{2}$ Tag gelinde auf dem Wasserbade, giesst dann Wasser zu der Harzmasse und destillirt mit Wasserdampf. Der schwarzbraune Rückstand wird in möglichst wenig Aether gelöst, mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen; zuerst scheidet sich Triphenylcarbinol als krystallinisches Pulver aus, dann Triphenylmethan in grossen, braunrothen Krystallen; in der Mutterlauge bleibt eine sehr geringe Menge Diphenylmethan. Das zu erwartende Triphenylnitromethan, $(C_6H_5)_3CNO_2$, entsteht bei der Reaktion nicht. Durch seinen Schmelzpunkt, $92^{\circ} C.$,

seine Doppelverbindung mit Benzol und durch Oxydation zu Triphenylcarbinol wurde das Triphenylmethan unzweifelhaft als solches erkannt; die Entstehung von Triphenylcarbinol, worauf schon der Schmelzpunkt 161°C . hinwies, wurde noch durch eine Analyse bestätigt:

Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$		Gefunden
C	87.7	87.8 pCt.
H	6.1	6.6 »

Die Ausbeute ist eine gute; bei Anwendung von 50 g Chlorpikrin, 150 g Benzol, 55 g Chloraluminium wurden z. B. 40 g Triphenylmethan und 9 g Triphenylcarbinol erhalten, während etwa 60 g Benzol durch Destillation wiedergewonnen wurden.

Wenn man auf je 1 Molekül Chlorpikrin nur je 3 Moleküle Benzol verwendet, so entsteht Triphenylmethan und Triphenylcarbinol zu ungefähr gleichen Theilen. — Die abgespaltene Nitrogruppe findet sich in Form von salpetriger Säure im wässrigen Auszuge des Reaktionsproduktes; nur ein sehr geringer Bruchtheil entweicht mit den Salzsäuredämpfen als Stickoxyd durch den Kühler.

2. Chlorpikrin mit Chloraluminium und Phenol.

Auf ein Gemisch von Phenol und Chlorpikrin im Verhältniss von 3 Molekülen $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ und 1 Molekül CCl_3NO_2 wirkt Chloraluminium ziemlich träge ein und man muss mindestens 1—2 Tage auf dem Wasserbade erwärmen, um die Reaktion zu Ende zu führen. Als Hauptprodukt erhält man Aurin, welches man am zweckmässigsten durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, Auflösen in wässrigem Ammoniak, Ausfällen mit Salzsäure und schliesslich durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reinigt. Eine geringe Menge Thonerde wird hartnäckig zurückgehalten und lässt sich nur sehr schwer ganz entfernen. Die Analyse ergab:

Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$		Gefunden
C	78.6	78.2 pCt.
H	4.8	4.8 »

3. Chlorpikrin und Chloraluminium mit Naphtalin.

Die Reaktion verläuft ganz analog wie bei Anwendung von Benzol, nur dass hier als Hauptprodukt das Trinaphtylcarbinol entsteht, während im andern Falle das Triphenylcarbinol gewöhnlich nur in untergeordneter Menge auftritt. Durch die bei dem Prozesse stattfindende Wärmeentwicklung schmilzt das Gemenge in kurzer Zeit zu einer dunkelblaugrünen Flüssigkeit zusammen, welche nach und nach schwarz und zähe wird; gegen Ende muss die Masse auf dem Wasserbade etwa 1 Tag lang gelinde erwärmt werden. Das meiste überschüssige Naphtalin wird durch Destillation mit Wasserdampf entfernt; dem

harten, spröden Harzkuchen wird der Rest des Naphtalins sammt einem beträchtlichen Theile des beigemengten Farbstoffes dadurch entzogen, dass man ihn pulvert und mit Alkohol auszieht. Den Rückstand löst man in warmem Chloroform und filtrirt diese Lösung in Alkohol, wodurch man das Trinaphtylcarbinol als graugelben Niederschlag erhält. Derselbe ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Nitrobenzol, schwer löslich in Aether und Aceton, fast unlöslich in Alkohol und Petroläther. Aus seiner Lösung in Aceton scheidet sich das Trinaphtylcarbinol beim freiwilligen Verdunsten als bräunlichgelbes, krystallinisches Pulver ab. Bei etwa 180° C. backt das Pulver zusammen, bei 278° C. ist es völlig geschmolzen. Die Analysenresultate sind:

	Berechnet	Gefunden	
für $(C_{10}H_7)_3COH$		I.	II.
C	90.7	91.3	90.2 pCt.
H	5.3	5.5	5.2 »

Ein Trinaphtylmethan, $(C_{10}H_7)_3CH$, würde erfordern:

C	94.4 pCt.
H	5.6 »

Das Trinaphtylcarbinol erweist sich sehr wenig reaktionsfähig und ist es darum vorerst noch nicht gelungen, den Körper selbst oder eines seiner Derivate im Zustande vollkommener Reinheit darzustellen.

4. Chlorpikrin und Chloraluminium mit Phenanthren.

Darstellung, Reinigung und Eigenschaften des Reaktionsproduktes stimmen mit dem entsprechenden Naphtalinderivat überein; die nähere Untersuchung ist im Gange.

Ein Theil des mittelst der Chloraluminiumreaktion erhaltenen Triphenylmethans wurde nach der Methode von Schwarz¹⁾ bromirt. Die Lösung des rohen Bromides in Benzol absorbirt hineingeleitetes Ammoniakgas unter Bildung von Bromammonium; das Filtrat wird etwas erwärmt, um absorbirtes Ammoniak zu entfernen und dann ein rascher Strom Chlorwasserstoffgas durchgeleitet, wodurch es zu einem gelblichen Brei geseht; die Masse wird filtrirt, mit Aether gewaschen, welcher die anhängende Schmiere wegnimmt, und in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Salz einer Base in farblosen Nadeln heraus; dieselben haben den Schmelzpunkt 244° C. und sind in Alkohol sehr leicht löslich. Das Salz wird aus seiner wässrigen Lösung durch concentrirte Salzsäure ziemlich vollständig als weisses, krystallinisches Pulver ausgefällt.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1520.

Wässriges Ammoniak scheidet aus der Lösung des salzsauren Salzes die Base in weissen Flocken ab, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt das Amin in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 105°C .

Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so erhält man einen gelben Niederschlag, welcher in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist. Aus der Lösung in kochendem Wasser krystallisirt das Platindoppelsalz in grossen, flachen Nadeln von orangegelber Farbe. Dieselben sintern bei 120°C . unter Wasserabgabe zusammen, werden bei 200°C . dunkelbraun, sind aber selbst bei 340°C . noch ungeschmolzen, anscheinend ohne starke Zersetzung zu erleiden. Die Krystalle sind äusserst hygroskopisch, sowohl wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet worden sind, als auch nach Vertreibung des Krystallwassers durch Erhitzen auf $130\text{--}140^{\circ}\text{C}$. Die Platinbestimmung des durch Erhitzen auf 140°C . getrockneten Doppelsalzes lieferte:

I.	II.	III.
19.8	19.7	19.8 pCt. Pt.

Die Formel $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNH}_2\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$ würde verlangen:

Pt	21.1 pCt.
C	49.1 »
H	3.9 »

Die Verbrennung ergab:

C	45.3 pCt.
H	4.9 »

Also wurde der Platin- und der Kohlenstoffgehalt zu niedrig, der Wasserstoffgehalt zu hoch gefunden für das Platindoppelsalz des Triphenylmethylamins; jedoch stehen Platin und Kohlenstoff im Verhältniss von 1 Atom Platin auf 38 Atome Kohlenstoff, wie dies bei einem Triphenylmethanderivat der Fall sein muss. Die fortgesetzte Untersuchung wird über diese Verbindung Aufklärung geben.

Freiburg i. B., Mai 1883.

250. Ad. Claus und Fr. Tosse: Ueber einige Additionsprodukte des Chinolins mit Halogenalkylen, und die aus denselben entstehenden Basen.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 22. Mai.)

Chinolinäthylbromid, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$. Die Vereinigung der beiden Componenten erfolgt sehr leicht schon in der Kälte; die Verbindung krystallisirt aus Wasser und aus Alkohol in grossen, rhombischen Tafeln, die bei 80°C . schmelzen und bei 100°C .