

178. Karl Elbs: Notizen über einige Reaktionen des Triphenylmethylbromides.

[Mittheilung aus dem Freiburger Universitätslaboratorium, Abtheilung Claus.]
(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Giesst man eine Lösung von Triphenylmethylbromid in Schwefelkohlenstoff zu einer alkoholischen Lösung von Rhodan ammonium, erwärmt, bis aller Schwefelkohlenstoff verdampft ist und versetzt mit viel Wasser, so erhält man einen hellbraunen Niederschlag von rohem Triphenylmethylrhodanid. Die Verbindung ist in Alkohol und Aether schwer, in Chloroform leicht löslich; aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform krystallisirt sie in röthlichweissen, diamantglänzenden Prismen. Der Schmelzpunkt des Rhodanides liegt bei 137° C.; beim Erkalten erstarrt es krystallinisch; in hoher Temperatur destillirt es unzersetzt; selbst wenn die Dämpfe über eine Schicht fast glühender Soda streichen müssen, tritt nur unvollkommene Spaltung ein.

2. Kaliumsulfhydrat und Kaliumsulfid liefern mit Triphenylmethylbromid schön krystallisirende schwefelhaltige Körper, mit deren Untersuchung ich zur Zeit beschäftigt bin.

3. Mittelst Cyankalium erhält man aus dem Bromid eine sehr gute Ausbeute an Triphenylacetonitril, welches E. und O. Fischer schon früher auf anderem Wege dargestellt haben¹⁾.

Eine alkoholische Lösung des Nitriles wird durch Zink und Salzsäure sehr langsam, aber vollständig übergeführt in salzsaures Triphenyläthylamin, welches sich in Alkohol sehr leicht, in Wasser kaum löst. in Nadeln krystallisirt und bei 247° C. schmilzt. Das Platindoppelsalz scheidet sich aus seiner heissen, alkoholischen Lösung in grossen, orangegelben Nadeln ab. Durch Zersetzung mit Kalilauge gewinnt man aus dem salzsauren Salz das Triphenyläthylamin. Die Base hat den Schmelzpunkt 116° C., löst sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether und ist sehr krystallisationsfähig. Soweit die bisher ausgeführten Versuche erkennen lassen, ist das Amin sehr beständig und zeigt keine Neigung, unter Wasseraufnahme sich zu spalten, wie das Triphenylmethylamin.

4. Ein Versuch, dem Bromid mit Natrium das Brom zu entziehen und dadurch zu dem Hexaphenyläthan zu gelangen, hatte keinen Erfolg. Selbst wenn man die Lösung des Bromides in Benzol mit Natrium kocht, findet nur unbedeutliche Einwirkung statt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 260.

Schmilzt man Triphenylmethylbromid mit Magnesiumpulver, so tritt energische Bromwasserstoffentwicklung ein, und man erhält als Hauptprodukt Phenylendiphenylmethan, wie es schon beim Erhitzen des Bromides für sich allein entsteht.

Wendet man statt Magnesium Kupferpulver an, so entweicht nur eine ganz geringe Menge Bromwasserstoff; das Reaktionsprodukt ist ein Gemenge mehrerer krystallisirbarer Körper.

5. Aluminiumchlorid reagirt mit einer Lösung von Triphenylmethylbromid in Benzol nur träge in der Kälte; erst beim Erwärmen tritt nennenswerthe Bromwasserstoffentwicklung ein.

Die braune Masse wurde mit Wasser versetzt und mit Dampf destillirt. Ausser einem hellgelben Harze wurde nur Triphenylcarbinol gewonnen. Weitere Versuche müssen entscheiden, ob der grösste Theil des Bromides von Chloraluminium nicht angegriffen wurde und bei der Behandlung mit Wasserdampf Carbinol und Bromwasserstoff lieferte, oder ob bei der Reaktion ein Körper entsteht, der unter solchen Umständen als Spaltungsprodukt Carbinol erzeugt.

Ich bitte, mir die Bearbeitung der angedeuteten Umsetzungen des Triphenylmethylbromides für einige Zeit zu überlassen.

179. Karl Elbs: Ueber Amidoderivate des Triphenylmethans.

[Mittheilung aus dem Freiburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Sommer vorigen Jahres berichtete ich über einige mittels Chlorpikrin ausgeführte Synthesen und beschrieb im Anschlusse hieran die Einwirkung von Ammoniak auf Triphenylmethylbromid¹⁾.

Eine von Otto Nauen im letzten Hefte dieser Berichte²⁾ gemachte Mittheilung »über Triphenylmethylamin« berücksichtigt diese meine Versuche nicht, was mich veranlasst, schon jetzt die Resultate einer noch nicht zum Abschluss gebrachten Arbeit zu veröffentlichen.

An meinen früheren Angaben habe ich nichts zu ändern. Dagegen kann ich nun den Grund angeben, wesshalb meine damaligen Analysen des Platindoppelsalzes einen zu niedrigen Platin- und Kohlenstoffgehalt und einen zu hohen Wasserstoffgehalt ergaben für einen Körper von der Zusammensetzung: $[(C_6H_5)_3CNH_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$.

1) Diese Berichte XVI, 1274.

2) Diese Berichte XVII, 442.