

Ich versuchte daher ferner, die Condensation mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre auf 200° zu bewerkstelligen, erhielt aber auch dabei die Säuren unverändert zurück. Ich beabsichtige, diese Versuche nach den Ferien in der Hoffnung weiterzuführen, dass die Condensation vielleicht leichter bei anderen Substituenten als der Nitrogruppe und bei Anwendung der substituirten Phenylisocrotonsäure gelingen wird.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

428. C. Heydrich: Ueber Triphenylamin.

(Eingegangen am 5. August.)

Im diesseitigen Laboratorium hat Hr. Clemens Kleber¹⁾ die Beobachtung gemacht, dass das von Merz und Weith²⁾ aus Diphenylamin, Kalium und Brombenzol dargestellte Triphenylamin sich auch ebenso gut unter Anwendung von Natrium darstellen und daher leicht auch in etwas grösserer Menge gewinnen lässt. Für das Natrium liegt die Reactionstemperatur etwas höher wie für das Kalium, im Allgemeinen fanden Kleber und ich folgendes Darstellungsverfahren zweckmässig:

40 g Diphenylamin werden in einem Kolben im Sandbade zum Sieden gebracht und 3 g Natrium sehr allmählich in die kochende Flüssigkeit eingetragen, in der es sich unter Wasserstoffentwicklung löst. Obwohl zur Umwandlung des gesammten Diphenylamins in Diphenylaminnatrium die doppelte Menge Natrium erforderlich wäre, darf man die angegebene Quantität doch nicht überschreiten, da sonst Verkohlung der Masse eintritt. Nachdem das Natrium gelöst ist, lässt man zu der etwa 300° heissen Mischung langsam 21 g Brombenzol hinzulaufen und kocht zur Vollendung der Reaction noch etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang. Die flüssige, fast schwarze Masse wird nun von dem Bodensatz von Bromnatrium in eine tubulirte Retorte abgegossen und fractionirt destillirt. Es geht zuerst viel unverändertes Diphenylamin und und dann ein über 360° siedendes Destillat über, welches für sich aufgefangen wird und beim Erkalten erstarrt. Durch zweimaliges Um-

¹⁾ Gefällige Privatmittheilung.

²⁾ Diese Berichte VI, 1514.

krystallisiren aus Alkohol wird das Triphenylamin in hübschen, dicken Krystallen rein und bei 127° schmelzend erhalten.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5)_3N$
C	88.46	88.16 pCt.
H	6.17	6.13 »
N	6.24	5.71 »

Die Ausbeute an Triphenylamin betrug nur 3½ g, doch wurde sehr viel Diphenylamin zurückgewonnen.

In Anbetracht der erleichterten Gewinnung des Triphenylamins veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann, einige Abkömmlinge der bisher wenig bekannten Base darzustellen und namentlich ihr Verhalten mit Bezug auf die Farbstoffbildungen der tertiären aromatischen Basen etwas näher zu untersuchen. Beim Erwärmen von Triphenylamin mit Benzotrichlorid und Chlorzink erhält man eine dunkelgrüne Schmelze, welche sich mit prächtig grüner Farbe in Alkohol löst. Die Farbbase, durch Alkalien gefällt und mit Aether ausgeschüttelt, bleibt beim Verdunsten desselben harzig zurück. In Säuren löst sie sich mit grüner, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Zusatz von Wasser grün wird. Die Salze sind in Wasser schwer löslich. Mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink giebt Triphenylamin gleichfalls eine grüne Schmelze.

Trinitrotriphenylamin, $(C_6H_4 \cdot NO_2)_3N$, entsteht beim Eintragen der berechneten Menge rauchender Salpetersäure in eine Lösung des Triphenylamins in Eisessig. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst grün, dann unter Selbsterwärmung braun; beim Erkalten scheidet sich eine krümlige Masse aus, welche nach dem Auskochen mit Alkohol und Eisessig aus gelben Kryställchen besteht, die in allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich sind. Aus Nitrobenzollösung krystallisirt es bei Alkoholzusatz in Blättchen vom Schmelzpunkt 280°.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	57.27	—	56.90 pCt.
H	3.67	—	3.15 »
N	14.45	14.28	14.73 »

Bei der Reduction mit Zinnchlorür in Salzsäure entsteht ein in verfilzten Nadeln krystallisirendes Zinndoppelsalz, welches nach Entfernung des Zinns sehr leicht lösliches

Salzsaures Triamidotriphenylamin, $N(C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl)_3$, in kleinen, farblosen, an der Luft schwach blau werdenden Nadeln liefert.

Die Lösung des Salzes zeigt sehr schöne Farbenreactionen. Mit Eisenchlorid entsteht eine schön blaue, mit Chloranil eine blaugrüne Färbung. Kaliumbichromatlösung fällt einen schön blaugrünen Nieder-

schlag, der auf dem Filter rothen Oberflächenglanz zeigt und in reinem Wasser schon in der Kälte sehr leicht löslich ist.

Das freie Triamidotriphenylamin, $N(C_6H_4 \cdot NH_2)_3$, wird aus der Lösung des salzsauren Salzes in farblosen Nadeln gefällt. An der Luft ist die Base ziemlich beständig. Aus Benzol umkrystallisirt, schmolz sie bei 230^0 und ergab:

	Gefunden	Berechnet
N	19.01	19.30 pCt.

Acetyltriamidotriphenylamin, $N(C_6H_4NH \cdot C_2H_3O)_3$, krystallisirt aus Eisessig in Nadeln, die bei 240^0 noch nicht schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	69.66	69.23 pGt.
H	6.45	5.76 "

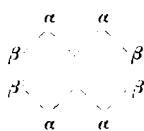
Die Untersuchung beabsichtige ich fortzusetzen.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

429. A. Prager: Ueber einige Derivate des Naphtalins.

(Eingegangen am 5. August.)

Die durch das bekannte Schema:



ausgedrückte Constitution des Naphtalins ist trotz zahlreicher schöner, in dieser Richtung angestellter Untersuchungen noch nicht in allen Einzelheiten erwiesen. Ermittelt ist, dass das Naphtalin zwei gleichwerthige Benzolkerne enthält¹⁾, dass in einem Kern sich zwei gleichartige Wasserstoffatome (α -Wasserstoffatome) und zwar in γ -Stellung zu einander befinden²⁾, dass die sogenannte α -Stellung diejenige zunächst den beiden Kernen gemeinsamen Kohlenstoffgruppen ist (Liebermann, Fittig und Erdmann) und dass, wenn beide α -Stellungen besetzt sind, ein weiteres, in denselben Kern eintretendes Substituens, in die

¹⁾ Graebe, Ann. Chem. Pharm. 142, 1.

²⁾ Liebermann und Dittler, Ann. Chem. Pharm. 183, 228.