

Wir haben die Einwirkung nur auf ein anderes Salz in dieser Hinsicht studirt, das Aluminiumsulfat, welches die Bildung des Trisulfonats ebenfalls veranlasste, indessen wirkte dasselbe, wenn man aus dem einzigen Versuche, welchen wir ausgeführt haben, schliessen darf, nicht so energisch wie das saure Kaliumsulfat.

Unsere Versuche scheinen uns zu zeigen, dass die Bildung der Toluoltrisulfosäure nach der Methode von Claësson¹⁾ — Erhitzen des α -toluoldisulfosauren Kaliums mit Chlorsulfonsäure — eher der Gegenwart des sauren Kaliumsulfats als der Chlorsulfosäure zuzuschreiben ist.

Wir haben das Chlorid der Benzoltrisulfosäure, Schmelzpunkt 184° , und das Amid, Schmelzpunkt 306° , dargestellt.

Erhitzt man das benzoltrisulfosaure Kalium mit drei Molekülen Kaliumcyanid, so verwandelt es sich in ein Nitril, welches durch Verseifung eine Säure lieferte, welche über 300° schmolz und ein Silbersalz gab, das 60,86 pCt. Silber enthielt, während sich für ein Salz der dreibasischen Säure $C_6H_3(COOH)_3$ 61.02 pCt. berechnet. Diese Säure war also Trimesinsäure. Wenn bei diesem Process keine intramolekulare Umlagerung stattgefunden hat, so besitzt die Benzoltrisulfosäure demnach die symmetrische Constitution (1. 3. 5), ein Resultat, welches in Uebereinstimmung mit der Bildung des Phloroglucins beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd ist²⁾.

Die ausführliche Beschreibung unserer Versuche nebst den analytischen Daten werden wir in den Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences veröffentlichen.

Harvard-Universität, Cambridge, 8. März 1886.

193. C. Loring Jackson und John F. Wing: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Tribenzylamin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man trocknes Tribenzylamin und Natrium in einer Probir- röhre mit einander erhitzt, so nimmt das Natrium etwas unter seinem Schmelzpunkt eine intensive Purpurfarbe an, welche noch deutlicher wird, sobald die Temperatur steigt. Um diese auffallende Reaction sorgfältiger zu studiren, erhitzen wir in einer Retorte trocknes Tribenzylamin mit etwas mehr als der Hälfte seines Gewichts an

¹⁾ Diese Berichte XVI, 307.

²⁾ Beilstein's Handbuch der organischen Chemie S. 847.

Natrium gemischt, welches zuvor in sehr kleine Stücke zerschnitten wurde; die Farbenveränderung begann, als das Paraffinbad auf 150—160° stand, sie erreichte ihr Maximum aber erst bei 190—200°, auf welcher Temperatur die Mischung zwei bis drei Stunden gehalten werden musste. Als Einwirkungsproducte erhielten wir einen Kohlenwasserstoff, welcher während des Erhitzens überdestillirte und einen Rückstand in der Retorte, der aus einer schwarzen, geschmolzenen Masse bestand, welche die Natriumstückchen umgab.

Der Kohlenwasserstoff, dessen Menge zwischen 48 und 56 pCt. des angewandten Tribenzylamins betrug, wurde fractionirt und erwies sich hierdurch der Hauptsache nach als Toluol, welches mit 8—10 pCt. Benzol gemischt war; das Benzol wurde durch seinen Siedepunkt und durch sein Erstarren bei niedriger Temperatur, das Toluol durch seinen Siedepunkt und durch Umwandlung in Dinitrotoluol identificirt. Ausser etwas Tribenzylamin war keine Substanz vorhanden, welche höher als Toluol siedete. Die Gegenwart des Tribenzylamins war zweifellos eine rein zufällige.

Aus dem Rückstand in der Retorte haben wir bis jetzt, ausser unverändertem Tribenzylamin und Natrium, Natriumcyanid, Lophin, eine blaue Base, welche ein gelbes und dem Anscheine nach auch ein röthliches Clorid lieferte, und endlich eine braune Substanz, welche durch Reduction der gefärbten Base entstanden zu sein scheint. Wir haben uns indessen bis jetzt keineswegs überzeugt, dass diese die einzigen hierbei entstehenden Substanzen sind. Das Natriumcyanid macht nur ein Viertel der Gesamtmenge der Producte aus, welche aus dem angewendeten Tribenzylamin erhalten werden konnten, wie sich aus zwei mit je einem Gramm des Amins ausgeführten und überraschend genau übereinstimmenden Versuchen ergab. Das Lophin wurde durch Auskochen des Retortenrückstandes mit heissem Benzol und Behandeln des derart nach dem Verdampfen des Benzols gewonnenen Extractes mit Chloroform dargestellt, in welchem letzteren das Lophin sehr schwer löslich ist. Es wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle gereinigt und durch seinen Schmelzpunkt, 273° (uncorr.), während Radziszewski 275° fand, ferner durch den seines Chlorids, 154° anstatt 155°, und die Analyse seines Chlorids identificirt. Dass das Lophin nicht durch die Einwirkung der Wärme allein aus dem Tribenzylamin, wie bei den Versuchen von Brunner¹⁾ bei der Destillation des Tribenzylamins entstanden war, wurde durch einen besonderen Versuch dargethan, wobei Tribenzylamin allein auf 230° (d. i. 40° höher als die Durchschnittstemperatur unserer Reaction betrug) erhitzt wurde und kein Toluol abgab, sondern völlig unverändert erschien.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 151, 133.

Die von dem Lophin abfiltrirte Chloroformlösung enthält die braune und die blaue Substanz nebst unzersettem Tribenzylamin, vielleicht aber auch eine purpurfarbene Base, sowie eine grüne, nicht basische Verbindung; indessen haben wir uns nach einigen Versuchen, die neuen Substanzen in einen zur Analyse geeigneten Zustand zu bringen, überzeugt, dass dies nur unter Anwendung bedeutender Substanzmengen möglich ist, und da deren Herstellung wegen der schlechten Ausbeuten überaus zeitraubend ist, beschlossen wir, diese Notiz mit der Bitte zu veröffentlichen, uns das betretene Arbeitsgebiet auf einige Zeit zu überlassen.

Wir wollen hier nur noch bemerken, dass vorläufigen Versuchen nach das Dimethylbenzylamin unter den beim Tribenzylamin angewendeten Bedingungen eine gefärbte Substanz liefert, Dimethylanilin hingegen nicht. Indessen hoffen wir mit dem letzteren unter veränderten Bedingungen ein besseres Resultat zu erzielen.

Cambridge, Harvard-Universität, 8. März 1886.

194. C. Loring Jackson und John F. Wing: Ueber die directe Umwandlung der aromatischen Sulfosäuren in die entsprechenden Amidverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Hoffnung, dass Natriumamid beim Erhitzen mit aromatischen Sulfosäuren diese in ihre entsprechenden Amine verwandeln würde, ähnlich wie Alkalihydrat oder Cyanid unter denselben Bedingungen das betreffende Phenol oder Nitril liefert, stellten wir Natriumamid nach der Methode von Beilstein und Geuther¹⁾ dar, und erhitzen dasselbe mit benzolsulfosaurem Kalium. Es ergab sich, dass wir uns nicht geirrt hatten, es bildete sich Anilin. Das beste Resultat erhielten wir beim Zusammenreiben des trocknen Salzes mit nahezu der theoretischen Menge des Natriumamids und vorsichtiges Erhitzen der Mischung in einer Reagenzröhre, bis die anfangs gebildeten geschmolzenen Tropfen sich durch die gänzliche Masse verbreiteten, während Dämpfe mit dem Geruch des Anilins übergingen; die hierbei verlorene Menge war indessen unbedeutend. Die Hitze darf aber

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 108, 88.