

Methylengruppe saure Eigenschaften nicht verleiht, sind, wie ich ausführte, zwei Sulfonylreste, und wie Michael und Comey zeigten, ein Sulfonylrest und ein Carboxyl dazu fähig.

Ueber weitere Versuche in dieser Richtung hoffe ich nächstens berichten zu können.

Freiburg i/Br., im Laboratorium des Prof. Baumann.
Januar 1888.

31. Oswald Tschacher: Ueber die Condensation des *m*-Nitrobenzaldehydes mit Kohlenwasserstoffen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akad. der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 16. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit machte Hr. Professor v. Baeyer die Beobachtung, dass der *m*-Nitrobenzaldehyd sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen nach seiner Methode durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur condensiren lässt, was bekanntlich bei dem Benzaldehyd nicht der Fall ist. Auf seine Veranlassung stellte ich eine ausführlichere Untersuchung dieses Gegenstandes an, deren Resultate ich im folgenden der Oeffentlichkeit übergebe, nachdem ich schon früher eine vorläufige Mittheilung¹⁾ darüber gemacht habe.

m-Nitrotriphenylmethan.

Lässt man eine Lösung von *m*-Nitrobenzaldehyd in Benzol mit etwa dem halben Volum concentrirter Schwefelsäure 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen, so findet eine vollständige Condensation des Aldehydes mit dem Benzol statt, wobei sich das Benzol gelb und die Schwefelsäure dunkelbraun färbt. Zur Isolirung des Nitrotriphenylmethans wäscht man die von der Schwefelsäure getrennte Benzolschicht erst mit Sodalösung und dann zur Entfernung etwa noch vorhandenen Aldehydes mit Natriumbisulfit, trocknet mit Chlorcalcium und destillirt das Benzol ab. Das zurückbleibende Oel erstarrt nach einiger Zeit zu Krystallen, welche durch Abpressen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt werden können. Das so dargestellte *m*-Nitrotriphenylmethan bildet schöne farblose Krystalle vom

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2463.

Schmelzpunkt 90° . Die Analyse ergab folgende mit der Zusammensetzung $C(C_6H_4NO_2)(C_6H_5)_2H$ übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	78.89	78.65 pCt.
H	5.18	5.14 »
N	4.84	4.82 »

m-Nitrophenylditolylmethan.

In gleicher Weise wie Benzol wurde auch Toluol mit *m*-Nitrobenzaldehyd und Schwefelsäure behandelt. Die Reaction verläuft in diesem Falle schneller, so dass eine bis $40-50^{\circ}$ betragende Temperaturerhöhung eintritt, die man durch Abkühlen verhindern muss, da in der Wärme eine reichlichere Bildung von harzigen Nebenproducten stattfindet. Nach 24 stündigem Stehen und häufigem Umschütteln wird die oben aufschwimmende Toluolschicht in der angegebenen Weise gereinigt und das Toluol abdestillirt. Das so erhaltene Oel erstarrt schnell zu Warzen, die nach dem Abpressen und dem Umkrystallisiren aus Ligroin farblose bei 85° schmelzende Krystalle von der Zusammensetzung $C(C_6H_4NO_2)(C_6H_4CH_3)_2H$ liefern.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	79.49	79.38 pCt.
H	5.99	5.96 »
N	4.41	4.42 »

m-Amidotriphenylmethan.

Das *m*-Nitrotriphenylmethan lässt sich mit Leichtigkeit in die entsprechende Amidoverbindung überführen, wenn man in die Eisessiglösung desselben allmählich Zinkstaub einträgt und schliesslich auf dem Wasserbade erwärmt. Die gebildete Base ist in verdünnter Salzsäure leicht, in concentrirter dagegen fast nicht löslich, und kann daher durch letztere leicht in Form des salzsauren Salzes rein abgetrennt werden. Die Zusammensetzung desselben ist $C_{19}H_{15}NH_2 \cdot HCl$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	12.01	11.97 pCt.

Aus der verdünnten wässrigen Lösung des Salzes scheidet Ammoniak die Base ab, welche durch Umkrystallisiren aus Aether in kurzen bei 120° schmelzenden Nadeln von der Zusammensetzung $C_{19}H_{15}(NH_2)$ erhalten wird.

	Berechnet	Gefunden
C	88.03	87.94 pCt.
H	6.56	6.54 »

Durch passende Behandlung derselben mit Aethyl- oder Amylnitrit erhält man leicht das Triphenylmethan, mit allen bekannten Eigenschaften.

Acetyl-*m*-amidotriphenylmethan.

Das Amidotriphenylmethan löst sich unter Erwärmung im Essigsäureanhydrid, und hinterbleibt nach dem Verjagen des letzteren mittelst Alkohol als ein Oel, welches sich durch Ausspritzen der heissen alkoholischen Lösung in farblose, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 115⁰ verwandeln lässt. Die Zusammensetzung ist $C(C_6H_4NHCH_3CO)(C_6H_5)_2H = C_{21}H_{19}NO$.

	Berechnet	Gefunden
C	83.72	83.72 pCt.
H	6.37	6.32 »

m-Nitrotriphenylcarbinol.

Das *m*-Nitrotriphenylmethan ist gegen Oxydationsmittel beständiger als das Triphenylmethan, und es gelang mir nicht, dasselbe mit dem Fittig'schen Gemisch oder mit Chromsäure in Eisessiglösung zu oxydiren. Dagegen konnte es leicht durch Behandlung des gebromten Derivates mit essigsauerm Kali in das Carbinol übergeführt werden. Setzt man eine verdünnte Lösung des Nitrotriphenylmethan und der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstoff in dünnen Schichten dem Sonnenlichte aus, so verschwindet das Brom schnell, und man erhält nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs ein schwer krystallisirendes Oel, welches offenbar die betreffende Bromverbindung $C(C_6H_4NO_2)(C_6H_5)_2Br$ ist. Erwärmt man dieselbe mit einer Lösung von essigsauerm Kali in Eisessig, so bildet sich der Essigsäureäther des Carbinols, welcher leicht durch Kalilauge verseift wird. Durch Umkrystallisiren des ätherischen Extractes aus Ligroin erhält man das Carbinol in schönen farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 75⁶, während das Triphenylmethanderivat bei 90⁰ schmilzt. Die Zusammensetzung desselben ist der Analyse nach $C(C_6H_4NO_2)(C_6H_5)_2(OH)$:

	Berechnet	Gefunden
C	74.75	74.66 pCt.
H	4.91	5.05 »

m-Amidotriphenylcarbinol.

Behandelt man dies nitrirte Carbinol in Eisessiglösung mit Zinkstaub, so wird es in die Amidoverbindung übergeführt, welche durch Natronlauge in weissen Flocken abgeschieden wird. Löst man dieselben in verdünnter Salzsäure, so wird ebenso wie bei dem Amido-

triphenylmethan durch Zusatz von concentrirter Salzsäure das chlorwasserstoffsäure Salz der Base gefällt:

Ber. für $C_{19}H_{15}O(NH_2HCl)$	Gefunden
Cl 11.39	11.37 pCt.

Löst man die abgeschiedene Base in Aether und krystallisirt 2—3 mal aus Aether um, so erhält man dieselbe in schönen farblosen, sternförmig angeordneten Krystallen, vom Schmelzpunkt 155° , während das Amidotriphenylmethan bei 120° schmilzt.

	Berechnet.	Gefunden
C	82.90	82.81 pCt.
H	6.18	6.42 »

Acetyl-*m*-amidotriphenylcarbinol.

Durch Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid erhält man diese Verbindung als ein nur sehr langsam erstarrendes Oel, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether in farblose bei 164° schmelzende Blättchen von Perlmutterglanz verwandelt werden kann. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{21}H_{19}NO_2$ stimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	79.49	79.28 pCt.
H	5.99	5.98 »

32. H. Landolt: Ueber polaristrobometrisch-chemische Analyse.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Der Zweck vorliegender Arbeit ist, den Methoden der polaristrobometrischen Analyse eine möglichst sichere Rechnungsunterlage zu geben, und dieselben ferner in ein bestimmtes System zu bringen, welches neue Anwendungen voraussehen lässt.

Vorbemerkungen.

Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens circularpolarisirender Substanzen, welche in einer Flüssigkeit gelöst sind, kommen bekanntlich folgende Grössen in Betracht: