

Die Analyse der exsiccator-trockenen Substanz ergab folgende Zahlen:

- I. 0.1541 g Substanz gaben 0.276 g Kohlensäure und 0.0415 g Wasser.  
 II. 0.0994 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0.0432 g Chlor.

	Ber. für $C_{10}H_6NCl_3$	Gefunden
C	48.74	48.84 pCt.
H	2.44	2.99 »
Cl	43.13	43.46 »

Es ist also als Nebenproduct Trichlorchinaldin entstanden. Dasselbe krystallisirt in weissen Nadeln, die bei  $102^0$  schmelzen. Von den drei Chloratomen des Trichlorchinaldins befindet sich das eine sicher in der  $\gamma$ -Stellung, die beiden anderen dürften nach den Resultaten, welche Colson und Gautier<sup>1)</sup> bei ihrem Studium über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe erzielten, zu schliessen, in die Methylgruppe eingetreten sein.

Auch an dieser Stelle müssen wir erwähnen, dass wir der Direction der Farbwerke zu Höchst für Beschaffung von Material verpflichtet sind; insbesondere sprechen wir Hrn. Dr. B. Homolka für die Ueberlassung des von ihm zuerst dargestellten  $\gamma$ -Oxychinaldin-aldehyds unseren verbindlichsten Dank aus.

### 362. G. Minunni: Ueber die Einwirkung des *p*-Toluidins und des Anilins auf Phloroglucin.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Unter den hydroxylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen setzen sich, soweit bisherige Erfahrung lehrt, die zweiwerthigen Phenole mit den Aminen am leichtesten um. Sie entlassen die eine, dann auch die andere Hydroxylgruppe im Tausch gegen basische Molecularreste und gehen derart zuletzt in zweiwerthige secundäre Amine über.

Die Einwirkung der Amine auf dreiwerthige Phenole scheint noch unerforscht zu sein.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz habe ich hierauf bezügliche Versuche unternommen. In erster Linie wurde das Verhalten des symmetrischen Trioxybenzols (Phloroglucin) zu überschüssigem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, Ref. 291, 396.

Paratoluidin untersucht, weil ein gut charakterisirtes, krystallisirendes Reactionsproduct ganz besonders für diese Körper und beim erwähnten Mischungsverhältniss zu erwarten war.

Symmetrisches Tri-*p*-tolyltriamidobenzol,  $C_6H_3(NH \cdot C_7H_7)_3$ .

Phloroglucin wurde mit *p*-Toluidin und Chlorcalcium, im Verhältniss von 1 : 5 : 5 Gewichtstheilen, 8 Stunden auf 200—210° erhitzt. Spätere Versuche zeigten übrigens, dass das Chlorcalcium ohne besonderen Einfluss ist und wegfallen kann. Das Versuchsrohr enthielt stets eine graue krystallinische Masse mit eingestreuten deutlichen Nadeln und eventuell ausserdem zuunterst als compacte Schicht röthlichweisses Chlorcalcium.

Ich habe das Reactionsproduct unter allen Umständen durch Destillation mit Wasser vom überschüssigen Toluidin befreit. Der unflüchtige Rückstand bestand aus einem rothbraunen bis braunen, meistens ausgesprochen nadlig bis fein prismatisch krystallinischen Körper, welcher in der Regel lockere, leicht theilbare, kugelhähnliche Absonderungen bildete.

Der gepulverte Körper löste sich langsam in vielem kochendem Weingeist und krystallisirte daraus in feinen, braunen Nadelchen; sie wurden mit Wiederholung, auch unter Zusatz von Thierkohle, aus Weingeist umkrystallisirt, blieben aber stets noch stark grau gefärbt. Nach mehrfacher Erfahrung wird am besten so verfahren, dass man den unflüchtigen Körper mit Benzol rückfliessend bis zu complet erfolgter Lösung kocht, dann diese stark einengt und heiss in ein Becherglas umfüllt; sie geseht zu einem dicken Brei oder bei grösserer Concentration zu einer halbfesten Masse aus feinen Nadeln, welche durch scharfes Pressen von dunkler Mutterlauge befreit werden und nur noch grau gefärbt sind. Den Pressrückstand nimmt man in warmem Benzol auf und setzt überschüssigen Petroläther dazu; sofort entsteht ein starker, voluminöser, krystallinisch flockiger Niederschlag. Dieser Niederschlag ist abermals nach dem eben mitgetheilten Verfahren zu behandeln und der neue, zunächst abgepresste Niederschlag auf unglasirtem Porzellan zu trocknen. Man erzielt so eine weisse, nadlig krystallinische Substanz, welche zum Schluss noch aus heissem Alkohol umkrystallisirt, so rein und mit constantem Schmelzpunkt erhalten wird.

Die Elementaranalyse stimmte auf das erwartete Tri-*p*-tolyltriamidobenzol:  $C_6H_3(NH \cdot C_7H_7)_3 = C_{27}H_{27}N_3$ .

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	82.44	82.75	— pCt.
Wasserstoff	6.88	7.21	— »
Stickstoff	10.68	—	10.62 »

Das Tri-*p*-tolyltriamidobenzol bildet feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 186—187°; hoch erhitzt, destillirt es nicht, sondern verkohlt unter reichlichem Ausstossen von *p*-Toluidin, welches in einem Probirrohr an der Wandung in Blättern anliegt. In kaltem Weingeist löst sich die Tritolylverbindung nur sehr wenig, im heissen spärlich, aber relativ leicht in warmem Benzol oder Aether. Auch concentrirte Mineralsäuren wirken lösend.

Die nahezu farblose Lösung in kalter concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen intensiv blaugrün, schliesslich bei hoher Temperatur schwarz.

Kaliumnitrit, in Schwefelsäure gelöst, erzeugt in obiger Solution eine schwärzlich grüne und dann, bei reichlichem Zusatz, eine braune Färbung.

Die Ausbeute an reinem Tri-*p*-tolyltriamidobenzol betrug gegen 40 pCt. der möglichen Menge. Ich erhielt auf 10, 12 und 5g Phloroglucin, 12, 15 und 6g Tri-*p*-tolyltriamidobenzol. Beim III. Versuch ist kein Chlorcalcium mitangewandt worden.

#### Salzsaure Salze.

Dunstet eine Lösung des Tri-*p*-tolyltriamidobenzols in concentrirter Salzsäure über Aetzkalk langsam ein, so entstehen a) kleine, baumzweigartig gruppirte Nadeln. Dagegen fällt trockner Chlorwasserstoff aus benzolischer Lösung der Base b) gelbliche, anscheinend amorphe Flocken. Ueberschüssiger Chlorwasserstoff unstatthaft, da die Flocken sonst verschmieren, in dicken Syrup übergehen.

Das Präparat sub a) ist biacides, dasjenige sub b) monacides Salz.



Chlorgehalt der über Aetzkalk getrockneten Salze:

	Berechnet		Gefunden		
	a	b	a	a	b
Chlor	15.24	8.26	15.12	15.05	8.38 pCt.

Durch überschüssiges namentlich warmes Wasser zerfallen beide salzsaure Salze vollständig in ihre Bestandtheile.

#### Platindoppelsalz, $(C_{27}H_{27}N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$ .

Vermischt man eine alkoholische Lösung des Tri-*p*-tolyltriamidobenzols mit überschüssiger salzsaurer Platinchloridlösung, so entsteht sofort ein gelber körnig krystallinischer Niederschlag, welcher über Paraffin und Aetzkali getrocknet wurde.

Platinbestimmung:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Platin	16.26	16.40 pCt.

Das Platindoppelsalz ist in den üblichen Solventien nicht löslich. Kochendes Wasser wirkt auf dasselbe unter Graufärbung und Eintritt saurer Reaction offenbar zersetzend ein.

Säureanhydride und Säurechloride reagiren unschwer mit dem tolylirten Triamidobenzol.

Triacetylirtes Tri-*p*-tolyltriamidobenzol,  
 $C_6H_3(NC_7H_7 \cdot C_2H_5O)_3$ .

Die Triamidobase färbt sich mit Essigsäureanhydrid gelb. Bei Wasserbadtemperatur erfolgte leicht Lösung. Die anfangs hellrothe, später dunkler gewordene Lösung wurde in viel überschüssiges Wasser gegossen und das ausgeschiedene Oel mit Wasser, dann mit Soda-lösung extrahirt. Es verwandelte sich in eine amorphe, zusammenhängende, noch weiche Substanz. Ich habe diese ein paar Mal mit Aether ausgekocht, welcher dunkle schmierige Theile entfernte und ein schwach graues Pulver zurückliess. Das Pulver löste sich schon in wenigem warmen Weingeist und schied sich daraus erst nach längerem Stehen in weissen, aus mikrokrystallinischen Blättchen gebildeten Körnern wieder ab. Geringer Wasserzusatz bis zu anhebender Trübung beschleunigt sehr die Ausscheidung. Das Lösungsverfahren u. s. w. ist zu wiederholen. — Schmelzpunkt der Verbindung 192—193°.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{33}H_{33}N_3O_3$	Gefunden
Kohlenstoff	76.30	76.36 pCt.
Wasserstoff	6.36	6.63 »

Das triacetylirte Tri-*p*-tolyltriamidobenzol wird von Wasser nicht, von Aether wenig, aber von warmem Alkohol oder Benzol leicht aufgenommen.

Auch concentrirte Salzsäure wirkt lösend — wenigstens zunächst ohne weiteres. Auf Zusatz von Ammoniak entstand sofort ein weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag (central gestellte Nadelchen oder rechtwinklig gekreuzte Stäbchen) vom Schmelzpunkt 192—193° des ursprünglichen Acetylkörpers.

Tribenzoylirtes Tri-*p*-tolyltriamidobenzol,  
 $C_6H_3(NC_7H_7 \cdot C_7H_5O)_3$ .

Tritolyltriamidobenzol und Benzoylchlorid, 1:5 Gewichtstheile, reagiren schon in der Kälte. Das Gemisch wurde so lange auf dem Wasserbade erwärmt als Chlorwasserstoff auftrat und dann das ölige Reactionsproduct mit Sodalösung anhaltend digerirt. Rückständig eine dunkle halbweiche Substanz. Ich habe diese mit Aether behandelt

und wie bei dem acetylrten Tritolyltriamidobenzol so hier ein graues Pulver erhalten, welches von kochendem Weingeist zwar schwer gelöst, aber hindendrein erst bei starker Concentration, nun völlig weiss, (mikroskopisch kleine vierseitige Prismen) wieder abgesetzt wurde. — Schmelzpunkt der Verbindung 281—282°.

Ihre Elementaranalyse bestätigte, dass tribenzoylrtes Tritolyltriamidobenzol entstanden war.

	Ber. für $C_{44}H_{39}N_3O_3$	Gefunden	
Kohlenstoff	81.70	81.10	81.81 pCt.
Wasserstoff	5.53	5.67	5.79 »

Die benzoylrte Triamidoverbindung wird von kaltem Aether so gut wie nicht, von warmem nur spurenweise aufgenommen; in warmem Alkohol und Benzol ist sie schwer löslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst den benzoylrten Körper schon in der Kälte und farblos. Auf reichlichen Wasserzusatz fällt er in weissen krystallinischen Flocken mit unverändertem Schmelzpunkt wieder aus.

#### Symmetrisches Triphenyltriamidobenzol, $C_6H_3(NH \cdot C_6H_5)_3$ .

Phloroglucin und Anilin reagiren ebenso leicht wie jenes und das Paratoluidin.

Die beiden ersten Körper, 1 : 4 Gewichtstheile wurden mitsammt Chlorcalcium (das aber entbehrt werden kann) 8 Stunden auf 210° erhitzt. Oberer organischer Theil der Reactionsmasse braune körnig-bis nadeligkrystallinische Substanz mit stellenweise eingemischtem dunklem Oel (Anilin). Unverändertes Anilin wurde mit Wasserdampf abdestillirt. Rückständig eine langstrahlige krystallinische Masse. Diese wurde in Pulverform von warmem Benzol leicht gelöst und schied sich daraus, nach ausreichender Concentration, massenhaft in deutlichen Nadeln aus.

Weiteres Verfahren mit demjenigen bei der Reindarstellung des Tri-*p*-tolyltriamidobenzols übereinstimmend. Die schliessliche Krystallisation aus Weingeist ergab zu Büscheln gestellte, feine, weisse Nadeln vom bleibenden Schmelzpunkt 193°.

Nach Analysenergebniss war die erwartete Verbindung,  $C_6H_3(NH \cdot C_6H_5)_3$ , entstanden.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	82.06	82.26	— pCt.
Wasserstoff	5.98	6.28	— »
Stickstoff	11.96	—	12.03 »

Das Triphenyltriamidobenzol wird von Alkohol und Benzol in der Kälte spärlich, in der Hitze reichlich bis leicht aufgenommen und

noch leichter von Aether. Concentrirte Mineralsäuren bringen ebenfalls Lösung. Zur salzsauren Solution nach längerer Zeit gesetztes Ammoniak fällte unveränderte Substanz.

Die farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure wurde beim Erwärmen zunehmend intensiv violettroth, bei höherer Temperatur schwärzlichgrün und schliesslich schwarz. Mit Kaliumnitrit (in Schwefelsäure gelöst) färbte sich die schwefelsaure Lösung violettroth und, nach reichlichem Zusatz von Nitrit, gelbbraun bis braun.

Die Ausbeute an Triphenyltriamidobenzol auf 12, 15 und 4 g Phloroglucin (letzter Versuch ohne Chlorcalcium) betrug 14, 15 und 4.5 g d. s. ca. 40 pCt. der theoretischen Menge.

Salzsaures Salz,  $C_6H_3(NH \cdot C_6H_5)_3 \cdot HCl$ .

Versuche, solches Salz aus einer chlorwasserstoffsäuren Lösung des Triphenyltriamidobenzols über Aetzkalk anzukrystallisiren, brachten braune, pulverige Substanz im Gemisch mit einzelnen gelben Nadeln und führten nicht zum Ziel.

Die benzolische Lösung des Triphenyltriamidobenzols wird durch trocknen Chlorwasserstoff in gelben, amorphen Flocken gefällt. Auch hier, wie bei der entsprechenden Tritolylverbindung, ist überschüssiger Chlorwasserstoff zu vermeiden, da sonst leicht dunkle schmierige Substanz entsteht.

Der Chlorgehalt des exsiccator-trockenen Körpers stimmte auf monacides Salz,  $C_6H_3(NH \cdot C_6H_5)_3 \cdot HCl$ .

	Berechnet	Gefunden
Chlor	9.16	9.30 pCt.

Die trockene Salzsäureverbindung, ein gelbes Pulver, schmilzt noch unter  $100^{\circ}$ . Kaltes Wasser wirkt kaum zersetzend, warmes spaltet Säure ab.

Platindoppelsalz,  $(C_{24}H_{21}N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$ .

Die alkoholische Lösung der triphenylirten Base und salzsaures Platinchlorid liefern sofort einen gelben, körnig krystallinischen Niederschlag.

Platingehalt des exsiccator-trockenen Niederschlages:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Platin	17.49	17.40 pCt.

Das Doppelsalz ist so gut wie unlöslich in Aether und Benzol, aber etwas löslich in kochendem Weingeist. Gegen  $250^{\circ}$  schmilzt es unter Schwärzung.

**Triacetylirtes Triphenyltriamidobenzol,**  
 $C_6H_3(NC_6H_5 \cdot C_2H_3O)_3$ .

Bei Darstellung dieses Körpers wurde unter Benutzung von Essigsäureanhydrid genau ebenso verfahren wie bei derjenigen der entsprechenden Tritolylverbindung.

Die schliesslich in kochendem Weingeist aufgenommene Acetylverbindung schied sich daraus nur langsam als weisses Pulver ab. Mikroskopische Untersuchung liess weisse Nadeln erkennen. Schmelzpunkt constant 172–173°.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{30}H_{27}N_3O_3$	Gefunden	
Kohlenstoff	75.47	75.75	75.80 pCt.
Wasserstoff	5.66	5.70	5.97 »

Das triacetylirte Triphenyltriamidobenzol wird von Weingeist und Benzol in der Kälte spärlich, beim Erwärmen reichlich gelöst. Verhält sich zu Säuren nicht anders als die Acetylverbindung des tritolylirten Triamidobenzols.

**Tribenzoylirtes Triphenyltriamidobenzol,**  
 $C_6H_3(NC_6H_5 \cdot C_7H_5O)_3$ .

Darstellungsverfahren für obige Verbindung in der Hauptsache übereinstimmend mit demjenigen für das tribenzoylirte Tritolyltriamidobenzol.

Die schliesslich aus benzol-alkoholischer Lösung abgeschiedene benzoylirte Phenylverbindung von pulverigem Aussehen bestand aus weissen, mikroskopischen Nadeln. Schmelzpunkt über 300° gelegen. Beim Schmelzen keine Zersetzung ersichtlich.

Elementaranalyse:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Kohlenstoff	81.45	81.60 pCt.
Wasserstoff	4.98	5.11 »

Die Tribenzoylverbindung löst sich bei Siedhitze in Weingeist wenig, in Benzol etwas reichlicher, aber in den beiden kalten Flüssigkeiten nur spurenweise.

Ueberschüssiges Wasser scheidet aus der farblosen Lösung in concentrirter Schwefelsäure den ursprünglichen Körper wieder ab.

Eine Uebersicht der Mittheilung zeigt:

Phloroglucin und überschüssiges *p*-Toluidin oder Anilin liefern beim Erhitzen tritolylirtes resp. triphenylirtes symmetrisches Triamidobenzol, z. B.:



Die eben genannten secundären dreiwertigen Amine krystallisiren in weissen feinen Nadeln. Löslichkeit in Weingeist gering bis mässig, grösser in Aether und Benzol, nimmt in allen Solventien beim Erwärmen zu. (Triphenyltriamidobenzol ist übrigens ohne Zweifel der leichter lösliche Körper.)

Schmelzpunkt des phenylirten Derivats  $193^{\circ}$ , der Tolylverbindung  $186-187^{\circ}$ . Bei stärkerem Erhitzen erfolgt Verkohlung. Beide dreiwertige Amine sind schwache Basen.

Dargestellte Salze:

$C_6H_3(NH \cdot C_6H_5)_3 \cdot HCl$ ,  $C_6H_3(NH \cdot C_7H_7)_3 \cdot HCl$ , ausserdem  $C_6H_3(NH \cdot C_7H_7)_3 \cdot 2HCl$ ; ferner die Doppelsalze:  $C_6H_3(NH \cdot C_6H_5)_3 \cdot H_2PtCl_6$  und  $C_6H_3(NH \cdot C_7H_7)_3 \cdot H_2PtCl_6$ .

Kochendes Wasser wirkt mehr oder weniger zersetzend.

Die Einwirkung von warmem Essigsäureanhydrid bezw. Benzoylchlorid auf die beiden secundären Triamine brachte, wie erwartet, Trisubstitutionsderivate:

$C_6H_3(NC_6H_5 \cdot C_2H_3O)_3$ ,  $C_6H_3(NC_6H_5 \cdot C_7H_5O)_3$  u. s. w.

Alle diese Verbindungen bilden weisse, pulverig krystallinische Körper.

Ihre leicht vor sich gehende Bildung scheint wenigstens dafür zu sprechen, dass das sogenannte Tritolyl- und Triphenyltriamidobenzol, beides zudem unfarbige Körper, diese Bezeichnungen wirklich verdienen und also nicht dem Phloroglucintrioxim analog constituirte Verbindungen sind.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und ich hoffe in nicht langer Zeit weitere Mittheilungen, namentlich auch über die Durchgangsverbindungen vom Phloroglucin zum Tritolyl- und Triphenyltriamidobenzol machen zu können.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.