

255. E. Noelting und Ch. Schwartz: Ueber Trichinylmethan.

[Mittheilung aus der Chemieschule zu Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Man erhält das Trichinylmethan, $\text{CH}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})_3$, sowohl aus Pararosanilin als wie auch aus Paraleukanilin, wenn man dieselben der Skraup'schen Reaction unterwirft. Wir nennen das Radical des Chinolins, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$, Chinyl.

Zur Darstellung der Verbindung aus Pararosanilin erhitzt man 3—4 Stunden auf 140—150°, ein Gemisch von 22 g Pararosanilin, 64 g Glycerin, 52 g Schwefelsäure und 7 g 4-Pittrinsäure bis alles Rosanilin verschwunden ist. Man giesst nach dem Erkalten in viel Wasser und neutralisirt mit Soda oder Natron unter Vermeidung von Erwärmung. Der braune Niederschlag wird getrocknet und mit siedendem Benzol wiederholt extrahirt. Die Benzollösung wird sodann mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, die Base unter guter Kühlung mit Eis durch Ammoniak ausgefällt, filtrirt, gut ausgewaschen und getrocknet.

Man erhält so ein grünliches, noch amorphes Pulver. Dasselbe wird in möglichst wenig Benzol gelöst und diese Lösung vorsichtig mit Ligroin (Sdp. unter 100°)¹⁾ versetzt, so lange der Niederschlag noch harzig und schmierig erscheint. Ist dies nicht mehr der Fall, so filtrirt man schnell ab, setzt noch ein wenig Ligroin hinzu und lässt im Vacuum über Paraffin und Schwefelsäure krystallisiren, wobei man aus kleinen Nadeln zusammengesetzte Krystalldrusen erhält. Zur Analyse wird nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so weisse Nadeln, welche bei 202° schmelzen. Aus verdünntem Alkohol erhält man weisse Blättchen, welche Krystallwasser (oder Krystallalkohol) enthalten. Dieselben erweichen bei ca. 90°, schmelzen bei 97—98°, werden bei höherer Temperatur wieder fest, und schmelzen endlich ebenfalls bei 202°.

Die Aubeute war eine ziemlich mangelhafte, da bei der Krystallisation immer ziemlich viel Substanz harzig abgeschieden wird, dürfte sich aber jedenfalls durch genauere Feststellung der günstigsten Bedingungen verbessern lassen.

Die Darstellung aus Paraleukanilin ist durchaus analog; das erhaltene Product ist das gleiche, und dürfte dieselbe kaum Vortheile

¹⁾ Selbstverständlich muss man Ligroin anwenden, welches durch Behandeln mit Schwefelsäure und Destilliren gereinigt worden ist. Mit dem gewöhnlichen käuflichen Producte erhält man nur Schmierer.

bieten. Durch die reducirende Wirkung des Glycerins und der Schwefelsäure wird im anderen Falle das Rosanilin in der Schmelze selbst zu Leukanilin reducirt.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Trichinylmethans; I. ist mit einem Producte aus Rosanilin, II. mit einem solchen aus Leukanilin ausgeführt.

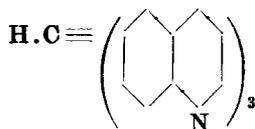
	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{CH}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})_3$	I.	II.
C	84.64	84.8	84.35 pCt.
H	4.78	5.2	5.67 »
N	10.58	10.5	10.55 »

Das gewöhnliche Rosanilin liefert ebenfalls ein Chinolinderivat, welches wir aber nicht näher studirt haben.

Das Trichinylmethan ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, schwer in Ligoïn, Schwefelkohlenstoff und siedendem Wasser, leicht in Säuren unter Salzbildung. Die Salze sind leicht löslich, mit Ausnahme des Pikrates und des Chloroplatinates.

Mit Chloranil und Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung giebt es keine Farbenreactionen. Mit Chromsäure und Eisessig erhält man bei Anwendung der theoretischen Menge das Carbinol, in der Hitze, mit einem Ueberschuss, dagegen Producte einer weitergehenden Oxydation, welche nicht untersucht worden sind. Es verbindet sich mit drei Molekülen Jodmethyl. Stark erhitzt zersetzt es sich unter Entwickelung von Dämpfen, die nach Chinolin riechen.

Seiner Bildung aus Pararosanilin nach, kommt dem Trichinylmethan die folgende Constitutionsformel zu



Das Trichlorhydrat erhält man durch Einleiten von Salzsäuregas in die Benzollösung der Base. Weisse Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und absolutem Aether.

Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_3, 3\text{HCl}$	Gefunden
HCl 21.62	21.59 pCt.

Das Pikrat $\text{CH}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$ erhält man durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Trichinylmethan und Pikrinsäure; aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in feinen gelben Nadeln.

Berechnet	Gefunden
für $\text{CH}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})_3, \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$	
$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$ 36.58	36.86 pCt.

Das Platindoppelsalz scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung in gelben Krystallen aus. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in siedendem, löslich in Alkohol. Es enthält Krystallwasser, welches bei 120° entweicht.

Berechnet für		Gefunden
4 (C ₂₈ H ₂₂ N ₃ Cl ₃) · 3 PtCl ₄ + 3 H ₂ O		
H ₂ O	2.6	3.0 pCt.
Pt	28.84	28.69 28.5 pCt.

Das Jodmethylat CH (C₉H₆N·CH₃J)₃ wurde dargestellt durch dreistündiges Erhitzen der Base mit überschüssigem Jodmethyl auf ca. 105°, und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Es bildet gelbe Blättchen oder Nadeln, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich. Es schmilzt bei 265—266° unter Zersetzung; es entweicht Jodmethyl und Jod und eine grünliche harzige Masse bleibt zurück.

Ber. für CH (C ₉ H ₆ N·CH ₃ J) ₃		Gefunden
J	46.2	46.1 pCt.

Das Trichinylcarbinol, C(OH)(C₉H₆N)₃ erhält man durch Oxydation des Trichinylmethans mit Chromsäure in Eisessig. Man kann es auch aus dem noch unreinen Producte erhalten, unter Anwendung von überschüssiger Chromsäure und Erhitzen auf dem Sandbade. Man verdünnt mit Wasser, fällt mit Natronlauge im Ueberschuss in der Kälte, um das Chromoxyd wieder aufzulösen, nimmt mit Benzol auf, fällt partiell mit Ligroin, lässt verdunsten, und krystallisirt schliesslich aus verdünntem Alkohol um, wodurch man weisse, bei 108° schmelzende Nadeln erhält, welche in Benzol und Alkohol leicht, in Ligroin schwer löslich sind. Das Carbinol bildet leicht lösliche Salze, und ein gelbes, gut krystallisirendes Chloroplatinat.

Ber. für C(OH)(C ₉ H ₆ N) ₃		Gefunden
C	81.36	82.07 pCt.
H	4.6	4.84 »
N	10.17	10.23 »

Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, aus dem Trichinylmethan, resp. dem Trichinylcarbinol, Farbstoffe zu erhalten.

Zum Zwecke einer Synthese von Dichinylphenylmethan-derivaten, welche bis jetzt noch nicht geglückt ist, haben wir Dichinylketon, CO(C₉H₆N)₂, dargestellt, dessen Beschreibung wir hier anfügen wollen. Als Ausgangsproduct diente Paradiamidobenzophenon, CO(C₆H₄NH₂)₂, welches wir, nach Wichelhaus¹⁾, aus

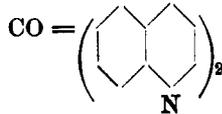
¹⁾ Diese Berichte XIX, 110.

Pararosanilin bereitet, nur fanden wir es zweckmässiger, statt Salzsäure Schwefelsäure anzuwenden. (1 Gewichtstheil Schwefelsäure, 2 Theile Wasser).

Es wurden 10 g Diamidobenzophenon, 29 g Glycerin, 24 g Schwefelsäure und 3 g Pikrinsäure während ca. 4 Stunden im Oelbade auf 140—150° erhitzt. (Das Ende der Reaction erkennt man leicht daran, dass das Gemisch nichts Diazotirbares mehr enthält. (Man giesst nun in Wasser, filtrirt von theerigen Substanzen ab, und fällt in der Kälte mit Ammoniak. Der Niederschlag wird nach dem Abfiltriren und Trocknen mit Alkohol aufgenommen. Nach Zusatz von etwas Wasser und Abkühlen scheidet sich das Keton in langen braunen Nadeln aus und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle, fast farblos erhalten. Dasselbe bildet lange Nadeln, welche in Alkohol leicht, in siedendem Wasser schwer löslich sind.

In Säuren ist es leicht löslich, unter Bildung von Salzen. Es schmilzt bei 174°. Mit Natronkalk erhitzt liefert es Chinolin.

Seiner Bildung nach kommt ihm die Formel



zu, welche durch die Analyse bestätigt wurde.

Ber. für CO (C ₉ H ₆ N) ₂	Gefunden
C 80.28	80.0 pCt.
H 4.23	4.6 »
N 9.86	9.57 »

Das Chlorhydrat wird erhalten, indem man eine Lösung des Ketons in Salzsäure im Exsiccator krystallisiren lässt; es bildet lange, weisse, in Wasser und in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln, welche über 200° schmelzen.

Ber. für CO (C ₉ H ₆ NHCl) ₂	Gefunden
HCl 20.45	20.29 pCt.

Mit Platinchlorid liefert es ein schwer lösliches Doppelsalz.