

beim Erwärmen, in der Kälte wirkt Hydroperoxyd sehr langsam ein. Das Destillat reagirt stark sauer und verbraucht zur Neutralisation 7.5 ccm halbnormaler Natronlauge. Die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure ist also = 0.1612 g, was 24.3 pCt. der theoretischen Ausbeute nach der angeführten Gleichung entspricht. Eine andere Säure enthält das Destillat nicht, weil das Gewicht des mittels Silbernitrat gefällten, gesammelten und über Schwefelsäure getrockneten Silbersalzes 0.551 g betrug, was 0.158 g Stickstoffwasserstoffsäure entspricht. Das Silbersalz explodirt beim Erhitzen mit furchtbarer Heftigkeit. 0.2265 g des Salzes habe ich in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung Chlorsilber gefällt, dessen Gewicht = 0.215 g war. Es berechnet sich hieraus der Silbergehalt des Salzes zu 71.45 pCt., während AgN_3 theoretisch 72.0 pCt. Silber enthält.

Bei Anwendung der Chromsäure als Oxydationsmittel ist die Ausbeute noch etwas grösser. Eine Lösung von 2 g Hydrazinsulfat und 1.5 g Hydroxylaminchlorhydrat wurde im Destillirkolben zum Kochen erwärmt und mittels eines mit Hahn versehenen Trichterrohres die stark mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von 2—3 g Kaliumbichromat allmählich zugesetzt. Das Destillat verbrauchte zur Neutralisation 9 ccm halbnormaler Natronlauge, was 0.1935 g Säure entspricht und 29.27 pCt. der theoretischen Ausbeute beträgt. Die Analyse des bei diesem Versuche erhaltenen Silbersalzes ergab: 0.371 g Salz lieferten 0.352 g Chlorsilber. Der Silbergehalt des Salzes berechnet sich hieraus zu 71.41 pCt.

In manchen Fällen dürfte die hier beschriebene bequeme Darstellungsmethode der Stickstoffwasserstoffsäure von Vortheil sein.

Odessa, Chem. Laborat. der Neuruss. Universität.

24. April
7. Mai 1902.

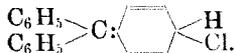
295. F. Ullmann: Ueber Triphenylmethan.

(Eingegangen am 1. Mai 1902.)

Vor einiger Zeit theilten A. v. Baeyer und V. Villiger mit¹⁾, dass sich Triphenylmethan in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe unverändert auflöse, und dass aus dieser gelben Lösung der Kohlenwasserstoff wieder unverändert durch Zusatz von Wasser ausgefällt werden kann. Die Löslichkeit soll auf die basische Eigenschaft des Kohlenwasserstoffs zurückzuführen sein, dem als halochrome Substanz die Fähigkeit zukommt, gefärbte, salzartige Verbindungen zu bilden.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1194 [1902].

Diese Auffassung steht im Gegensatz zu derjenigen von Kehrman¹⁾, welcher die gelbe Farbe der Triphenylcarbinolsalze auf eine chinoide Atomgruppierung dieser Körper zurückführt, entsprechend folgender Formel:



Das Triphenylmethan würde danach zu einer analogen Salz- bildung nicht befähigt sein.

Ich habe nun bei der Wiederholung der Versuche von v. Baeyer und Villiger verschiedene Reactionen beobachtet, die nicht mit den obigen Angaben übereinstimmen, und die mich zu der Auffassung gebracht haben, dass die gelbe, von den Autoren beobachtete Färbung der schwefelsauren Lösung des Triphenylmethans entweder auf eine Verunreinigung des Ausgangsmaterials²⁾, oder auf eine Nebenreaction zurückzuführen ist. Uebergiesst man nämlich fein gepulvertes, chemisch reines Triphenylmethan mit reiner, concentrirter Schwefel- säure (spec. Gewicht 1.84), so bleibt die Schwefelsäure völlig farblos, und das Triphenylmethan geht auch beim kräftigen Rühren mit dem Glasstab nicht in Lösung. Filtrirt man nun die farblose Flüssigkeit über Glaswolle, so bleibt beim Verdünnen der Schwefelsäure mit Eiswasser die Flüssigkeit völlig klar.

Trägt man dagegen Triphenylmethan in völlig farblose, schwach rauchende Schwefelsäure bei ungefähr 15° ein, so löst sich der Kohlenwasserstoff leicht beim Umrühren auf, ohne dass sich die Flüssigkeit merklich färbt. Giesst man die Lösung auf Eis, so bleibt dieselbe völlig klar und farblos, da das Triphenylmethan in die in Wasser leicht lösliche Sulfosäure verwandelt worden ist.

Lässt man Triphenylmethan mit concentrirter Schwefelsäure längere Zeit stehen, so färbt sich die Säure allmählich gelb (die Flüssigkeit nimmt dieselbe Farbe an wie eine Lösung von Triphenyl- carbinol in Schwefelsäure), ohne dass der Kohlenwasserstoff völlig verschwindet. Aber auch aus der gelb gewordenen, filtrirten Säure scheidet sich auf Zusatz von Wasser keinerlei Product ab. Erwärmt man dagegen Triphenylmethan mit reiner concentrirter Schwefelsäure, so bleibt die Lösung fast farblos bis gegen 80°; das Triphenylmethan beginnt hierauf zu Oeltropfen zu schmelzen, die bei stärkerem Er- hitzen und kräftigem Schütteln sich mit gelber Farbe auflösen. Beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser bildet sich eine äusserst ge- ringe Trübung, die beim Ausschütteln mit Aether von diesem aufge- nommen wird. Jedoch war der, nach dem Abdampfen des Aethers hinterbleibende Rückstand so gering, dass es mir nur möglich war,

¹⁾ Diese Berichte 34, 3815 [1901].

²⁾ Vgl. die im gleichen Hefte auf S. 1754 abgedruckte Mittheilung von Baeyer und Villiger.

festzustellen, dass sich die Substanz bereits in der Kälte in Schwefelsäure mit gelber Farbe auflöst. Wird dagegen Triphenylcarbinol mit Schwefelsäure auf analoge Weise erhitzt, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser dasselbe aus der gelben Lösung unverändert wieder aus.

Mischt man z. B. Triphenylmethan mit einer Spur Triphenylcarbinol oder Triphenylchlormethan und fügt schwach rauchende Schwefelsäure hinzu, so erhält man sofort eine intensiv gelbe Lösung. Auch die farblose Lösung von reinem Triphenylmethan in der gleichen Säure färbt sich bei längerem Stehen gelb. Verdünnte Schwefelsäure von 75—80 pCt. löst Triphenylcarbinol sehr leicht mit der charakteristischen gelben Farbe, während Triphenylmethan selbst beim kurzen Kochen weder gelöst, noch verändert wird. Schüttelt man eine Lösung von Triphenylcarbinol in Benzol mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich Letztere intensiv gelb, und man kann auf diese Weise das Carbinol der Benzollösung entziehen. Aus einer Benzollösung von Triphenylmethan geht beim Schütteln mit Schwefelsäure dagegen nichts in die Säure über. Dieselbe färbt sich erst beim längeren Schütteln oder Stehen gelb, was wohl auf die oben erwähnte Nebenreaction zurückzuführen ist.

Aus diesen Versuchen scheint mir hervorzugehen, dass das Verhalten des Triphenylmethans mit der Auffassung der gelbgefärbten Carbinolverbindungen als chinoide Verbindungen nicht im Widerspruch steht. Die Reactionen des Triphenylmethans befinden sich jetzt auch völlig im Einklang mit denjenigen der Leukoaminotriphenylmethanfarbstoffe, die sich in concentrirter Schwefelsäure farblos lösen. Die entsprechenden Farbbasen dagegen färben concentrirte Schwefelsäure rein goldgelb, genau wie das Triphenylcarbinol.

Genf, 26. April 1902. Universitätslaboratorium.

296. M. Conrad und H. Reinbach: Ueber halogen-substituirte Malonsäuren und deren Derivate¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der forstl. Hochschule Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 3. Mai 1902.)

Während die Darstellung chlor- und brom-substituirtter Malonsäureester an Einfachheit und Ausbeute nichts zu wünschen übrig lässt, waren die entsprechenden freien Säuren bisher nur wenig zugänglich. Unter den spärlichen Literaturangaben ist eine Arbeit von W. Pe-

¹⁾ Aus dem erst heute (am 2. Mai) hierher gelangten Heft 7 dieser Berichte ersehe ich, dass Hr. Willstätter eine Mittheilung über Halogenderivate der Malonsäure, sowie über Diaminomalonsäurederivate veröffentlicht hat. Ich will daher nicht weiter zögern, das schon fertig gestellte Manuscript abzusenden.