

sich nadelförmige Krystalle von tetronsaurem Natrium aus, nur wenig verunreinigt mit Natriumcarbonat.

0.1469 g Sbst.: 0.0919 g SO_4Na_2 .

$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3\text{Na}$. Ber. Na 18.85. Gef. Na 19.50.

Bei späteren Versuchen wurden durch Anwendung von etwas mehr Wasser sogleich Krystalle von analysenreinem tetronsauren Natrium erhalten.

0.1500 g Sbst.: 0.0881 g SO_4Na_2 .

$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3\text{Na}$ Ber. Na 18.85. Gef. Na 19.02.

Löst man 5 g des so erhaltenen Natriumsalzes in 15 ccm Wasser und säuert mit Schwefelsäure vorsichtig an, so giebt die Flüssigkeit an viel Aether die freie Tetronsäure ab, die nach dem Abdestilliren des Aethers krystallinisch zurückbleibt. Sie zeigte das von J. Wolff beobachtete Verhalten beim Erhitzen und erwies sich identisch mit der nach der Vorschrift von J. Wolff aus Bromtetronsäure durch Reduction mittels Natriumamalgam von Hrn. cand. chem. Wülfing im hiesigen chemischen Institut bereiteten Tetronsäure. Beide Säuren gaben mit Eisenchlorid und mit Natriumnitrit in gleich starker Lösung dieselben Färbungen. Die aus Wasser umkrystallisirte, aus Tetroncarbonsäuremethylester erhaltene Säure gab bei der Analyse auf Tetronsäure stimmende Werthe:

0.1198 g Sbst.: 0.2105 g CO_2 , 0.0435 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$. Ber. C 48.00, H 4.00.

Gef. » 47.89, » 4.03.

Diese Reactionen werden auf die Chloride anderer acetylrirter oder benzoylrirter aliphatischer und aliphatisch-aromatischer Hydroxysäuren, sowie auf halogensubstituirte Fettsäurechloride einerseits, und Natriumacetessigester und Natriumcyanessigester andererseits ausgedehnt. Ferner soll das Verhalten acetylrirter Hydroxysäurechloride gegen Benzol und Aluminiumchlorid geprüft werden.

Poppelsdorf-Bonn. Januar 1903.

91. M. Kuntze-Fechner: Ueber eine Darstellung des benachbarten (1.1.1)-Triphenyläthans.

(Eingegangen am 26. Januar 1903.)

Aus der Reihe der nächsthöheren Homologen des Triphenyläthans war bis jetzt als ihr einziger Repräsentant die Triphenylessigsäure von E. und O. Fischer ¹⁾ dargestellt worden.

Die Triphenylessigsäure leitet sich von einem Kohlenwasserstoff ab, dem ich den Namen »benachbartes Triphenyläthan« geben will.

¹⁾ Ann. d. Chem. 194, 261.

Es ist mir gelungen, denselben auf folgende Weise darzustellen: Man liess zu 5 g in Benzol gelöstem Zinkmethyl 30 g in Benzol gelöstes Triphenyl-brom-methan in einer Kohlensäureatmosphäre in schnellem Tempo zutropfen. War alles Bromid zugegeben, so erwärmte man kurze Zeit zum Sieden. Eine kleine Menge eines schmierigen, rothbraunen Körpers, der sich nach einer Untersuchung als eine Zinkmethylverbindung des Triphenylmethans erwies, setzte sich auf dem Boden fest ab, sodass man die heisse Benzollösung rein decantiren konnte. Man dampfte das Benzol ab und löste das zurückbleibende, hellbraune Oel in Alkohol. Beim Erkalten schieden sich weisse Nadeln aus, die, durch Umkrystallisiren aus Alkohol völlig gereinigt, den Schmp. 95° besaßen. Ausbeute 73 pCt., auf das Bromid berechnet.

0.1861 g Sbst.: 0.6323 g CO_2 , 0.1177 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}$. Ber. C 93.02, H 6.98.

Gef. » 92.68, » 7.03.

Der Körper ist in Benzol und Aether leicht, in kaltem Alkohol und Eisessig nicht leicht löslich. Die Krystalle gehören sicherlich nicht dem rhombischen, wie die des Triphenylmethans, wahrscheinlich aber dem monoklinen System an. Der Körper vom Schmp. 95° besitzt grosse Aehnlichkeit mit dem Triphenylmethan. Das Reductionsproduct seines Nitroproductes giebt die bekannte Fuchsiureaction (Erhitzen auf Platinblech) ausserordentlich scharf, der Habitus der Krystalle beider fraglichen Körper ist, mit blossen Auge betrachtet, vollständig gleich, und der Schmelzpunkt sowohl des Kohlenwasserstoffes, als seines Nitroproductes stimmt mit den entsprechenden Verbindungen des Triphenylmethans beinahe überein.

Unterscheidung beider Kohlenwasserstoffe: Das Nitroproduct des Triphenylmethans giebt mit alkoholischer Kalilauge eine violette Färbung; das des Körpers vom Schmp. 95° besitzt diese Reaction nicht.

Alle Versuche einer Oxydirung des erhaltenen Kohlenwasserstoffes schlugen fehl. Als Oxydationsmittel verwandte man Kaliumpermanganat und Chromsäure. Ebenso wenig konnte man Brom bei höherer Temperatur und im Lichte substituiren. Liess man Brom auf den in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoff bei Siedehitze und im Sonnenlichte einwirken, so konnte eine Reaction weder beobachtet, noch chemisch nachgewiesen werden. Ein absoluter Constitutionsbeweis, dass der vorliegende Körper vom Schmp. 95° Triphenyläthan ist, konnte also nicht erbracht werden, jedoch macht die grosse Aehnlichkeit mit Triphenylmethan auf der einen Seite, wesentliche Unterscheidungsmerkmale auf der anderen es fast sicher, dass der Kohlenwasserstoff thatsächlich das nächst höhere Homologe des Triphenyl-

methans, das benachbarte Triphenyläthan von der Formel $(C_6H_5)_3C \cdot CH_3$ ist.

Zur Darstellung eines Nitroproductes wurden etwa 500 ccm rothe rauchende Salpetersäure auf -10^0 abgekühlt. Man trug dann den Kohlenwasserstoff (etwa 30 g) in die Salpetersäure ein und gab dabei Acht, dass die Temperatur nie über -3^0 stieg. Man versetzte nach gänzlicher Lösung mit viel Wasser. Das Nitroproduct fiel fast weiss und körnig aus. Der trockne Niederschlag wurde aus Eisessig umkrystallisirt. Krystallform: kurze, starke Nadeln. Schmp. $200-202^0$.

0.1604 g Sbst.: 0.3585 g CO_2 , 0.0593 g H_2O . — 0.1632 g Sbst.: 16.9 ccm N (21.5^0 , 743.5 mm).

$C_{20}H_{15}O_6N_3$. Ber. C 61.07, H 3.82, N 10.68.

Gef. » 60.94, » 4.11, » 11.00.

Der Körper ist demnach ein Trinitroproduct des Kohlenwasserstoffes.

Zur Bereitung eines dem Paraleukanilin analogen Amidproductes wurden 10 g reinen Nitroproductes in 4 Th. Alkohol und 1 Th. concentrirter Salzsäure suspendirt und das Ganze mit Zinn 3—4 Stunden bis zur völligen Lösung erhitzt. Nach Entfernung des Alkohols wurde mit starker Natronlauge übersättigt. Die Base schied sich dabei als weisser Niederschlag aus, der beim Schütteln krystallinische Structur annahm. Nach sorgfältigem Auswaschen wurde die Base wieder in Salzsäure gelöst und mit Natronlauge im Ueberschuss gefällt. Diese Operation wiederholte man zur völligen Entfernung des Zinks mehrere Male. Man löste den Niederschlag in Alkohol in der Wärme und filtrirte von unlöslicher Zinnsäure ab. Beim Erkalten schied sich das Reductionsproduct in grossen, hellrosa gefärbten Blättchen vom Schmp. $191-192^0$ ab. Es ist in viel Alkohol löslich, schwer löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser.

0.1348 g Sbst.: 16.03 ccm N (15^0 , 760.5 mm).

$C_{20}H_{21}N_3$. Ber. C 79.21, H 6.93, N 13.86.

Gef. » 78.89, » 7.28, » 13.95.

Der Körper ist demnach ein Triamidproduct des Kohlenwasserstoffes. Wie schon bemerkt, giebt er, auf dem Platinblech gelinde erwärmt, eine fuchsinrothe Färbung.

Einige hierin einschlägige Versuche seien noch kurz mitgetheilt.

1. Bei der Einwirkung von Benzol auf Methylchloroform in Gegenwart von Al_2Cl_6 konnte im Reactionsproduct kein benachbartes Triphenyläthan nachgewiesen werden, unter so verschiedenen Bedingungen und so häufig die Versuche auch unternommen wurden. Wurde die Synthese unter gewöhnlichem Druck ausgeführt, so konnten folgende Körper isolirt werden:

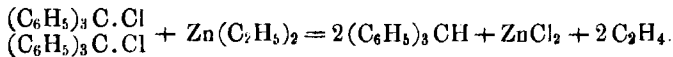
1. Mesodimethylantracendihydrür,
 2. Dibenzyl,
 3. symm. Teträphenyläthan;
- unter vermindertem Druck (50 mm):
4. asymm. Teträphenyläthan (Schmp. 140—141°).

Letzteres ist bereits von Hanriot und Pierre durch Einwirkung von Triphenylmethankalium auf Benzylchlorid dargestellt worden. Ein Bromproduct konnte von ihm bei höherer Temperatur nicht erhalten werden. Der Verlauf aller der Synthesen unter gewöhnlichem Druck ist ein enorm wechselnder, selbst unter gleichen Bedingungen (Temperatur, Druck, Licht etc.).

2. Bei der Destillation eines Gemenges von triphenylessigsaurem Calcium mit Ameisensaurem Calcium unter vermindertem Druck findet Kohlenoxydabspaltung statt, und es resultirt Triphenylmethan.

3. Es ist nicht möglich, durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Triphenylmethanbromid zu einem Homologen des benachbarten Triphenyläthans zu gelangen.

Die Reaction verläuft wie folgt:



Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei der Darstellung des Triphenyläthans. Es erfolgt also eine Abspaltung von Aethylen.

Vorliegende, in Kürze mitgetheilte Arbeit wurde Anfang des Jahres 1902 beendet und war auf Veranlassung des nunmehr verstorbenen Hrn. Prof. J. Wislicenus unternommen worden.

92. F. Kehrman und A. Saager:

Ueber Nitroderivate des Phenoxazins und das Analogon des Lauth'schen Violets in der Oxazin-Reihe.

(Eingegangen am 27. Januar 1903.)

Der Entdecker des Phenoxazins, A. Bernthsen¹⁾, hat bereits beobachtet, dass sich dieser Körper nitriren lässt, und dass durch Reduction des Nitro-Productes eine Leuko-Verbindung entsteht, welche zu einem violetten Farbstoff oxydirt werden kann. Eine eingehendere Untersuchung über den Verlauf dieser Reactionen und die Zusammensetzung der beobachteten Substanzen fehlte jedoch bis jetzt.

¹⁾ Diese Berichte 20, 943 [1887].