

der Formel: $C_{14}H_8O_3N$, SO_3NH_4 . Das Salz enthält $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. Ich hoffe später die noch zweifelhaften Punkte in Betreff obiger stickstoffhaltiger Körper aufklären zu können.

Genf, Universitätslaboratorium.

355. Watson Smith: Durch Einwirkung von Antimontrichlorid oder Wismuthtrichlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe erzeugt, charakterische Farbenreactionen.

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Antimontrichlorid.

Naphtalin. Man verfährt am besten bei diesen Reactionen, wenn man in einen kleinen Porzellantiegel etwa 1.5 g krystallisiertes Antimontrichlorid hineinbringt, dies über einer kleinen Flamme schmilzt und noch etwas weiter erhitzt. Zunächst lässt man eine kleine Spur der Substanz auf den inneren Rand des Tiegels fallen, und lässt dann durch Neigung des letzteren das geschmolzene Chlorid mit dem Körper in Berührung kommen. Derselbe schmilzt und wird von der Flüssigkeit mehr oder weniger aufgelöst, während gleichzeitig eine gewisse Färbung auftritt, die beim Wiederaufrechtstellen des Tiegels sich in gefärbten Streifen zeigt. Wenn man auf oben erwähnte Weise spurenweise verunreinigtes Naphtalin behandelt, so bekommt man eine carmoisinrothe Färbung, die bei weiterem Zusatz von Naphtalin intensiver wird. Chemisch reines Naphtalin giebt keine Färbung. Diese Reaction ist ein ausgezeichnetes Kennzeichen für die Reinheit des Naphtalins. Die schönen, glänzenden, rhombischen Tafeln, die sich beim Abkühlen bilden, sind auch für Naphtalin sehr charakteristisch.

Anthracen, nur spurenweise zur Schmelze hinzugefügt, erzeugt eine gelblichgrüne Färbung. Beim Zusatz eines Ueberschusses von diesem Kohlenwasserstoff wird die Farbe nicht zerstört oder vermindert. Beim Abkühlen bilden sich farblose Nadeln eines Additionsproductes von Anthracen und Antimontrichlorid, die für Anthracen charakteristisch zu sein scheint.

Phenanthren. Dieser Kohlenwasserstoff löst sich in der Schmelze nicht so leicht auf, wie das Anthracen. Er erzeugt eine schwach grünliche Färbung.

Diphenyl. Keine Färbung.

Die drei isomeren Dinaphtyle geben auch keine Färbung.

Stilben. Das geschmolzene Antimontrichlorid darf für diese Reaction nur so heiss sein, dass man den kleinen Tiegel bequem in der Hand halten kann. Die kleinste Spur vom Kohlenwasserstoff verursacht eine tief orange Färbung, die leicht bei stärkerem Erhitzen

verschwindet, selbst wenn schon ein ziemlicher Ueberschuss von Stilben vorhanden ist.

Triphenylmethan giebt keine Färbung; im Ueberschuss eine grünliche.

Chrysen. Herr Professor Gräbe in Genf war so gütig, mir Proben von Chrysen und Pyren zuzusenden. Ich habe beide unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, und jenes aus Benzol-, dieses aus Ligroin-äther im reinen Zustande erhalten.

Das Chrysen erzeugt, selbst in Spuren angewendet, eine goldgelbe Färbung.

Pyren löst sich im Chlorid nicht so leicht auf, wie das Chrysen und giebt eine schwach grüne Färbung. In diesem Falle ist es nöthig, die Schmelze stärker zu erhitzen als beim Chrysen.

Wismuthtrichlorid.

Naphtalin. Stärkere oder schwächere, orangerothe Färbung mit einem Stich ins Carmoisinroth, je nach der Unreinheit. Vollkommen rein, giebt Naphtalin keine Färbung. Beim Abkühlen scheiden sich zuerst gelbe, durchsichtige, lanzettenförmige Nadeln von einem Additionsprodukt des Wismuthtrichlorids mit Naphtalin aus.

Anthracen. Purpurschwarze Färbung. Sehr charakteristisch (siehe Phenanthren).

Phenanthren. Entweder braune oder grünlichbraune Farbe, wird dunkler bei weiterem Zusatz von Kohlenwasserstoff.

Diphenyl. Keine Färbung.

Dinaphtyle. Isodinaphtyl giebt keine oder eine sehr schwach bräunliche Färbung. Mit den zwei anderen Isomeren konnte keine Reaction erhalten werden.

Da das Wismuthtrichlorid, welches ich besass, sich schwierig zu einer hellen, durchsichtigen Flüssigkeit schmelzen lässt, so habe ich für jetzt die weitere Untersuchung dieser Reactionen aufgeschoben. Zur Unterscheidung des Phenanthrens vom Anthracen ist diese Reaction sehr zu empfehlen.

Die folgende kleine Tabelle giebt kurz die Reactionen mit Antimontrichlorid wieder.

Diphenyl = 0	Naphtalin = prächtig carmoisinroth	Anthracen = grünlichgelb, beim Abkühlen scheiden sich farblose Nadeln aus [BiCl ₃ = purpurschwarze Färbung]	Chrysen = goldgelbe Färbung
Triphenylmethan = 0		Phenanthren = schwach grünlich [BiCl ₃ = braun oder grünlichbraun]	Pyren = grüne oder grünliche Färbung schwerer löslich als Chrysen
Stilben = schön orangerothe Färbung, beim stärkeren Erhitzen leicht verschwindend			

Reactionen durch Einwirkung von Antimontrichlorid auf die Alkaloide.

Coniin. Es findet keine Färbung statt.

Nicotin. Es findet keine Färbung statt.

Morphin. Spuren erzeugen keine, grössere Mengen eine schwachgrünliche Färbung.

Apomorphin. Keine Färbung.

Codein. Gerade wie Morphin.

Narcotin. Das geschmolzene Trichlorid muss erhitzt werden, bis es zu rauchen anfängt. Spuren geben dann eine dunkelolivengrünliche Färbung, die fast schwarz erscheint. Auf weiterem Zusatz färbt sich die Flüssigkeit olivengrün.

Thebaïn. Bei einer Temperatur, bei der der Tiegel noch eben in der Hand zu halten ist, sogar bei Spuren, blutrothe Färbung, die beim höheren Erhitzen sogleich wieder verschwindet, auch wenn grössere Mengen vorhanden waren. Erhitzung bis zum beginnenden Sieden des Trichlorids erzeugt eine neue Färbung von Braun mit einem Stiche ins Olivengrüne.

Papaverin. Keine Farbe.

Narceïn. Kleinere Mengen beim Neigen des Tiegels schwefelgelbliche Streifen.

Strychnin. Keine Färbung.

Brucin. Auch bei geringsten Spuren schöne, tiefrothe oder purpurrothe Färbung, die anfangs beinahe schwarz erscheint. Diese Färbung wird selbst in der hochehitzten Flüssigkeit leicht erzeugt.

Chinin. Keine Färbung.

Cinchonin. Keine Färbung.

Veratrin. Ziegelrothe Färbung, die beim höheren Erhitzen verschwindet. Bei Anwendung von grösseren Mengen verschwindet bei höherer Temperatur die Färbung nur theilweise.

Atropin. Keine Färbung.

Aconitin. Eine bronzebraunliche Färbung.

Santonin. Selbst bei ziemlichen Mengen tritt erst bei anfangendem Sieden eine dunkle bläulicholivengrünliche Färbung ein. Diese Reaction ist eine sehr charakteristische.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der eben erwähnten Reactionen.

I bedeutet, dass das Antimontrichlorid etwas über sein Schmelzpunkt erhitzt ist;

II bedeutet, dass das Antimontrichlorid geschmolzen und stark, doch noch nicht ganz bis zum Siedepunkt erhitzt ist;

0 bedeutet, dass das Antimontrichlorid keine Färbung erzeugt hat.

Flüchtige Alkaloide	Opium-Alkaloide	Strychnos- Alkaloide	Cinchona- Alkaloide	
Coniin = 0 Nicotin = 0	Morphin = 0 [Apomorphin = 0] Codein = 0 Thebain I = roth II = 0 Papaverin = 0 Narcotin II = dunkelolivengrün Narcein I = 0 bei Spuren. Schwefelgelb bei grösseren Mengen	Strychnin = 0 Brucin I u. II = schön purpurroth	Chinin = 0 Cinchonin = 0	Veratrin I u. II ziegelroth Atropin = 0 Aconitin = broncebraun Santonin I = 0 II = dunkles bläulicholivengrün.

Brucin, Thebain, Veratrin. Um die Empfindlichkeit der betreffenden Reaction auf Brucin einer genaueren Prüfung zu unterwerfen, wurde Strychnin, Atropin, Cinchonin, Chinin und Aconitin mit einer Spur von Brucin gemischt. Lässt man einen kleinen Theil obigen Gemisches in die Antimontrichloridschmelze hineinfallen, so erscheint sogleich an der Berührungsstelle eine schön rothe Färbung. Natürlich konnte Veratrin nicht in Gegenwart von Brucin, hingegen Brucin leicht in Gegenwart von Veratrin erkannt werden, da bei stärkerem Erhitzen eine Spur von Veratrin nur eine bald verschwindende Färbung bewirkt. Bei Anwendung von nahezu Siedepunkttemperatur ist die Einwirkung auf die rothe Färbung dieser drei Körper eine verschiedene. Unter diesen Umständen spurenweise hineingebracht, giebt

Thebain	Veratrin	Brucin
keine Färbung oder eine, die gleich verschwindet. Zum Siedepunkt erhitzt, tritt eine olivenbräunliche Färbung ein	Färbung, die verschwindet, jedoch langsamer als bei Thebain. Bei grösseren Mengen findet die Entfärbung nicht vollständig statt, und wird die Schmelze nach und nach röthlichbraun	schon bei geringsten Spuren tiefrother Fleck, der nur langsam verschwindet. Bei grösseren Mengen stärkere Färbung, die unter keiner Bedingung verschwindet. Beim Siedepunkt in eine purpurbräunliche Färbung übergehend.

Ich beabsichtige die Untersuchung dieser Farbenreactionen fortzusetzen, und hoffe, bald weitere Resultate liefern zu können.

Zürich, Universitätslaboratorium, 8. Juli.