

Der Umstand, dass die Dampfdichtebestimmungen des Urantetrbromids und -chlorids als Atomgewichtszahl für das Element Uran 240 ergaben, lässt die Annahme Mendelejeff's ausserordentlich an Berechtigung gewinnen; die Bestimmung der specifischen Wärme des metallischen Urans, mit welcher ich mich weiterhin zu beschäftigen gedenke, soll die definitive Entscheidung bringen.

Ich spreche am Schluss dieser Arbeit den Hrn. Hermann Reisenegger und Otto v. d. Pfordten meinen besten Dank für ihre gediegene und eifrige Unterstützung aus.

371. Th. Thomsen: Eine Berichtigung.

(Eingegangen am 15. August.)

In meiner letzten Notiz über das optische Drehungsvermögen haben durch einen Druckfehler 8 Zeilen einen unrichtigen Platz erhalten, wodurch meine Bemerkungen über die Landolt'schen Versuche zum Theil unverständlich geworden sind. Die Zeilen 21 — 28 S. 1655, worin die Lösungen von Campher in Essigsäure, Alkohol und Dimethylanilin besprochen sind, gehören zur folgenden Seite (S. 1656) und sind unmittelbar nach der ersten Tabelle einzufügen. Uebrigens verweise ich auf die „Berichtigungen“ in diesem Hefte.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, 13. August 1881.

372. Ad. Claus: Zur Kenntniss des Dichinolins.

(Eingegangen am 16. August.)

Wie ich in einer früheren Notiz (diese Berichte XIV, 82) mitgetheilt habe, entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Chinolin mit Anilin ohne Entwicklung von Ammoniak eine neue, feste, krystallinische Base, die, wie ich damals gleichfalls schon bemerken konnte, auch beim Erhitzen von salzsaurem Chinolin für sich allein oder mit Chinolin gebildet wird. Ich habe diese Reaktion in Gemeinschaft mit H. du Mesnil eingehender verfolgt und wir haben dabei gefunden, dass die entstehende Base nichts anderes ist, als das von Hrn. Williams (Chem. News 43, 145) durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin erhaltene Dichinolin.

In der That nimmt also das Anilin an der Umsetzung selbst nicht Theil, begünstigt dieselbe aber insofern, als es aus einem Theil des Chinolinsalzes diese Base freimacht. Zur Gewinnung des Dichinolins verfährt man am besten in der Art, dass man salzsaures Chinolin — für sich allein, mit Anilin oder mit Chinolin — etwa

sechs bis acht Stunden lang auf 180—200° erhitzt, dann die beim Erkalten erstarrende Schmelze unter Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser löst, die klare Lösung mit Kali übersättigt und das dabei ausgeschiedene, braune, mehr oder weniger schmierige Harz mit Wasserdämpfen so lange destillirt, bis alle flüchtigen Basen, Chinolin resp. Anilin, vertrieben sind: Es hinterbleibt so eine rothe, zähe, harzige Masse, die beim Erkalten vollkommen fest und bröcklig wird. Zu ihrer Reinigung fällt man ihre Lösung in einer verdünnten Säure mit Alkali fraktionirt aus und erhält so, wenn die zuerst ausfallenden schmierigen Produkte entfernt sind, einen reinen, hellgelben Niederschlag, welcher krystallinische Struktur zeigt; dieser wird, um alle anhängende anorganische Substanz zu entfernen, mit Aether aufgenommen und die nach dem Verdunsten des Aethers in unkrystallinischer Form zurückbleibende Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen, hellgelben Nadeln zeigen den constanten Schmelzpunkt von 114° C. (uncorr.), in vollständiger Uebereinstimmung mit der von uns nach Williams' Methode dargestellten Base, für welche bislang eine Schmelzpunktbestimmung nicht vorlag.

Da, wie uns andere Versuche gelehrt haben, das Dichinolin gegen Salpetersäure sehr beständig ist, so kann man das Rohprodukt auch dadurch reinigen, dass man dasselbe mit einem Ueberschuss von verdünnter Salpetersäure zur Trockne dampft, den Rückstand mit Wasser behandelt und die nur schwach roth gefärbte wässrige Lösung, nach dem Abfiltriren eines ungelöst bleibenden, braunschwarzen Harzes, mit Ammoniak fällt; es bedarf nur des einmaligen Umkrystallisirens des so erhaltenen Niederschlages aus verdünntem Alkohol, um die Substanz in lichtgelben Nadeln, constant bei 114° C. (uncorr.) schmelzend, zu erhalten. Das Dichinolin ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. dagegen löst es sich leicht auf, doch scheidet es sich aus diesen Lösungsmitteln beim Eindunsten derselben nicht krystallinisch ab, sondern bleibt harzförmig zurück und nur aus verdünntem Alkohol, oder noch besser durch vorsichtiges Zusetzen von Wasser zu der heissen Lösung in absolutem Alkohol kann es in der oben beschriebenen Form von Krystallnadeln erhalten werden; in verdünnten Säuren löst es sich leicht und stets mit intensiv rother Farbe auf.

Die Analyse der bis zum constanten Gewicht getrockneten Krystalle der reinen Base liessen finden:

	I.	II.
C	83.23	83.55 pCt.
H	6.2	5.7 - ,

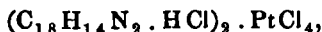
während die Formel $C_{18}H_{14}N_2$ verlangt:

C	83.72 pCt.
H	5.42 -

Aus den roth gefärbten Lösungen der Base in Säuren konnten wir auf keine Weise ein krystallisirtes Salz erhalten; ja selbst beim Versetzen einer ätherischen Auflösung der Base mit einer ätherischen Lösung von Oxalsäure schied sich das Salz nicht in krystallisirtem Zustande, sondern in Form eines rothen Harzes ab. Wir haben uns daher auf die Darstellung und Untersuchung des Platindoppelsalzes vor der Hand beschränkt; dieses erhält man am besten rein, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und mit Platinchlorid fraktionirt fällt. Nach Entfernung der ersten, braunroth gefärbten Fällungen entsteht aus dem Filtrat ein schön gelbrother, unter dem Mikroskop durchaus krystallinisch erscheinender Niederschlag. Derselbe ist wasserfrei, scheint durch Kochen mit Wasser Zersetzung zu erleiden und ist nicht unzersetzt schmelzbar, sondern beginnt bei etwa 220° C. unter Aufblähen zu verkohlen. Die Analysen desselben ergaben folgende Zahlen:

C	46.30 pCt.
H	3.53 -
Pt	21.45—21.5 -

Diese Zahlen führen zu der erwarteten Formel des Platindoppelsalzes des Dichinolins:



welche verlangt:

C	46.51 pCt.
H	3.23 -
Pt	21.22 -

Von den merkwürdigen Platindoppelsalzen mit den wunderbaren Zusammensetzungen, wie sie in der Arbeit des Herrn Williams beschrieben und in dem Berichte des Chem. Cent.-Bl. (1881, 314) — wie es scheint, als besonders interessant — hervorgehoben sind, konnten wir beim Arbeiten mit der reinen Base, natürlich so lange die Fällung des Salzes in der Kälte geschah, keins beobachten, doch dürfte die Erklärung für die Resultate des Herrn Williams zum Theil wohl auch darin zu suchen sein, dass, wie er selbst constatirt, wenigstens die eine der von ihm untersuchten Basen über 3 pCt. Asche (aus kohlen saurem Kalk und Eisen bestehend) enthalten hat. Mit der Ausführung einer einzigen Verbrennung eines der Platindoppelsalze würde wohl eine andere Auffassung der Verbindungen gewonnen worden sein.

Unsere Versuche, die Molekulargrösse des Dichinolins durch Herstellung von Nitroderivaten zu constatiren, haben vor der Hand noch kein definitives Resultat ergeben, da die Einwirkung selbst concentrirter Salpetersäure nur sehr schwierig erfolgt. Ebenso sind unsere Versuche über die Oxydation des Dichinolins noch nicht zum Ab-

schluss gelangt. Die Ausbeuten an der dabei entstehenden, festen Säure sind im Ganzen sehr gering und die Reinigung derselben mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. — Das Bleisalz der bei der Oxydation sich bildenden Säure, welches durch fraktionirte Fällung ganz rein in Form eines farblosen Niederschlages erhalten wurde, ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Zusammensetzung des pyridindicarbonsauren Bleies entsprechen:

	Gefunden	Berechnet
C	22.20	22.58 pCt.
H	1.13	0.8 -
Pb	55.5—55.9	55.6 -

Ebenso gut stimmt eine Bestimmung des Silbersalzes auf die Formel: $C_5H_3N(CO_2Ag)_2$. Gefunden 56.79 pCt., berechnet 56.69 pCt. Silber. Dennoch müssen wir die Säure ihren Eigenschaften nach für nicht identisch mit der Pyridindicarbonsäure halten, vielmehr für ein Polymeres derselben, Dipyridintetracarbonsäure, ansprechen. In heissem Wasser ist die Säure leicht löslich und krystallisirt daraus in nadel-förmigen Kryställchen, welche bei 96° (uncorr.) schmelzen — doch möchten wir diese Zahl noch mit Vorbehalt geben; in Aether ist sie wohl schwerlöslich, doch durchaus nicht unlöslich und hinterbleibt beim Eindunsten dieser Lösung in Form eines gelben Harzes, welches beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser wieder die bei 96° schmelzenden Nadelchen giebt. — Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Freiburg i. Br., den 13. August 1881.

373. Emil Fischer und Otto Fischer: Darstellung des Triphenylmethans.

(Eingegangen am 16. August.)

Vor Kurzem beschrieb Hr. H. Schwarz (diese Berichte XIV, 1516) ein angeblich neues Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethan aus Chloroform und Benzol mit Hilfe von Aluminiumchlorid, hat dabei jedoch übersehen, dass dasselbe längst bekannt ist.

Die Methode wurde vor 4 Jahren von den HH. Friedel und Crafts¹⁾ als ein treffendes Beispiel für die allgemeine Anwendbarkeit Ihrer schönen Synthesen angegeben.

Wir haben dieselbe bald nachher zur Darstellung grösserer Mengen des Kohlenwasserstoffs benutzt und unsere Erfahrungen aus-

¹⁾ Compt. rend. 1877, 1450. Jahresbericht 1877, 321.