

Ich glaube dies ist wohl die beste Art, Trinitronaphtalin β zu erzeugen und hat man nicht nöthig, Umkrystallisierungen u. s. w. wie bei der gewöhnlichen Bildung aus Naphtalin und Salpetersäure vorzunehmen.

Unter diesen Umständen bildet sich also, wie man sieht, aus dem Dinitronaphtalin β nur ein Trinitronaphtalin.

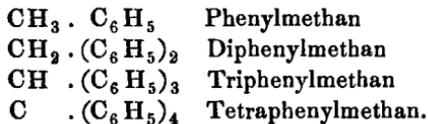
Ich schliesse damit für heute ab, indem ich diesen Stoff noch nicht für vollständig erschöpft betrachte. und bin überzeugt, dass, wenn einmal von der praktischen Seite völlig bekannt, diese Notizen wohl einige Anhaltspunkte zum theoretischen Studium der Isomeren geben können.

Chemisches Laboratorium der pol. Schule, den 26. October 1872.

241. Aug. Kekulé und A. Franchimont: Ueber das Triphenylmethan.

(Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 10. Novbr., verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe werden dermalen allgemein und fast ausschliesslich als Derivate des Benzols angesehen; also als Benzol in welchem Wasserstoffatome durch einwerthige Alkoholradikale ersetzt sind. Die grossen Vortheile dieser Anschauung sind allgemein bekannt und brauchen daher nicht mehr erörtert zu werden. Es dürfte jetzt eher an der Zeit sein vor allzugrosser Einseitigkeit zu warnen und daran zu erinnern, dass alle aromatischen Substanzen auch noch in anderer Weise aufgefasst werden können, so nämlich, dass man sie auf Substanzen aus der Klasse der Fettkörper bezieht, indem man in diesen eine gewisse Anzahl von Wasserstoffatomen sich durch Reste des Benzols ersetzt denkt. Für die Alkohole, die Aldehyde und die Säuren der aromatischen Gruppe ist diese Auffassung schon seit lange geläufig; auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe ist sie bisher nur in vereinzelten Fällen und niemals mit systematischer Durchführung angewandt worden. Eine systematische Anwendung dieses Principis führt, wenn man zunächst von dem einfachsten Kohlenwasserstoff aus der Klasse der Fettkörper, dem Methan ausgeht, zu folgender Reihe:



Der erste Kohlenwasserstoff dieser Reihe ist nichts Anderes als das Toluol, welches jetzt gewöhnlich als Methylbenzol aufgefasst wird.

Der zweite Körper der Reihe ist der von Jena schon beobachtete und von Zincke genauer untersuchte Kohlenwasserstoff, welchen der letztere auch als Benzylbenzol bezeichnet hat. Ueber den dritten Kohlenwasserstoff der Reihe, des Triphenylmethan soll jetzt berichtet werden.

Als Material zur Darstellung dieses Körpers wurde einerseits das von Otto entdeckte Quecksilberdiphenyl verwendet, mit Hilfe dessen schon Otto, wengleich vergeblich, die Darstellung des Diphenyläthylens versucht hatte; andererseits das aus dem Bittermandelöl sich herleitende Benzylchlorid: $C_6H_5 \cdot CHCl_2$. Da das Quecksilberdiphenyl erfahrungsmässig nur einen seiner beiden Benzolreste eliminiert, um ihn beispielsweise gegen Chlor auszutauschen und so Quecksilberphenylchlorid zu erzeugen, wurden auf ein Mol. Benzylchlorid zwei Mol. Quecksilberdiphenyl in Anwendung gebracht. Die Substanzen wurden in zugeschmolzenen Röhren auf $150-155^\circ$ erhitzt und der gebildete Kohlenwasserstoff dann mit Aether ausgezogen. Die gleichzeitig in geringer Menge gelösten Quecksilberphenylverbindungen wurden durch Erwärmen mit Salzsäure und mit Natronlauge zerstört und der Kohlenwasserstoff schliesslich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Alkohol oder besser aus heissem Benzol gereinigt.

Das Triphenylmethan ist ein fester, schön krystallisirender Körper. Er schmilzt bei $92^\circ,5$ und scheint bei etwa 355° zu sieden. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, in siedendem Alkohol, heissem Benzol, etc. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich sowohl beim Erkalten als beim Verdunsten in wohlausgebildeten, stark glänzenden und luftbeständigen Krystallen aus. Eine Lösung in heissem, reinem Benzol setzt beim Erkalten grosse wasserhelle Krystalle von völlig verschiedener Form ab, die beim Liegen an der Luft weiss und undurchsichtig werden und sich dann leicht zu Pulver zerreiben lassen. Ein solches Verwittern eines aus Benzol krystallisirten Kohlenwasserstoffs ist bis jetzt wohl nicht beobachtet worden und schien Anfangs schwer zu deuten. Der Versuch lehrte bald, dass diese Krystalle eine Verbindung von Triphenylmethan und Benzol sind, und dass sie auf 1 Mol. Triphenylmethan genau 1 Mol. Benzol enthalten. Die Verbindung schmilzt bei 76° , verliert dabei allmählig das Benzol und schmilzt schliesslich wie das aus Alkohol krystallisirte Triphenylmethan bei $92^\circ,5$. Werden die Krystalle der Luft ausgesetzt, so lassen sie unter allen Erscheinungen des Verwitterns Benzol entweichen; die nach einigen Stunden gebildeten Verwitterungs-Pseudomorphosen lassen sich leicht zu Pulver zerreiben; sie sind reines Triphenylmethan von dem Schmelzpunkt $92^\circ,5$. Aus Toluol krystallisirt auffallender Weise nur Triphenylmethan aus; eine Verbindung beider Kohlenwasserstoffe konnte nicht erhalten werden.

Zahlreiche Analysen des Triphenylmethans stimmen genau mit der Formel: $C_{19}H_{16} = CH(C_6H_5)_3$ überein.

Von gewöhnlicher Schwefelsäure wird das Triphenylmethan selbst beim Erhitzen nur äusserst langsam angegriffen. Rauchende Schwefelsäure erzeugt schon in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen eine Sulfosäure, welcher nach einer Analyse des Barytsalzes die Formel: $CH(C_6H_4 \cdot SO_3H)_3$ zukommt. Das in Wasser lösliche, aber durch Alkohol fällbare Barytsalz bildet feine weisse Nadeln. Andere Salze konnten nicht krystallisirt erhalten werden, aber die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff dargestellte Säure erstarrte nach dem Eindampfen bei längerem Stehen zu einer krystallinischen Masse. Die Nitroderivate des Triphenylmethan's scheinen wenig erquickliche Eigenschaften zu besitzen und sind bis jetzt nicht näher untersucht worden. In Betreff anderer Substitutionsprodukte haben wir uns vorläufig mit der Beobachtung begnügt, dass Brom substituierend einwirkt.

242. Aug. Kekulé und A. Franchimont: Ueber das Benzophenonchlorid und die Bildung von Anthrachinon bei der Darstellung von Benzophenon.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn).

(Eingegangen am 10. Nov.; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Das in der vorhergehenden Notiz erwähnte Tetraphenylmethan sollte, nach den in Betreff des Triphenylmethans gemachten Erfahrungen, durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf das Chlorid des Benzophenons dargestellt werden können. Dies veranlasste uns, die Reindarstellung des Benzophenonchlorids zu versuchen, obgleich dieser Körper, nach Behr's Angaben*), sich bei der Destillation zersetzt und deshalb nicht in reinem Zustand erhalten werden kann. Wir fanden bald, dass das Benzophenonchlorid mit ausnehmender Leichtigkeit in völlig reinem Zustand erhalten werden kann, und dass es fast ohne Zersetzung und bei auffallend constantem Siedepunkt überdestillirt, wenn man die Destillation bei stark vermindertem Luftdruck und in einem schwachen Luftstrom vornimmt. Wird Benzophenon mit Phosphorsuperchlorid 1 bis 2 Stunden am Rückflusskühler auf 140^0 bis 160^0 erhitzt und das Produkt in einem Apparat der Destillation unterworfen, in welchem mittelst einer Bunsen'schen Wasserluftpumpe ein luftverdünnter Raum erhalten wird, während gleichzeitig eine durch den Tubulus des Siedegefässes eingeführte und mit einer feinen Spitze in die siedende Flüssigkeit eingeführte Röhre

*) Diese Berichte 1870. 752.