

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

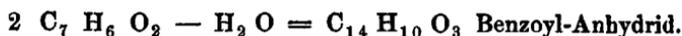
*) Diese Berichte 1870. 752.

einen schwachen Luftstrom vermittelt, so geht anfangs nur Phosphor-oxychlorid über; später destillirt fast reines Benzophenonchlorid und es bleibt nur ein sehr geringer verkohlender Rückstand. Durch einmalige Rectification in demselben Apparat wird das Benzophenonchlorid völlig rein erhalten. Bei einem Druck von 671^{mm} war der Siedepunkt sehr constant 220°.

Das Benzophenonchlorid ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit; sp. Gew. 1,235 bei 18,5°. Es siedet bei gewöhnlichem Luftdruck unter geringer Zersetzung bei 298°—300°, oder, wenn sich der ganze Quecksilberfaden im Dampf befindet, bei 305°. Es ist fast geruchlos und nimmt erst durch Anziehen von Feuchtigkeit den Geruch von Benzophenon und Salzsäure an. Von Wasser wird es in der Kälte nur sehr langsam, in der Hitze rasch zersetzt; dabei wird Benzophenon regenerirt. Wir haben u. a. die Einwirkung von Natrium-aethylat, von essigsäurem Silber und von benzoessäurem Silber auf Benzophenonchlorid versucht, sind aber bis jetzt zu keinen bestimmten Resultaten gekommen. Die Untersuchung der bei Einwirkung von Quecksilberdiphenyl entstehenden Produkte ist noch nicht beendigt.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir noch erwähnen, dass wir bei der Darstellung des Benzophenons das Auftreten einer geringen Menge von Anthrachinon beobachtet haben. Dabei müssen wir zunächst bemerken, dass das Benzophenon durch Destillation von benzoessäurem Kalk ohne Zusatz von Aetzkalk dargestellt worden war. Als das durch Destillation schon einigermassen gereinigte Benzophenon aus Aether umkrystallisirt wurde, zeigten sich auf den voluminösen Benzophenonkrystallen feine, gelbe, in Aether verhältnissmässig schwer lösliche Nadeln. Die höher siedenden Antheile des Benzophenons lieferten grössere Mengen dieser Substanz und auch aus dem bei etwa 340° überdestillirten nicht mehr erstarrenden Antheil setzten sich nach Zusatz von Aether dieselben Nadeln ab. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Benzol zeigten die Krystalle genau die Zusammensetzung und auch alle Eigenschaften des Anthrachinons. Sie schmolzen bei 275°, sublimirten schon unter dem Schmelzpunkt, gaben beim Erwärmen mit Zinkstaub und Kalilauge die charakteristische violettrothe Lösung, lieferten beim Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen, etc.

Diese Bildung des Anthrachinons scheint uns nicht ohne Interesse. Sie kann nicht wohl einer Verunreinigung der Benzoessäure zugeschrieben werden; dazu war die Menge des gebildeten Anthrachinons zu beträchtlich. Man muss vielmehr annehmen, das Anthrachinon entstehe durch eine eigentümliche Condensation der Benzoessäure. Diese Annahme dürfte sogar einigermassen wahrscheinlich erscheinen, wenn man bedenkt, dass das Anthrachinon die Zusammensetzung eines zweiten Anhydrids der Benzoessäure besitzt. Man hat nämlich:



In welcher Weise diese Condensation gedacht werden kann, wollen wir für den Augenblick nicht eingehender erörtern; wir bemerken nur, dass unter den verschiedenen Vorstellungen, die man sich bilden kann, eine ist, welche zu der jetzt gebräuchlichen Anthrachinonformel führt, dabei aber den beiden Sauerstoffatomen ihren Platz an den mittleren Kohlenstoffatomen des Anthracens anweist.

Ein andres Nebenprodukt bei der Darstellung des Benzophenons trat in so geringer Menge auf, dass es bis jetzt nicht näher untersucht werden konnte. Aus den am höchsten siedenden Produkten von der Rectification des rohen Benzophenons schieden sich nämlich bei Zusatz von Aether feine Krystalle aus, die sich schwer in Aether, noch schwerer in Alkohol, dagegen leicht in Benzol lösten und durch Umkrystallisiren in Form glänzender Prismen erhalten wurden. Der Schmelzpunkt wurde bei 145° gefunden. Eine, freilich nur mit sehr wenig Substanz ausgeführte Verbrennung führte zu Zahlen, welche am besten mit der Formel: $\text{ C}_{14} \text{ H}_{10}$ übereinstimmen.

243. Karl Heumann: Ueber chlorirte Azoderivate des Benzols.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXVIII; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus; eingegangen am 9. November.)

Bis jetzt sind zwei isomere Modifikationen des Monochlornitrobenzols bekannt, welche nach Jungfleisch's Untersuchungen leicht durch Nitriren von Monochlorbenzol mittelst rauchender Salpetersäure zu erhalten sind. Es war nun interessant zu wissen, in wie weit sich die Verschiedenheit dieser Körper, welche ausser durch die Schmelzpunkte noch besonders durch die daraus bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure entstehenden Chloraniline dokumentirt wird, auch auf andere Derivate erstreckt.

Bekanntlich ist das Chlor im Monochlorbenzol so fest an den Kohlenstoffkern gebunden, dass es durch Kalihydrat nicht herausgenommen wird, während die Nitrogruppe des Nitrobenzols leicht durch alkoholische Kalilösung theilweise oder ganz reducirt werden kann und so die Bildung der complicirteren Azoderivate des Benzols veranlasst. Monochlornitrobenzol wird daher durch Behandlung mit alkoholischem Kali Azoderivate liefern müssen, in welchen 2 Atome H durch 2 Atome Cl ersetzt sind, weil sich bei ihrer Bildung immer zwei Benzolkerne zu einem Molekül vereinigen. In der Natur der Sache liegt es also, dass bei allen Chlorsubstitutionen des Azobenzols, Azoxybenzols etc. zwei Atome Chlor die geringste Menge ist, die sich in einem Molekül des Körpers findet.