

Früher hatte ich auch versucht, den Aether der Fluorborsäure darzustellen. Die Destillation von $\text{NaBO}_2 + 3 \text{NaF}$ mit $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{KSO}_4$ lieferte aber eine Flüssigkeit, die aus reinem Alkohol bestand, nur mit etwas Borsäure in Lösung.

Aus diesem Allem folgt, dass weder die Fluorborsäure, noch ihre Salze existiren.

Stuttgart. I. chem. Laboratorium des Polytechnikums.

325. C. Engler und H. E. Berthold: Darstellung und Eigenschaften des Triphenylbenzols.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Engler.)

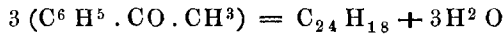
In einer früheren Mittheilung¹⁾ erwähnte der eine von uns eines Kohlenwasserstoffs, der als Nebenprodukt der Einwirkung von Ammoniak auf Acetophenon bei Gegenwart von wasserfreier Phosphorsäure erhalten worden war und der auf Grund seiner Bildungsweise schon dort für Triphenylbenzol gehalten wurde. Eine Reihe von Versuchen, die wir in der Folge anstellten, um diesen Kohlenwasserstoff durch directe Einwirkung wasserabspaltender Mittel aus dem Acetophenon in grösseren Mengen darzustellen, ergab nicht das gewünschte Resultat; immer wurden theils syrupöse, theils harzige Mischprodukte erhalten, aus welchen sich nur schwer geringe Mengen des gesuchten Kohlenwasserstoffs isoliren liessen. Erst nachdem wir die Salzsäure als wasserabspaltendes Mittel zur Anwendung brachten, erhielten wir das gewünschte Resultat.

Leitet man vollkommen trockne Salzsäure in Acetophenon, so wird eine bedeutende Menge derselben unter Erwärmung und Bräunung der Flüssigkeit absorbirt, und lässt man darauf das mit Salzsäure gesättigte Acetophenon mehrere Tage bei lauwarmer Temperatur stehen, so findet eine bedeutende Ausscheidung einstweilen noch gelb gefärbter Krystallnadeln statt. Trennt man letztere von der Mutterlauge und leitet in diese von Neuem Salzsäure, so bildet sich nach einigen Tagen abermals eine krystallisirte Ausscheidung, und in derselben Weise kann eine dritte, vierte etc. Ausscheidung erhalten werden, bis schliesslich circa 60 pCt. des angewandten Acetophenons sich in das feste Condensationsprodukt verwandelt haben. Aus der schliesslich restirenden Mutterlauge kann mittelst verdünnten Alkohol noch eine weitere Quantität der festen Masse ausgefällt werden.

Die vereinigten, rohen Krystallmassen liefern schon nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether, vollkommen farblose, wohlausge-

¹⁾ Diese Berichte VI, 638.

bildete Krystalle des neuen Kohlenwasserstoffs. Die neuerdings ausgeführten Analysen des letzteren gaben wie früher Werthe, die wie die früher erhaltenen genau auf die Formel $C^8 H^8$ stimmen, woraus mit Sicherheit wenigstens soviel folgt, dass der Kohlenwasserstoff sich durch Wasserabspaltung aus dem Acetophenon gebildet haben muss. Zu der Annahme, dass wir es mit einem dreifach polymerisirten Acetylnbenzol zu thun haben, wurden wir durch die weiter unten zu beschreibende Bromverbindung, welcher die Zusammensetzung $C_{24} H_{17}$ zukommt, geführt. Einen weiteren Beweis hierfür suchten wir in der Bestimmung der Dampfdichte, zu deren Ausführung Hr. Professor Liebermann uns sein Laboratorium und seine Apparate in bereitwilligster Weise zur Verfügung zu stellen die grosse Güte hatte. Es ergab sich jedoch, dass die Verbindung einen zu hohen Siedepunkt besitzt um im Schwefeldampf auf das spec. Gewicht ihres Dampfes untersucht werden zu können. Wir müssen uns deshalb einstweilen damit begnügen, auf Grund der Zusammensetzung der Bromverbindung die Molekularformel $C_{24} H_{18}$ aufrecht zu erhalten. Danach hat sich der Kohlenwasserstoff durch Abspaltung von 3 Mol. Wasser aus 3 Mol. Acetophenon gebildet:



Zu der Annahme, dass wir es mit Triphenylbenzol zu thun haben, sind wir gekommen in Rücksicht auf die Analogie der Entstehungsweise dieses Kohlenwasserstoffs mit derjenigen des Mesitylens aus Aceton. Es sollen jedoch noch weitere Versuche ausgeführt werden, um die angegedeutete Constitution des neuen Kohlenwasserstoffs in stringenterer Weise zu begründen.

Das Triphenylbenzol ist schwer löslich in wässrigem Weingeist, leichter in absolutem Alkohol, Aether und in Schwefelkohlenstoff, am leichtesten in Benzol. In sehr schönen, durchsichtigen Krystallen erhält man dasselbe, wenn man eine vollkommen klare ätherische Lösung langsam an der Luft verdunsten lässt. Krystallsystem rhombisch; meist tafelförmige Krystalle nach dem brachydiagonalen Flächenpaar, eine, oft zwei Säulen (∞P und $\infty \bar{P}_2$), nach oben gewöhnlich begrenzt durch ein Brachydoma, zwischen dessen Flächen bisweilen die gerade Endfläche als schmale Leiste sichtbar wird. Ausserdem an einigen Krystallen Pyramidenflächen. Die Messungen, welche wir der Güte des Hrn. Professor von Fritsch dahier verdanken, stützen sich auf den Grundwerth $\infty \check{P} \infty : \infty P = 127^\circ 40\frac{1}{2}'$ und $\infty \check{P} \infty : \check{P} \infty = 119^\circ 43'$. Axenverhältniss von Hauptaxe : Makroaxe : Brachyaxe = 0.44075 : 1 : 0.77219, also nahezu = $2^2 : 3^3 : 2 \times 3$.

Der Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs liegt zwischen 169 und 170° , während früher $167 - 168^\circ$ gefunden worden war. Zum Sieden kommt die geschmolzene Masse erst über der Temperatur des Schwefel-

dampfes, wie sich bei dem Versuch der Dampfdichtebestimmung herausstellte; doch haben wir soviel constatirt, dass sie sich unzersetzt verflüchtigt.

Monobrom-Triphenylbenzol $C_{24}H_{17}Br$ erhält man leicht durch mehrtägiges Stehen einer Lösung von Triphenylbenzol und Brom in Schwefelkohlenstoff. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt die Bromverbindung als eine harzige, gelb gefärbte Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Form von farblosen nadelförmigen Kryställchen erhalten werden kann. Schmelzpunkt 104° .

Die Nitroderivate des Triphenylbenzols, durch Lösen des letzteren in rauchender Salpetersäure, Ausfällen mittelst Wassers, Umkrystallisiren aus Anilin und Sublimation erhalten, sind noch nicht hinreichend genau studirt, um über ihre Zusammensetzung Bestimmtes angeben zu können. Wohl haben wir bei einer Darstellung ein gelbes Sublimat in Form krystallinischer Blättchen erhalten, welche der Zusammensetzung $C_{24}H_{15}(NO^2)^3$ entsprachen; andere Darstellungen ergaben jedoch abweichende Resultate. Weitere Versuche sollen über diese Verbindungen genaueren Aufschluss verschaffen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass im hiesigen Laboratorium Untersuchungen im Gang sind, um das Verhalten auch anderer Ketone gegenüber der Salzsäure als wasserabspaltenden Mittels zu prüfen. Soviel scheint uns schon jetzt festzustehen, dass bei denjenigen Ketonen, bei welchen die eine Seite nicht wie im Acetophenon aus dem verhältnissmässig beständigen Phenyl besteht, wo der CO-Kern also zu beiden Seiten an fette Kohlenwasserstoffreste gebunden ist, die Condensation nicht in so einfacher Weise wie beim Phenyl-Methylketon verläuft, voraussichtlich desshalb, weil dort beide Seiten des Ketons bei der Wasserbildung in Mitleidenschaft gezogen werden. Aus dem Phenyl-Propyl-Keton haben wir dagegen schon eine feste Verbindung, wenn auch nur in geringer Menge, erhalten, über die wir später noch zu berichten hoffen. Das Chloracetyl zeigt ebenfalls Condensation, doch konnte das erwartete Trichlorbenzol unter den offenbar sehr complicirt zusammengesetzten Produkten bis jetzt noch nicht aufgefunden werden.

Universitätslaboratorium Halle a./S.

326. C. Engler und H. Bethge: Ueber verschiedene Derivate des Acetophenonalkohols und einiger anderen Keton-Alkohole.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Engler.)

Bis vor Kurzem hat man dem Bromäthylbenzol, welches durch direkte Einwirkung von Brom auf Aethylbenzol in der Hitze gebildet wird, die Formel $C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot CH^2 Br$ gegeben, eine Annahme, die