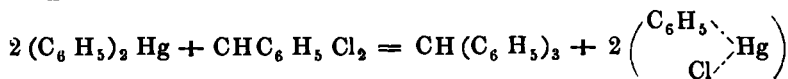


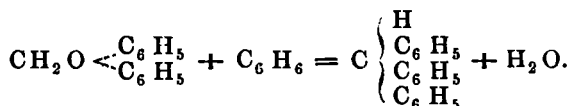
285. H. Schwarz: Eine neue bequeme Methode zur Darstellung des Triphenylmethans, seine Derivate und das dabei auftretende Nebenprodukt: Tetraphenyläthylen, Tetratolyläthylen u. s. w.

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Triphenylmethan, welches als Grundkohlenwasserstoff des Pararosanilins unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt, konnte bisher nur auf ziemlich umständlichem Wege und nur aus Rohmaterialien dargestellt werden, welche selbst durch ihre complicirte und kostspielige Gewinnung wenig zugänglich erscheinen. Dies gilt sowohl von dem durch Kekulé und Franchimont¹⁾ angegebenen Verfahren mittelst Quecksilberdiphenyl und Benzylchlorid nach der Formel:

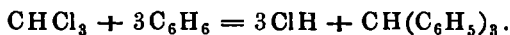


als von dem Darstellungswege, welchen zuerst Schrank, dann Haemilian²⁾ einschlugen, indem sie Benzhydrol, Benzol und Phosphorsäureanhydrid am Rückflusskühler, resp. bei 130—140° C. in zugeschmolzenen Röhren auf einander einwirken liessen, nach der Formel:



Ich glaube daher, dass eine Darstellungsmethode des Triphenylmethans aus zwei leicht billig und rein im Handel zu beschaffenden Rohstoffen, nämlich Benzol und Chloroform, einiges Interesse erregen dürfte.

Das Chloroform ist Methan, in welchem 3 Wasserstoff- durch 3 Chloratome substituirt sind. Wir brauchen diese 3 Chloratome nur durch 3 Phenylgruppen zu ersetzen, um zum Triphenylmethan zu gelangen. Dies liess sich vielleicht mittelst Benzol und Aluminiumchlorid nach der so ungemein erfolgreichen Methode von Friedel und Crafts erreichen:



Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung auf das Vollständigste. Mischt man 1 Molekül Chloroform mit 3 Molekülen Benzol und setzt dann allmählig wasserfreies Chloraluminium in kleinen Mengen zu, so löst sich dieses nach kurzer Zeit in dem Gemische zu einer bräunlichen Flüssigkeit auf, die Mischung erwärmt sich etwas, und es tritt eine sehr energische Entwicklung von Salzsäuregas ein. Allmählich

¹⁾ Diese Berichte V, 907.

²⁾ Diese Berichte VII, 1204.

lässt das Aufschäumen nach, um auf weiteren Zusatz von Aluminiumchlorid von Neuem zu beginnen. Dabei verschwindet auch die obere dünnflüssige Schicht von unverändertem Benzol-Chloroform allmählich vollständig; die Masse erscheint bräunlich und dünn syrupartig. Schliesslich erlahmt auch bei erneutem Chloraluminiumzusatz die Salzsäureentwicklung, selbst wenn man die Masse auf dem Wasserbade erwärmt. Es ist nicht rätlich den Chloraluminiumzusatz, sowie die Erwärmung übermässig zu steigern, indem dadurch die Bildung unerquicklicher harziger Nebenprodukte überhand nimmt. Ein Gemenge von 100g Benzol, 70g Chloroform und 15—20g Aluminiumchlorid, das etwa in 3—4 Portionen zugesetzt wird, anfangs etwas gekühlt, später gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, gab mir die relativ günstigsten Resultate. Ich liess die Reaktion in einem geräumigen Kolben vor sich gehen, der mit einem doppelt durchbohrten Kautschuckpfropfen verschlossen war. In die eine Durchbohrung war ein Trichterrohr (s. u.), in die andere ein Knierohr eingesetzt, das mittelst Kautschuk-schlauches mit einer etwas Wasser enthaltenden Woulf'schen Flasche in Verbindung stand, welche anderseits mit einer Wasserluftpumpe (nach Körtling) verbunden war. Die Zuleitungsröhre braucht nicht in das Wasser einzutauchen; die Salzsäure wird trotzdem genügend absorbiert, um die Metalltheile der Wasserluftpumpe nicht zu beschädigen. So vermeidet man das Austreten der sonst sehr lästigen Salzsäure. Beim allmählichen Zusatz von Wasser durch das Trichterrohr wird schliesslich die Verbindung der Kohlenwasserstoffe mit dem Chloraluminium zersetzt; es tritt von Neuem eine Masse Salzsäure unter starker Erhitzung und Aufschäumen aus. Ein langsamer Wasserzusatz und zeitweiliges Abkühlen ist dadurch geboten. Die Trennung des schweren Oels von der wässrigen Lösung geht unvollkommen vor sich; man beschleunigt sie sehr durch Zusatz der $1\frac{1}{2}$ —2fachen Menge Aether, wo dann die leichte Lösung zur Oberfläche steigt und durch einen Scheidetrichter fast rein gewonnen wird. Die ätherische Lösung wird durch Chlorcalcium, auch durch Kalikalk vollkommen getrocknet und entsäuert. Die Ausscheidung von Krystallen daraus durch Verdunstenlassen des Aethers ist unvollkommen, und durch das beigemengte Nebenprodukt, ein zähes Harz, verhindert. Man destillirt daher zuerst den Aether im Wasserbade ab und überträgt dann das braune Oel in eine tubulirte Glasretorte, in der man anfangs über dem Drahtnetz, zuletzt mit freier Flamme die Destillation beendet. Ein im Dampf befindliches Thermometer erlaubt den Gang derselben zu controliren. Anfangs geht wenig Benzol über, dann steigt das Thermometer rasch bis ca. 280° C. Von da ab, bis etwa 340° C. geht mehr oder weniger reines Triphenylmethan über, dessen Gegenwart man erkennt, indem man einen auf einem Uhrglas aufgefangenen Tropfen des Destillats mit einem Tropfen Benzol zusammenrührt, wo

er durch Bildung der krystallisirten Benzolverbindung sofort erstarrt. Sobald diese Reaction schwächer wird, was bei ca. 340° C. eintritt, wechselt man die Vorlage, nimmt auch das Thermometer heraus, verschliesst den Retortentubulus durch den passenden Glasstopfen und destillirt dann weiter mit freier Flamme. Das übergehende Oel wird dunkelgelb, zuletzt fast braunroth und sehr zähflüssig. Man kann den geringen Rest aus der Retorte ausgiessen, der fast momentan zu einem glänzenden, spröden, dunkelbraunen Pech erstarrt, das dem Steinkohlenpech sehr ähnlich erscheint und gleich diesem bei fortgesetzter Destillation aufgeblähten, schwarzen, glänzenden Koks hinterlässt. Dieses Pech ist ein Condensationsprodukt des Benzols. Vielleicht entsteht der harzige Bestandtheil des Gasheeres auch durch einen solchen Condensationsvorgang.

Diese schwer siedenden Produkte verschiedener Darstellungen, sowie das vom Triphenylmethan getrennte Oel wurden gesammelt und einer wiederholten Rektification unterworfen, wobei wieder ein kleiner Antheil Triphenylmethan, dann ein Oel gewonnen wurde, das beim Stehenlassen, besser noch beim Verdünnen mit Ligroin eine neue Verbindung in gelblichen Blättchen absetzte (s. u. Tetraphenyläthylen), dann folgte wieder ein beim Erkalten mehr oder weniger erstarrendes Harz (s. u.), und es blieb in der Retorte wieder etwas schwarzes verkokendes Pech zurück. Leider sind die Siedetemperaturen hier schon so hoch, dass an eine genaue Sonderung nach dem Quecksilberthermometer nicht zu denken ist. Ich werde diese Substanzen weiter unten abgeseondert besprechen.

Das Triphenylmethan gewinnt man aus dem betreffenden Destillat am besten durch Zumischen von ca. 50 pCt. Benzol. Beim Erkalten erstarrt dann die Masse zu einem hellgelben, strahlig krystallinischen Kuchen, der durch Appressen oder durch Auflegen auf eine poröse Platte von unglasirtem Steingut weiter gereinigt wird. Schliesslich kann man aus mehr Benzol durch heisses Lösen und Erkalten gut ausgebildete, körnige Krystalle der Benzolverbindung erhalten, die aber rasch verwittern. Sie ähneln sehr den Kalkspathrhomboëdern, lassen sich aber eben wegen des Verwitterns schlecht messen. Schmilzt man diese Krystalle, bis alles Benzol der Verbindung abgedunstet ist, so geht beim Destilliren das reine Triphenylmethan bei 330° C. fast farblos über und erstarrt beim Erkalten sofort in grossen, strahlig gruppirten Krystallen. Am schönsten erhält man es durch Lösen des Destillats in kochendem Alkohol von 90 pCt., Filtriren im Alkoholdampfe und langsames Erkalten. Man erhält so lange, rein weisse Nadeln von schönem Glanze. Was die Eigenschaften des so erhaltenen Triphenylmetbans anbelangt, so stimmen sie mit den von früheren Beobachtern angegebenen vollkommen überein.

Die unverwitterte, durch Abpressen gereinigte Benzolverbindung schmilzt bei 76—77° C., die benzolfreie bei 92.5—93°. Die Benzolverbindung beginnt bei ca. 80° zu sieden, die benzolfreie siedet bei 330° C.

Das Triphenylmethan ist leicht in warmem Benzol, auch in Aether und Chloroform, nur wenig schwieriger in Ligroin und Eisessig löslich. Wird ein vollkommen reines Triphenylmethan zu diesen Lösungen angewendet, so haben dieselben eine schwache, aber deutliche violett bläuliche Fluorescenz. Wird eine Benzollösung mit einer Lösung von Pikrinsäure in demselben Mittel vermischt, so färbt sich die Flüssigkeit schwach braunroth. Beim Verdunsten eines Tropfens unter dem Mikroskop treten indessen gesonderte Krystalle der Pikrinsäure (zugeschärfte Nadeln) und rhombische Tafeln (Rhomboidflächen) der Triphenylmethan-Benzolverbindung auf. Durch Verdünnen mit Ligroin fällt reine Pikrinsäure nieder, Triphenylmethan bleibt in Lösung. Die gefällte, fast rein weisse Pikrinsäure löst sich vollkommen klar in heissem Wasser. Es bildet sich also auf diese Art keine Pikrinsäureverbindung.

Die Elementaranalysen, welche mit Triphenylmethan der verschiedensten Darstellungen (s. auch unter Benzotrichlorid) durchgeführt wurden, geschehen am besten im Bajonnetrohr mit Schiffchen, gekörntem Kupferoxyd und zuletzt durchgeleitetem Sauerstoff und Luft. Bei genügend langsamer Verbrennung liessen sie nichts zu wünschen übrig.

a) Triphenylmethan mit Benzol krystallisirt, zwischen Papier trocken gepresst, rasch abgewogen. 0.960 g Subst. bei 100° C. im Luftstrom getrocknet, verloren 0.239 g Benzol = 24.89 pCt.

$C_{19}H_{16} + C_6H_6$ erfordert 24.22 pCt. Benzol.

b) Dieselbe Substanz direkt verbrannt, ergab von 0.3135 g 1.069 g Kohlensäure = 92.99 pCt. und 0.197 g Wasser = 6.98 pCt. Die Formel $C_{19}H_{16} + C_6H_6 = C_{25}H_{22}$ verlangt 93.16 pCt. Kohlenstoff und 6.84 pCt. Wasserstoff.

c) Geschmolzenes Triphenylmethan, benzolfrei, gab aus 0.2285 g Substanz 0.7815 g Kohlensäure = 93.28 pCt. Kohlenstoff und 0.1375 g Wasser = 6.68 pCt. Wasserstoff.

d) Aus Alkohol krystallisirt. Es wurden aus 0.303 g Substanz 1.0345 g Kohlensäure = 93.11 pCt. Kohlenstoff und 0.180 g Wasser = 6.6 pCt. Wasser;

e) aus 0.288 g derselben Substanz wurden 0.985 g Kohlensäure = 93.27 pCt. Kohlenstoff und 0.1715 g Wasser = 6.61 pCt. Wasserstoff erhalten.

Gefordert wird für $C_{19}H_{16}$ 93.44 pCt. Kohlenstoff und 6.56 pCt. Wasserstoff.

Es kann nach diesen Analysen kein Zweifel aufkommen, dass wir es hier mit dem Triphenylmethan zu thun haben. Zur weiteren Bestätigung diente die von E. und O. Fischer angegebene Parosanilinprobe. Es wurden geringe Mengen des Kohlenwasserstoffs in rauchender Salpetersäure gelöst, in Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, in Eisessig gelöst, mit Chromsäure oxydirt, wieder durch Wasser u. s. w. gereinigt, in Alkohol gelöst, mit Essigsäure angesäuert und das entstandene Trinitrodiphenylcarbinol endlich durch Zink in die Amidoverbindung übergeführt. Die prachtvolle rothe Färbung, welche eintrat, rührte von gebildetem Parosanilin her. Es liess sich letzteres durch Zusatz von gesättigter Chlornatriumlösung leicht als salzsaures Salz ausscheiden.

Da mir die Chloroformreaktion reichliche Mengen von Triphenylmethan geliefert hatte, lag es nahe, auch die Derivate desselben einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen. Was vor allem das Bromür anbelangt, so erhielt ich dasselbe quantitativ genau und fast vollkommen rein, indem ich 1 Molekül $C_{19}H_{16}$ und 2 Moleküle Brom in der 3—4 fachen Menge Schwefelkohlenstoff löste und die Mischung dann dem Sonnenlichte aussetzte. Im Dunkeln wirkt das Brom nur langsam ein, im Sonnenlichte tritt dagegen eine stürmische Entwicklung von Bromwasserstoff auf, die sich bei häufigem Umschütteln bald vollendet und eine fast farblose Flüssigkeit zurück lässt. Es ist interessant zu beobachten, dass die aktive Wirkung der Sonnenstrahlen nur allmählich die Flüssigkeit durchdringt, sodass am Boden des Gefässes oft noch lange eine braune Zone mit freiem Brom verbleibt, während die obere Schicht schon gänzlich entfärbt ist. Wenn man dann durch den Kolben, in dem das Gemisch enthalten ist, einen trockenen Luftstrom mittelst der Wasserluftpumpe durchsaugt, so bleibt schliesslich das Bromür fast rein und höchstens schwach röthlich gefärbt zurück. Durch Umkrystallisiren aus Benzol bei langsamem Verdunsten desselben, besser noch durch Fällen der Benzollösung mittelst Ligroin erhält man es vollkommen analysenrein in kleinen, körnigen, wahrscheinlich rhombischen Krystallen.

Die Brombestimmung, im Doppelplatintiegel mit Natriumcarbonat, $\frac{1}{10}$ Normalsilber und correspondirender Rhodanlösung ausgeführt, ergab 23.66 pCt. Brom; gefordert werden durch $C_{19}H_{15}Br$ 24.76 pCt. Brom.

Möglicher Weise war schon etwas Triphenylcarbinol beigemischt, das sich durch Wasserzutritt bildet. Das reine Bromür schmilzt bei $152^{\circ} C.$ und fängt bei $200^{\circ} C.$ an, sich unter Bromwasserstoffentwicklung zu zersetzen. Bei einer Operation, wo das Sonnenlicht ausgeschlossen war und ich gleich zur Abdestillation des Schwefelkohlenstoffs im Wasserbade schritt, aber, weil freies Brom dem Destillat in Menge beigemischt war, mehrfach cohobirt hatte, krystallisirten aus dem Destillationsrückstande beim Erkalten glänzende, braune Tafel-

chen von rhombischer Form heraus, welche bei einer Brombestimmung in der oben angegebenen Art 56.91 pCt. Brom ergaben. Die Formel $C_{19}H_{16}Br_4$, wobei sich das Brom nur addirt, fordert 57.10 pCt. Brom, die Formel $C_{19}H_{12}Br_4$ wobei das Brom substituirt, 56.60 pCt. Zur genauen Constaturirung durch Elementaranalyse fehlte mir das Material, und gelang es bisher noch nicht, dieses Tetrabromürs wieder habhaft zu werden. Was davon abgegossen war, wurde an der Luft verdampft und zur Ueberführung in Carbinol mit Wasser gekocht. Es zeigte sich dabei, dass noch unverändertes Triphenylmethan beige-mengt war, das bei der Umkrystallisation aus Benzol dieses als Krystallbenzol aufnahm, so dass der Gewichtsverlust beim Trocknen den Maassstab für die Menge des vorhandenen unveränderten Kohlenwasserstoffes abgab. Eine Trennung und Isolirung des Carbinols geschieht einfach durch Auflösen des Gemisches in erwärmtem Schwefelsäurehydrat. Das Carbinol löst sich darin leicht mit hochgelber Farbe und lässt sich von dem zusammenschmelzenden Triphenylmethan mittelst Abfiltriren durch Asbest trennen. Der Rückstand, aus Alkohol umkrystallisirt, zeigte alle Eigenschaften des reinen Triphenylmethans. Durch Eingiessen der Säure in Wasser scheidet sich das unveränderte Carbinol aus. Aus Benzol durch langsames Verdunsten umkrystallisirt, erhält man es in demantglänzenden, ausgebildeten, körnigen Krystallen, deren krystallographische Bestimmung mein College Prof. Rumpf freundlich übernommen hat. (Siehe Nachtrag.) Die von Haemilian angegebene Methode der Darstellung durch Oxydation mit Chromsäure giebt ebenfalls solche Gemische. Das reine Bromür zersetzt sich durch Wasser selbst durch Kochen mit Alkali nicht sehr rasch und vollkommen. Eine ganz vortreffliche Methode der Darstellung von Carbinol aus dem Bromür fand ich bei dem Versuche, das Bromür durch Anflösen in rauchender Salpetersäure zu nitriren. Es löst sich sehr leicht bei schwachem Erwärmen auf; beim Eingiessen in Wasser schlägt sich ein brom- und stickstofffreier Körper als weisse Flocken nieder, der eben nichts anderes als reines Carbinol ist, welches nur durch Benzol umkrystallisirt zu werden braucht¹⁾. Zur Elementaranalyse I diente durch Schwefelsäure gereinigtes Carbinol von der Zersetzung des Bromürs durch Wasser; zu II das mittelst Chromsäure dargestellte, zu III das mittelst Salpetersäure erzeugte.

¹⁾ Noch besser ist es, das Bromür in kochendem Eisessig zu lösen und dann in Wasser einzugießen. Es wird Bromwasserstoff quantitativ abgespalten, welche in dem Filtrat vom Carbinol nach der Volhardt'schen Methode bestimmt werden kann. 0.362 g reines Bromür ergaben so 0.0864 g oder 23.87 pCt. Brom. Natürlich darf man nicht zu lange mit Eisessig kochen, da sich sonst Bromwasserstoff verflüchtigt.

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_{19}H_{14}O$ |
|---|----------|-------|------------|----------------------------------|
| | I. | II. | III. | |
| C | 87.29 | 87.39 | 87.02 pCt. | 87.69 pCt. |
| H | 6.48 | 6.24 | 6.35 - | 6.16 - |
| O | 6.23 | 6.37 | 6.63 - | 6.15 - |

Der Schmelzpunkt wurde übereinstimmend zu 157° C. gefunden.

Aus dem Bromür lässt sich auch das Diphenylphenylenmethan

$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
 auf das allerbequemste darstellen, indem man das Bromür

destillirt. Bei 200° fängt sich an Bromwasserstoff in reichlichster Menge zu entwickeln und schliesslich destillirt bei ca. 300° C. ein in der Vorlage sofort erstarrendes, krystallinisches Produkt über. Es ist ungemein löslich in Benzol und krystallisirt daraus beim Verdunsten in feinen, weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln, die sehr geneigt sind, über den Rand des Krystallisationsgefässes zu effloresciren. Bequemer ist noch die Reinigung durch Lösen in kochendem Eisessig, aus welchem die Substanz beim Erkalten sich fast vollständig wieder ausscheidet. Die Formel der Bildung ist sehr einfach $C_{19}H_{15}Br = BrH + C_{19}H_{14}$. Dieser Weg der Darstellung ist jedenfalls bequemer als der von Haemilian angegebene Umweg über das Carbinol und das daraus durch Phosphorpentachlorid entstandene Chlorür. Der Schmelzpunkt liegt bei 144° C.

0.1595 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0.5495 g CO_2 = 93.95 pCt. C und 0.084 g H_2O = 5.85 pCt. H. Die Formel $C_{19}H_{14}$ erfordert 94.21 pCt. C und 5.79 pCt. H.

Der Versuch, aus diesem Kohlenwasserstoffe durch Trinitrirung und Amidirung direkt zum Pararosanilin zu gelangen; den schon Fischer angestellt, misslang auch mir. Die Nitrirung erfolgt leicht durch Auflösen in rauchender Salpetersäure, doch gelingt es nicht, aus dem beim Eingiessen in Wasser ausgeschiedenen, hellgelben Nitroprodukt irgendwie Krystalle zu erhalten. Es schmilzt beim Erwärmen harzig zusammen, ist in Alkohol nur partiell löslich und scheint dadurch in einen weicheeren, löslichen und einen harten, unlöslichen Theil getrennt zu werden. Ich habe ersteren nochmals in Salpetersäure gelöst, durch Wasser gefällt und über Schwefelsäure getrocknet, den zweiten direkt analysirt. Die Analysen zeigen keine Uebereinstimmung unter einander, auch keine mit einer rationellen Formel, kommen indessen im Stickstoffgehalte der Zusammensetzung einer Trinitroverbindung nahe. Löt man die Substanz in heissem Alkohol, setzt Zink und etwas Salzsäure zu, so färbt sich die Flüssigkeit schön violett, indessen wenig intensiv. Später geht die Farbe in's Bräunliche über. Sehr empfindlich und charakteristisch ist dagegen die Einwirkung der Alkalien, welche die Substanz grunschwarz

färben. Am besten tritt die Reaktion in einer alkoholischen Lösung mit Ammoniak hervor, wo sich die Flüssigkeit grünblau färbt, nach kurzem Stehen an der Luft aber wieder verblasst. Ich behalte mir vor, auf diese Reaktion später zurückzukommen.

Einwirkung von Benzotrichlorid auf Benzol.

Das Benzotrichlorid kann als Phenylchloroform $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{Cl}_3 \end{array}$ aufge-

fasst werden. Nach dem, was wir über die Bildung des Triphenylmethans aus Chloroform und Benzol wissen, lag es ungemein nahe anzunehmen, dass eine gleiche Reaktion, mit Phenylchloroform und Benzol durchgeführt, zum Tetraphenylmethan führen müsse. $\text{CCl}_3 \cdots \text{C}_6\text{H}_5 + 3 \text{C}_6\text{H}_6 = 3 \text{ClH} + \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Es trat auch in der That, als 1 Molekül $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_3$ mit 3 Molekülen C_6H_6 gemischt und unter den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln Aluminiumchlorid zugefügt wurde, eine sehr energische Chlorwasserstoffentwicklung ein. Die allmähliche Lösung des Aluminiumchlorids, die Braunfärbung, kurz alle übrigen Erscheinungen, stimmten auffällig mit den beim Chloroform beobachteten überein. Nur bei der Destillation des vom Aether befreiten Produktes trat gegen 250°C . eine ziemlich starke nachträgliche Chlorwasserstoffentwicklung auf. Das Hauptprodukt war aber auch hier Triphenylmethan, wie dies übrigens schon Magatti (diese Berichte XII, S. 1468) gefunden hat. Es wurde dies durch die Krystallisation der Benzolverbindung, durch die feinen, weissen Nadeln beim Krystallisiren aus kochendem Alkohol und Eisessig, durch die Pararosanilinreaktion, den Schmelzpunkt von $92,5^\circ$, den Siedepunkt von 330° , endlich die Elementaranalyse nachgewiesen.

0.326 g der Benzolverbindung verloren bei 100°C . 0.083 g = 25.46 pCt., 0.304 g verloren bei 100° 0.0775 g = 25.49 pCt. Benzol. Gefordert von $\text{C}_{19}\text{H}_{16} + \text{C}_6\text{H}_6$ 24.22 pCt. Benzol. 0.3625 g der bei 100° geschmolzenen Verbindung ergaben 1.2405 g $\text{CO}_2 = 93.33$ pCt. Kohlenstoff und 0.2170 g $\text{H}_2\text{O} = 6.65$ pCt. Wasserstoff. 0.3145 g der aus Alkohol krystallisirten Substanz, bei 100° geschmolzen, gaben 1.076 g $\text{CO}_2 = 93.30$ pCt. Kohlenstoff und 0.190 g $\text{H}_2\text{O} = 6.71$ pCt. Wasserstoff.

Gefordert werden durch die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{16}$ 93.44 pCt. Kohlenstoff und 6.56 pCt. Wasserstoff. Das Tetraphenylmethan $\text{C}_{25}\text{H}_{20}$ würde 94.21 pCt. Kohlenstoff und 5.79 pCt. Wasserstoff beanspruchen. Es war zur Darstellung rohes Benzotrichlorid verwendet worden und es lag daher nahe, den Grund für dieses unerwartete Auftreten von Triphenylmethan in einer abweichenden Zusammensetzung desselben zu suchen. In der That liess sich erwarten, dass Benzylendichlorid $\text{CHCl}_2\text{C}_6\text{H}_5$ mit $2\text{C}_6\text{H}_6$ in einfachster Art Triphenylmethan ergeben werde. $\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{Cl}_2 \end{array} + 2\text{C}_6\text{H}_6 = 2\text{ClH} + \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Als nun-

das rohe Benzotrìchlorid vorsichtig rektificirt wurde, liess sich daraus ein Antheil isoliren, der bei 205—210° siedete und bei der Behandlung mit Benzol u. s. w. ein ziemlich bedeutendes Quantum eines sehr reinen Triphenylmethans ergab. Zur näheren Constatirung wurde auch die Chlorbestimmung des Materials mittelst Ueberleiten über glühenden Kalk, sonst nach Volhard t vorgenommen. 0.271 g Substanz, der von 200—210° C. siedenden Portion entnommen, lieferten 0.122 g Cl = 45.00 pCt. Cl; $C_7H_6Cl_2$ fordert 44.10 pCt. Cl.

Weitere Portionen, welche von 210—215° und von 215—225° C. siedeten, wurden in gleicher Art zur Chlorbestimmung verwendet, man erhielt dabei 51.5 pCt. und 53.8 pCt. Cl, während die Formel $C_7H_5Cl_3$ 54.40 pCt. Cl erfordert. Da hier also unzweifelhaft Benzotrìchlorid vorlag, wurde die Operation auch mit diesen Fraktionen des Destillats durchgeführt und lieferten beide Proben ebenfalls reichliche Mengen Triphenylmethan. Unter diesen Umständen musste zur Ermöglichung der Umsetzung das Benzotrìchlorid während der Reaction selbst eine Substitution von Chlor durch Wasserstoff erfahren, um dann die Bildung des Triphenylmethans zu gestatten. $C_7H_5Cl_3 + C_6H_6$ konnte geben $C_7H_6Cl_2 + C_6H_5Cl$. Es wurde daher nach Monochlorbenzol in den Oelen gesucht, die beim Anfange der Destillation übergingen. Zwischen 100—150° C. destillirte indessen nur sehr wenig über. Dieses Oel war freilich chlorhaltig; es enthielt 10.12 pCt. Cl. Der von 150—200° siedende Antheil lieferte mehr, nämlich 22.90 pCt. Cl; der von 200—250° C. siedende wieder weniger, nur 16.01 pCt. Cl. Man ersieht daraus, dass der Chlorgehalt in dem Maasse steigt, als man sich dem Siedepunkte des Benzotrìchlorids nähert. In der That wurde auch dieses in den analysirten Oelen durch die Malachitgrünreaction mit Dimethylanilin und Chlorzink leicht und in reichlicher Menge nachgewiesen. Die höher siedenden Oele, die zwischen 250—300° übergingen und die Hauptmasse der Nebenprodukte bildeten, zeigten sich fast chlorfrei und bildeten nur Spuren von Malachitgrün. Sie wurden von den verschiedenen Darstellungen gesammelt, von Spuren von Benzotrìchlorid durch längeres Kochen mit Aetzkali befreit ($C_7H_5Cl_3 + 4 KOH = C_7H_5KO_2 + 3 KCl + 2 H_2O$), alsdann getrocknet und mehrfach rektificirt. Die Hauptmenge ging dann von 294—296° C., ein etwas geringerer Antheil von 296—300° C. über. Man erhielt so hellgelbe, dünnflüssige Oele, die der Analyse unterworfen wurden.

I. Oel von 294—296° C. siedend,

- a) 0.3265 g gaben 1.011 g $CO_2 = 84.45$ pCt. C, die Wasserstoffbestimmung ging verloren.
- b) 0.276 g Substanz gaben 0.854 g $CO_2 = 84.38$ pCt. C und 0.1415 g $H_2O = 5.69$ pCt. H.

II. Oel von 296—300° siedend:

0.3395 g Substanz gaben 1.055 g CO₂ = 84.75 pCt. C
und 0.170 g H₂O = 5.56 pCt. H.

| | Gefunden | | II. | Berechnet für | |
|---|----------|-------|-------|-----------------------------------|----------------------------------|
| | Ia | b. | | C ₁₂ H ₁₀ O | C ₁₂ H ₉ O |
| C | 84.45 | 84.38 | 84.75 | 84.70 pCt. | 85.20 pCt. |
| H | — | 5.69 | 5.56 | 5.88 - | 5.32 - |
| O | — | 9.93 | 9.69 | 9.42 - | 9.48 - |

Die Analysen stimmen so ziemlich mit der zuerst angegebenen Formel, nur dass der übliche Ueberschuss von Wasserstoff hier fehlt. Bei meiner Methode der Verbrennung, wo ich das Rohr mit sehr heissem Kupferoxyd fülle, das durch starke Asbestpfropfen von der Substanz getrennt ist, kommen übrigens Ueberschüsse von Wasserstoff selten vor.

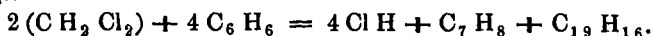
Die Formel $C_{12}H_{10}O = \frac{C_6H_5}{C_6H_5} \cdot O$ ist die des Phenyläthers, mit dessen Eigenschaften die der Substanz indessen wenig übereinstimmen. (Schmelzpunkt des Phenyläthers 28° C., Siedepunkt 246° C.) Die Formel C₁₂H₉O stimmt ebenfalls mit der Analyse, vielleicht noch besser im Wasserstoff, doch fehlt dann jede passende Formelbegründung. Die Bildung der Substanz C₁₂H₁₀O lässt sich dagegen im Zusammenhalt mit den Erscheinungen der Destillation, besonders mit der in einer gewissen Periode zwischen 210—250° C. auftretenden Entwicklung von Chlorwasserstoff erklären, wenn man annimmt, dass sich in der That Monochlorbenzol bildet, dass dieses in irgend einer Art, z. B. in lockerer Verbindung mit Triphenylmethan zurückgehalten wird, indem es z. B. das Krystallisationsbenzol vertritt und dass gleichzeitig Wasser zurückbleibt 2(C₆H₅Cl) + H₂O geben dann C₁₂H₁₀O + ClH. Anfangs glaubte ich, dass aus C₆H₅Cl + C₆H₆ = ClH + C₁₂H₁₀ sich Diphenyl bilde. Es wurde vergebens darnach gesucht.

Ich lege keinen allzu hohen Werth auf diese Erklärung, die mancherlei ungewöhnliche Voransetzungen nothwendig macht. Die Thatsachen indessen, dass sich aus Benzotrichlorid und Benzol Triphenylmethan bildet, dass regelmässig erneuerte Salzsäurebildung bei der Destillation stattfindet, dass sich diese Oele von constantem Siedepunkte isoliren lassen, dass sie die angegebene Zusammensetzung zeigen, stehen fest, und mir steht bis jetzt keine andere Erklärung, welche diese sämmtlichen Thatsachen vereinigt, zu Gebote.

Uebrigens will ich noch erwähnen, dass auch bei dieser Operation mit Benzotrichlorid gegen Ende der Destillation viel Condensationsharz übergang und viel Kohle in der Retorte zurückblieb.

Die Tendenz vieler solober Reaktionen im Triphenylmethan, dem relativ beständigsten Kohlenwasserstoff dieser Reihe auszulaufen,

zeigte sich auch bei den Versuchen aus Methylendichlorid, CH_2Cl_2 , durch Benzol zum Diphenylmethan zu gelangen, nach der Formel $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_6 = 2\text{ClH} + \text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Als Methylendichlorid, (von Kahlbaum bezogen) mit 2 Molekülen Benzol und Aluminiumchlorid zusammengebracht und dabei stark abgekühlt wurde, trat trotzdem eine sehr energische Reaktion, eine stürmische Salzsäureentwicklung ein. Nach der üblichen Behandlung erhielt ich wiederum als Hauptprodukt Triphenylmethan mit 92.5° Schmelzpunkt, Benzolverbindung, nadelförmigen Krystallen aus Alkohol, Pararosanilinbildung, endlich mit 93.18 pCt. Kohlenstoff und 6.66 pCt. Wasserstoff. Es lag unter diesen Umständen nahe, dass das Methylendichlorid noch Chloroform enthalten habe. Dies wurde in der That durch die von mir angegebene sehr empfindliche Reaktion mittelst Orcin und Natriumhydroxyd — durch die Bildung von Homofluoresceinatrium und die gelbgrüne Fluorescenz der wässerigen Lösung, indessen nur in relativ geringer Menge nachgewiesen. Das Rohmaterial wurde daher einer mehrfachen Rektifikation mit Linnemanns Apparat unterworfen. Es ging das Produkt von 40° C. an über, das Thermometer stieg in den späteren Stadien bis 60° C. Es wurden so 3 Fraktionen, von $40-50^\circ$ C., von $50-55^\circ$ C. und von $55-60^\circ$ C. gebildet, mit allen dreien die Benzolaluminiumchloridreaktion durchgeführt und in jedem Falle nahezu gleichviel Triphenylmethan, daneben aber keinerlei andere Kohlenwasserstoffe gewonnen. Das Diphenylmethan ist durch seinen Schmelzpunkt, seinen Geruch nach Orangen so charakterisirt, dass es mir nicht leicht hätte entgehen können. Unter diesen Umständen möchte ich annehmen, dass die Umsetzung in folgender Art erfolgt:



Es bildet sich hiernach gleichzeitig Toluol $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ und Tri-

phenylmethan $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$. Da Benzol im Ueberschuss angewendet

und überhaupt nur mit mässigen Mengen operirt wurde, erschien es unmöglich, das etwa gebildete Toluol zu isoliren. Ich behalte mir vor diese Frage weiter zu studiren, sobald ich mir grössere Mengen von Methylendichlorid verschafft habe. Der Sommer ist nicht geeignet, mit dieser flüchtigen Substanz zu operiren.

Tetraphenyläthylen, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}$, besser $\text{C}_{26}\text{H}_{20}$.

Bei der Diphenylmethan-Darstellung aus Chloroform und Benzol geht, nachdem der Siedepunkt 340° erreicht hat, ein rothgelbes Oel

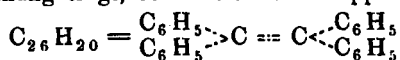
über, das mit Benzol nicht mehr erstarrt. Beim Erkalten und längeren Stehen setzt sich dafür ein neuer, krystallinischer Körper ab, der in Ligroin wenig löslich ist und durch Auswaschen damit leicht von dem anhaftenden, dicken, harzigen Oel befreit werden kann. Durch wiederholte Destillation des Filtrats kann immer noch eine kleine Quantität des krystallisirten Körpers erhalten werden. Nur dieser lässt sich vollkommen isoliren. Es bildet sich dabei immer noch ein hochsiedendes Oel, dann geht ein weiches, später ein hartes, gelbes Harz über, und es bleibt schliesslich Kohle in der Retorte. Ich werde diese Nebenprodukte, die beim Toluol in besonders grosser Menge auftreten, dort besprechen. Der krystallisirte Körper wird nur in kleinen Mengen gewonnen. Er löst sich in kochendem Benzol, doch lange nicht so leicht, als das Triphenylmethan, und krystallisirt daraus in licht strohgelben Blättchen, die unter dem Mikroskop als unendlich dünne, rhombische Täfelchen erscheinen. Bei Einschaltung der Polarisationsapparate zeigen sich die brillantesten Farben. Der Körper schmilzt bei 204° C., der Siedepunkt ist schwer zu bestimmen, da die Substanz schon beim Schmelzen zu sublimiren anfängt. Sie condensirt sich zu feinen, weissen Blättchen. In Alkohol, selbst kochendem, ist die Substanz schwer, etwas besser in Eisessig, in kaltem Chloroform und erwärmtem Schwefelkohlenstoff löslich. Sie krystallisirt aus dem heissen Alkohol beim Erkalten in ungemein feinen, farblosen Blättchen heraus. Beim Trocknen bei 100° C. tritt kein Verlust ein. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

- | | |
|---------------------------|---|
| 1) 0.211 g Substanz gaben | 0.7275 g CO_2 = 94.03 pCt. C |
| | 0.1130 g H_2O = 5.93 pCt. H |
| 2) 0.1802 g | 0.6205 g CO_2 = 93.88 pCt. C |
| | 0.096 g H_2O = 5.91 pCt. H |

Die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ erfordert 93.97 pCt. C und 6.03 pCt. H.

Diese Formel stimmt vollkommen zu der Bildungsgleichung: $\text{CHCl}_3 + 2\text{C}_6\text{H}_6 = 3\text{ClH} + \text{C}_{13}\text{H}_{10}$. Anstatt dass bei der Bildung des Triphenylmethans die 3 Chloratome des Chloroforms die nöthigen 3 Wasserstoffatome den 3 Molekülen Benzol entziehen, wird 1 Chloratom durch den Wasserstoff im Chloroform gebunden, 2 Chloratome durch 2 Wasserstoffatome aus 2 Molekülen Benzol, der rückständige Kohlenstoff fixirt endlich die entstandenen 2 Phenylgruppen.

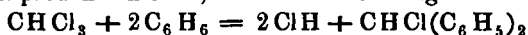
Da die einfachste Formel $\text{C} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$ der Werthigkeit des Kohlenstoffs keine Rechnung trägt, so ist sie zu verdoppeln zu



und der Körper ist demnach Tetraphenyläthylen. Dieses ist von Arno Behr¹⁾ zuerst aus Benzophenon $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ durch Behandeln mit Pbos-

¹⁾ Diese Berichte III, 751.

phorpentachlorid und Zusammenbringen des Chlorids, $C_{13}H_{10}Cl_2$, mit molekularem Silber dargestellt worden. Er beschreibt es als ein weisses, mehr oder weniger grob krystallinisches Pulver, das bei $220^{\circ} C.$ schmelzen soll. Staedel¹⁾ will es aus Benzhydrol, $(C_6H_5)_2CHHO$, durch wasserentziehende Mittel erhalten und giebt den Schmelzpunkt ebenfalls zu $220^{\circ} C.$ an. Engler und Bethge²⁾ stellen aus Benzhydrol durch Salzsäure das Diphenylchlormethan, $(C_6H_5)_2CHCl$, und aus diesem durch Abspalten von Salzsäure bei hoher Temperatur ebenfalls $C_{13}H_{10}$ oder $C_{26}H_{20}$ dar. Diese Darstellungsart würde mit der meinigen insofern harmoniren, als möglicher Weise bei der Einwirkung von Chloroform auf Benzol dieser Körper als Zwischenprodukt entsteht, nach der Gleichung



und erst bei der Destillation das Abspalten der letzten Salzsäure stattfindet.

Man sieht, dass die Bildung des Tetraphenyläthylens auf dem von mir angegebenen Wege sich auf das Leichteste erklärt, nur stimmen die Eigenschaften, Krystallisation und Schmelzpunkt nicht vollkommen mit den früheren Angaben überein. Die Richtigkeit des von mir angegebenen Schmelzpunktes wurde dadurch controlirt, dass bei der Umkrystallisation aus Benzol verschiedene aufeinander folgende Krystallisationen denselben Schmelzpunkt von $204^{\circ} C.$ zeigten.

Die Lösung dieser Differenzen muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, zu denen mir derzeit das Material fehlt. Das Tetraphenyläthylen tritt nämlich, selbst wenn man auf 1 Molekül Chloroform nur 2 Moleküle Benzol anwendet, nur untergeordnet auf. Es bildet sich auch in diesem Falle vorwaltend Triphenylmethan, indem der Ueberschuss des Chloroforms ohne Antheil an der Reaction bleibt und mit der Salzsäure abdunstet.

Toluol, Chloroform und Aluminiumchlorid.

Es lag nahe, die beim Benzol so wirksame Reaction auch beim Toluol zur Bildung eines Tritolylmethans zu verwenden. Die Versuche sind von mir mit den verschiedensten Modifikationen in Beziehung auf das Verhältniss zwischen Chloroform, Toluol und Aluminiumchlorid, in der Wärme und mit besonderer Kühlung u. s. w. angestellt worden, ohne jemals ein wohl charakterisirtes Analogon des Triphenylmethans zu ergeben. Die Reaction war hinreichend energisch, die weitere Behandlung mit Wasser, Aether, Destillation u. s. w. mit der beim Benzol befolgten identisch. Es trat hierbei nur der Unterschied auf, dass der Aether häufig beim Abfiltriren, neben mecha-

¹⁾ Diese Berichte IX, 562.

²⁾ Diese Berichte VII, 1128.

nischen Verunreinigungen des Aluminiumchlorids auch grüngelbliche Krystalle in kleiner Menge zurückliess. Die Temperatur stieg bei der Destillation ziemlich rasch.

Reichlichere Mengen schwer siedender Oele fingen von ca. 260—280° C. an überzugehen. Das Destillat, welches bis ca. 350° C. gewonnen wurde, setzte beim Stehen gelbliche Blättchen ab, die durch Abfiltriren, Absaugen auf Steingutplatten, Abwaschen mit Ligroin und Krystallisation aus kochendem Benzol gereinigt wurden. Die aus dem Aether sich absetzenden Krystalle waren damit identisch. Ueber 350° C. wurde das Destillat immer dickflüssiger, es erstarrte erst zu einem weichen, dann zu einem harten Harz. In der Retorte blieb entweder ein schwarzes Pech, oder, wenn die Erhitzung bis zum Erweichen des Glases gesteigert wurde, ein glänzender aufgeblähter Kokes zurück.

Das weiche Harz scheidet beim Stehen noch etwas gelbe Blättchen ab, das harte erscheint fest und ähnelt im Aussehen den besten Sorten von Colophonium. Bei wiederholter Rektification dieser Produkte färbt sich der Rückstand in der Retorte immer wieder dunkel, das Destillat erscheint etwas flüssiger und giebt in seinen ersten Portionen neue Blättchenspuren.

Ich habe die Blättchen, das schwer siedende Oel und die Harze der Untersuchung unterworfen. Erstere sind dem eben besprochenen Tetraphenyläthylen ungemein ähnlich, unterscheiden sich indessen davon durch die dunkler gelbe Farbe, höheren Schmelzpunkt und etwas schwierigere Lösung in Benzol und den übrigen Lösungsmitteln. Unter dem Mikroskop zeigen sie gleiche Formen und dasselbe bunte Farbenspiel bei Anwendung der Polarisation. Bei sehr vorsichtigem Sublimiren im Platintiegel erhält man sie in äusserst dünnen, glasglänzenden Blättchen, deren Farbe man am besten mit der des sogenannten Canarien-(Uran) Glas vergleichen kann. Bei rascherer Sublimation fallen sie etwas heller aus. Die aus den Benzolmutterlaugen erhaltenen Krystalle sind weisslicher gefärbt. Es ist dies indessen, wie es scheint, nur eine Complementärfarbenercheinung. Je sorgfältiger man die rohe Substanz mit Ligroin wäscht, in welchem das beigemischte bräunliche Oel leicht, die Krystalle in der Kälte fast gar nicht löslich sind, desto deutlicher tritt die gelbe Nüance hervor. Auch bei der Umkrystallisation aus kochendem Benzol konnten in einzelnen Fällen die intensiv grüngelb gefärbten Blättchen erhalten werden.

Der Schmelzpunkt wurde bei verschiedenen Proben zu 215° C. bestimmt. Die Sublimation verhindert die Bestimmung des Siedepunktes. Sie beginnt etwa bei 180—200° C.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. Aus Benzol krystallisirte grosse gelbgrüne Blättchen: 0.108 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben:

0.367 g CO₂ = 92.68 pCt. C und

0.071 g H₂O = 7.21 pCt. H.

II. Die erste Krystallisation aus Benzol sublimirt: 0.1697 g Substanz gaben:

0.5763 g CO₂ = 92.62 pCt. C und

0.1070 g H₂O = 7.00 pCt. H.

III. Die zweite Krystallisation aus Mutterlauge sublimirt: 0.1692 g Substanz gaben:

0.577 g CO₂ = 93.00 pCt. C und

0.1050 g H₂O = 6.89 pCt. H.

Die Formel C₁₅H₁₄ oder C₃₀H₂₈ erfordert 92.79 pCt. C und 7.21 pCt. H. Möglicher Weise ist in III. etwas der Verbindung C₂₆H₂₀ beigemischt, wodurch sich der Kohlenstoffgehalt etwas steigert. Es ist Tetratolyläthylen $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix} \text{C}::\text{C} \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix}$ und bildet sich genau in derselben Art wie das Tetraphenyläthylen nach der Formel $\text{CHCl}_3 + 2\text{C}_7\text{H}_8 = 3\text{ClH} + \text{C}_{15}\text{H}_{14}$; durch Verdoppelung C₃₀H₂₈.

Die Ausbeute ist etwas, doch wenig grösser, als beim Tetraphenyläthylen. Mit rauchender Salpetersäure erhält man daraus ein gelbes, krystallinisches Nitroprodukt. Die Benzollösung mit einer gleichen Lösung von Pikrinsäure gemischt, färbt sich dunkelroth, doch krystallisirt beim Erkalten das Tetratolyläthylen, beim Abdestilliren ein Gemisch desselben mit Pikrinsäure unverändert heraus.

Die schweren Oele, aus denen sich das obige Produkt abgesetzt hat, wurden mehrfach rektificirt, dann mit möglichster Vorsicht verbrannt.

a) Oel, das von 280—285° C übergang und zuletzt über Natrium rektificirt wurde, gab aus 0.3045 g Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt:

1.020 g CO₂ = 91.35 pCt. C und

0.2275 g H₂O = 8.30 pCt. H;

b) dasselbe Oel, mit Bleichromat verbrannt, gab aus 0.2185 g Substanz:

0.7355 g CO₂ = 91.80 pCt. C und

0.1790 g H₂O = 8.64 pCt. H;

c) dasselbe Oel, mit Kupferoxyd verbrannt, aber nicht über Natrium rektificirt, gab aus 0.3055 g Substanz:

1.022 g CO₂ = 91.23 pCt. C und

0.2270 g H₂O = 8.25 pCt. H.

Die Resultate zusammengestellt geben:

| | Gefunden | | | Berechnet | Berechnet |
|---|----------|-------|-------|--------------|--------------------|
| | a | b | c | für C_7H_8 | für $C_{15}H_{16}$ |
| C | 91.35 | 91.80 | 91.23 | 91.30 | 91.83 pCt. |
| H | 8.30 | 8.64 | 8.25 | 8.70 | 8.17 - |

Es wäre dieses Oel entweder ein einfaches Condensationsprodukt des Toluols und nach der Formel $n(C_7H_8)$ zusammengesetzt, oder vielleicht Ditolylmethan, $CH_2(C_7H_7)_2 = C_{15}H_{16}$, nach der Gleichung: $CHCl_3 + 3C_7H_8 = CH_2(C_7H_7)_2 + C_7H_7Cl + 2ClH$ gebildet.

Die Analyse eines zwischen 296—299° C. siedenden Antheils ergab aus 0.2425 g Substanz:

0.800 g $CO_2 = 89.87$ pCt. C und

0.179 g $H_2O = 8.25$ pCt. H.

Es bleiben noch 1.78 pCt. Sauerstoff.

Das hierauf folgende weiche Harz gab aus 0.392 g Substanz:

1.316 g $CO_2 = 91.55$ pCt. C und

0.259 g $H_2O = 7.34$ pCt. H.

Es bleiben noch 1.11 pCt. Sauerstoff.

Das folgende härtere Harz gab aus 0.337 g Substanz:

1.1295 g $CO_2 = 91.40$ pCt. C und

0.215 g $H_2O = 7.08$ pCt. H, endlich

1.52 pCt. O.

Da sich das Harz bei weiterer Destillation in der Retorte immer dunkler färbt, ist wohl anzunehmen, dass es hierbei wechselnde Mengen Sauerstoff aufnimmt. Es ist mir bisher nicht möglich gewesen, irgendwie brauchbare, krystallisirte Derivate aus diesen schweren Oelen und Harzen zu erhalten, um zuverlässige Formeln aufstellen zu können. Die Interpretation dieser Vorgänge als Condensationsprozesse des Toluols durch die entwickelte Salzsäure dürfte als die zulässigste erscheinen.

Auch auf Xylol wurde der Chloroformchloraluminiumprozess angewendet und ein nahezu analoger Vorgang wie beim Toluol beobachtet. Das in gelben Blättchen erhaltene Produkt schmolz bei 244 bis 245° C., verhielt sich sonst gegenüber den Lösungsmitteln und in Betreff der Sublimation sehr ähnlich, nur vielleicht noch etwas schwerlöslicher.

0.1185 g Substanz gaben:

0.4015 g $CO_2 = 92.17$ pCt. C und

0.0810 g $H_2O = 7.57$ pCt. H.

Die Formel des Tetraxylylmethylens, $C_2(C_8H_9)_4 = C_{34}H_{36}$, erfordert 91.89 pCt. C., 8.11 pCt. H.

Da das angewendete Xylol nicht ganz frei von Toluol war, konnte sich möglicher Weise ein Zwischenprodukt gebildet haben,

Ditolyldixylyläthylen $\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix} > C \equiv C < \begin{matrix} C_8H_9 \\ C_8H_9 \end{matrix} = C_{32}H_{32}$. Dies erfordert 92.30 pCt. C. und 7.70 pCt. H., was mit dem Gefundenen besser übereinstimmt.

Auch auf Naphtalin wurde die Chloroformreaktion anzuwenden versucht. Es gelang indessen nicht, einen analysenrechten Körper zu isoliren; es wurden vielmehr als Resultat der Operation nur braune, unerquickliche Harze gefunden, die kaum in irgend einem Lösungsmittel löslich waren und beim Destilliren sofort verkohlten.

Dagegen dient der Anfang der Einwirkung als eine sehr empfindliche Reaktion auf Naphtalin. Während sonst beim Benzol u. s. w. die Flüssigkeit beim Zusatz des Aluminiumchlorids sich sofort rothbraun färbt, tritt beim Naphtalin, selbst wenn nur wenig Blättchen in Chloroform gelöst waren, eine sehr intensive grünblaue Färbung ein, sobald sich die Salzsäureentwicklung einstellt; diese Färbung geht später freilich in die braune über; die Masse verdickt sich und wird schliesslich so fest, dass die Mischung zerrieben werden muss, um das Chloraluminium auszuziehen. Ich bemerke indessen hierzu, dass nur vollkommen trockenes Aluminiumchlorid diese blaue Reaktion sofort ergiebt. Bei einem kleinen Rest Chloraluminium, der längere Zeit, obwohl verschlossen, gestanden hatte, trat sie erst nach circa $\frac{1}{2}$ Stunde ein.

Graz, Chemisch-technologisches Laboratorium der technischen Hochschule, 21. Juni 1881.

286. M. Kutscheroff. Beobachtungen über Bromvinyl.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Das sogenannte Bromvinyl oder Monobromäthylen ist bekanntlich seinem chemischen Verhalten nach vollkommen verschieden von demjenigen der Haloïdsubstitute des Aethan's. Während letztere ihr Haloïd mehr oder weniger leicht gegen die Hydroxylgruppe, unter Bildung eines Alkohols gegen alkoholische und saure Gruppen, unter Bildung der entsprechenden Aether austauschen, zeigt das Bromvinyl gar keine Fähigkeit zu ähnlichen Reaktionen. Wie bekannt, giebt dasselbe mit Alkalien¹⁾, Alkoholaten²⁾, essigsäurem Kalium oder Silber³⁾ keinen Alkohol oder Aether, sondern zerfällt in Bromwasserstoff und Acetylen; es reagirt ferner weder auf Quecksilber- oder

¹⁾ Jahresbericht 1860, 487.

²⁾ Ibid. 1861, 646 und Ann. Chem. Pharm. 163, 311.

³⁾ Jahresbericht 1876, 262.