

Fällen erscheint erst eine schwach violette Zone (in Folge einer geringen Menge in Lösung verbliebenen Farbstoffs), deren Auslauf nach kurzer Zeit rein blaue Farbe zeigt.

Nach Hrn. v. G.'s Angaben giebt dünne Fuchsin-Lösung für sich allein auf rothem Lakmuspapier einen violetten Fleck<sup>1)</sup>. Man kann sich aber leicht überzeugen, dass der durch dünne Fuchsin-Lösung hervorgerufene, rein rothe Fleck sich auf's Deutlichste von der angeführten alkalischen Bläuung unterscheidet.

Wem die — übrigens unverkennbare — alkalische Reaction noch nicht genügend deutlich erscheint, der möge die beim Versuch erhaltene dünne Sodalösung durch Eindampfen concentriren. Es wird denn auch der Uneingeweihteste erkennen, dass der Irrthum nicht auf meiner Seite liegt.

Auf die weiteren Versuche des Hrn. v. G. einzugehen, liegt für mich keine Veranlassung vor; ich überlasse es den HHrn. Fachgenossen, sich ein Urtheil darüber zu bilden.

Basel, im November 1900.

#### 515. M. Gomberg: Ueber die Darstellung des Triphenylchlor-methans.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung am 8. October von Hrn. R. Stelzner.)

In grösseren<sup>2)</sup> sowohl wie in kleineren Lehrbüchern der organischen Chemie findet sich im Allgemeinen die Angabe, dass, wenn Kohlenstofftetrachlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid behandelt wird, Triphenylmethan das Hauptproduct der Reaction ist. Diese Angabe ist völlig irrthümlich.

Friedel und Crafts, welche als Erste diese Reaction studirten<sup>3)</sup>, berichteten, dass sie auf diesem Wege Tetraphenylmethan erhielten. E. und O. Fischer<sup>4)</sup> konnten dieses Resultat nicht bestätigen, da sie aus dem Reactionsproduct lediglich Triphenylmethan isoliren konnten. Man muss annehmen, dass sie die Reaction analog wie bei der Darstellung des Triphenylmethans aus Chloroform durchführten, d. h. dass sie das von Aluminiumchlorid und überschüssigem Benzol befreite Product bei der hohen Temperatur von 200—360° der fractionirten (Destillation unterwarfen. Später fanden Friedel und Crafts<sup>5)</sup>, dass die Resultate je nach der Art des Verfahrens verschieden sind; als

<sup>1)</sup> loc. cit. S. 409.

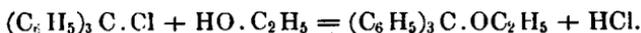
<sup>2)</sup> Vergl. auch Beilstein's Handbuch, II, 287 (3. Aufl.).

<sup>3)</sup> Compt. rend. 1877, 1453.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 194, 254.

<sup>5)</sup> Ann. de chim. phys. 1884, I, 497.

sie das Rohproduct bei hoher Temperatur destillirten, erhielten sie, in Bestätigung der Angaben von E. und O. Fischer, ebenfalls Triphenylmethan. Als aber das Product so, wie es nach der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf Tetrachlorkohlenstoff gewonnen wird, mit Wasser behandelt wurde, bildeten sich grosse Mengen von Triphenylcarbinol. Hieraus schlossen sie, dass die Reaction in der Hauptsache zur Bildung von Triphenylchlormethan,  $(C_6H_5)_3C.Cl$ , führt, welches dann bei der Behandlung mit Wasser das Carbinol ergiebt. Diesen Schluss sicherten sie durch Umwandlung des rohen Chlorids in das Aethoxy-Derivat:



Dem zu Folge stellt Triphenylmethan nicht das erste Product der Einwirkung von Benzol auf Tetrachlorkohlenstoff dar, sondern nur eines der Zersetzungsproducte des Triphenylchlormethans, die aus Letzterem bei hoher Temperatur hervorgehen. Dass dies vermuthlich der Fall sein würde, hatten übrigens schon vorher E. und O. Fischer<sup>1)</sup> an dem reinen Chloriderivat gezeigt.

Von anderen Autoren, welche die Friedel-Crafts'sche Reaction bei Tetrachlorkohlenstoff und dessen Phenylderivaten anwendeten, seien erwähnt: Doebner und Magati<sup>2)</sup>, Schwarz<sup>3)</sup>, Weisse<sup>4)</sup> und V. Meyer<sup>5)</sup>. Sie alle constatiren die Bildung von Triphenylmethan, welche unzweifelhaft auf eine spätere Zersetzung von Triphenylchlormethan zurückzuführen ist.

Im Zusammenhang hiermit seien die Arbeiten von Nencki und Meissel erwähnt. Nencki<sup>6)</sup> hat nachgewiesen, dass bei der Friedel-Crafts'schen Reaction das Aluminiumchlorid in vielen Fällen durch Eisenchlorid ersetzt werden kann. Nach Meissel<sup>7)</sup> bildet sich bei der Einwirkung dieses Reagens auf ein Gemisch von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff Triphenylchlormethan, da bei der nachfolgenden Behandlung 75 pCt. der Theorie an Triphenylcarbinol gewonnen werden. »Bei dieser Reaction entsteht kein Triphenylmethan, wie es der Fall ist, wenn Aluminiumchlorid angewendet wird.«

Als Thatsache darf gelten, dass unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff äusserst glatt verläuft. Ich habe diese Reaction viele Male ausgeführt, aber in keinem einzigen Fall eine Spur von Triphenylmethan auffinden können. Friedel und Crafts' Angabe, dass Triphenylchlormethan das

1) Ann. d. Chem. 194, 257.

2) Diese Berichte 12, 1468.

3) Diese Berichte 14, 1523.

4) Diese Berichte 28, 1537; 29, 1402.

5) Diese Berichte 28, 2792.

6) Diese Berichte 30, 1776; 32, 2415.

7) Diese Berichte 32, 2422.

Hauptproduct der Reaction ist, ist völlig correct. Beobachtet man einige Vorsichtsmaassregeln betreffs der Erhitzungstemperatur und der Zersetzung des Aluminiumchlorids, so kann Triphenylchlor-methan mit einer Ausbeute von 70–90 pCt. der Theorie leicht isolirt und rein erhalten werden. Diese Methode ist bei weitem die beste zur Darstellung der Verbindung, da man mit ihrer Hülfe 500 g reinen Triphenylchlor-methans bequem in weniger als zwei Tagen darstellen kann. Man wird deshalb bei vielen Reactionen das Triphenylbrom-methan, welches gewöhnlich aus dem ziemlich theuren Triphenyl-methan hergestellt wird, durch die Chlorverbindung ersetzen können. Bemerket sei noch, dass auch nach dem Verfahren von Allen und Kölliker<sup>1)</sup> das Triphenylbrommethan nicht immer frei von Brom-anthracen erhalten wird.

### Experimenteller Theil.

#### Aluminiumchlorid.

Gattermann<sup>2)</sup> hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass die Ausbeute und der glatte Verlauf bei der Friedel-Crafts'schen Reaction wesentlich von der Reinheit des Aluminiumchlorids abhängt. Er stellte Letzteres durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf erhitztes Aluminium her, ein Verfahren, welches noch heute allgemein angewendet wird. Biltz<sup>3)</sup> andererseits hat beobachtet, dass in gewissen Fällen reines, frisch bereitetes Aluminiumchlorid lediglich zerstörend wirkt und ein altes, schon etwas corrodirtes Präparat vorzuziehen ist.

Dass Chlor auf metallisches Aluminium einwirkt, ist eine wohlbekanntes Thatsache, doch hat man von derselben im Laboratorium bei der Darstellung des Chlorids bisher nur selten Gebrauch gemacht. Und doch ist dieses Verfahren, besonders, wenn man flüssiges Chlor zur Verfügung hat, bei weitem das bequemste. Auch ist das auf diesem Wege gewonnene Reagens äusserst wirksam<sup>4)</sup>.

Ungefähr 50 g gut gewaschener und getrockneter Aluminium-spähne werden in ein Verbrennungsrohr eingefüllt und durch Pfropfen von Asbestwolle an ihrem Platz festgehalten. Das Rohr wird dann auf den Verbrennungssofen gelegt, an einem Ende mit der Chlorbombe

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 227, 110.

<sup>2)</sup> Stockhausen und Gattermann, diese Berichte 25, 3521.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 1960.

<sup>4)</sup> Nachdem ich diese Arbeit in Druck gegeben hatte, wurde ich darauf aufmerksam gemacht, dass Erdmann diese Methode in seiner Einleitung zur Darstellung von anorganischen Präparaten empfiehlt. Ebenso empfiehlt Thorp (Inorg. Preparations, Boston) diese Methode zur Darstellung von kleinen Mengen Aluminiumchlorid.

und am anderen mit Hülfe eines Asbeststopfens mit einer eisernen Vorlage in Verbindung gesetzt<sup>1)</sup>. Der der Vorlage nächstliegende Theil des Rohres wird dann erhitzt und ein schneller Strom trocknen Chlors eingeleitet. Das Gas greift, vorausgesetzt, dass der Strom rasch genug ist, den kalten Theil des Metalles sofort an. Die Reactionswärme ist sehr gross und erhält das Metall auf eine Länge von etwa 8—10 cm im Glühen. Im Verlauf von  $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$  Stunden ist die Reaction beendigt. Die Ausbeute beträgt gewöhnlich 190—200 g Aluminiumchlorid, d. h. ungefähr 80 pCt. der Theorie; in einigen Fällen wurden jedoch bis zu 90 pCt. der Theorie erhalten. Nach diesem Verfahren können 700—800 g Chlorid an einem Tage dargestellt werden, ohne dass man mehr als einen Ofen braucht. Das auf diesem Wege gewonnene Präparat ist äusserst wirksam und behält diese Eigenschaft anscheinend unvermindert bei, selbst wenn es Monate lang aufbewahrt wird.

#### Triphenyl-chlor-methan, $(C_6H_5)_3C.Cl$ .

Wie sich herausgestellt hat, geben 1 Th. Kohlenstofftetrachlorid, 3.5 Th. Benzol und ungefähr 1.25 Th. Aluminiumchlorid die besten Ausbeuten. Kohlenstofftetrachlorid und Benzol müssen über Chlorcalcium scharf getrocknet und sorgfältig fractionirt werden. Die beiden Flüssigkeiten werden in einen Rundkolben gethan, der in der Anordnung von Anschütz<sup>2)</sup> mit einem laugen Rückflusskühler versehen ist. Das Aluminiumchlorid wird in Antheilen von ungefähr 10 g hinzugefügt. Die Reaction ist stürmisch, doch habe ich nicht versucht, sie durch Kühlen zu mässigen. Nachdem alles Chlorid eingetragen ist, wird die Mischung noch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die nächste Operation, das Zersetzen des Aluminiumchlorids, erfordert gewisse Vorsichtsmaassregeln. Die abgekühlte Mischung wird in dünnem Strahl auf eine grosse Menge zerstoßenen Eises ausgegossen, wobei die das Eis enthaltende Schale durch eine Kältemischung gekühlt wird. Das Zufügen des Reactionproductes muss langsam und unter stetem Umrühren erfolgen. Von Zeit zu Zeit giebt man auch etwas Benzol hinzu, um das Triphenylchloromethan in Lösung zu halten. Nachdem Alles eingetragen ist, trennt man im Scheidetrichter die Benzollösung vom Eis und Wasser und schüttelt sie je einmal mit salzsäurehaltigem Wasser, sowie mit reinem Wasser durch, wobei es rathsam ist, die Flüssigkeiten nicht länger als irgend nöthig mit einander in Berührung zu lassen. Dann wird die Benzollösung über Chlorcalcium gut getrocknet und auf dem Wasserbade so weit als möglich concentrirt. Beim Abkühlen

<sup>1)</sup> Gattermann, Praxis des organischen Chemikers. III. Aufl.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 235, 154.

scheidet sich alsdann bereits über die Hälfte an reinem Triphenylchlormethan in grossen Krystallen ab. Diese werden abfiltrirt und ein- oder zwei-mal mit trockenem Aether gewaschen, in welchem die Chlorverbindung nicht sehr löslich ist. Das Filtrat wird zunächst unter gewöhnlichem Druck auf dem Wasserbade concentrirt und dann im Vacuum soweit als möglich vom Benzol befreit. Die zurückbleibende, sehr concentrirte Lösung wird mit trockenem Aether vermischt wodurch eine neue, erhebliche Menge der Chlorverbindung gefällt wird. Diese wird wie der erste Krystallanschuss behandelt und ist ebenso rein, wenn sie auch eine leichte, röthliche Färbung zurückbehält. Die Mutterlauge wird wiederum zunächst durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck vom Aether befreit und dann unter vermindertem Druck weiter concentrirt; hierbei liefert sie noch eine dritte Portion Krystalle. Auf diesem Wege lässt sich das Triphenylchlormethan sowohl von färbenden Bestandtheilen, wie von Triphenylcarbinol befreien, welche beide in Aether leicht löslich sind. Die letzten Mutterlauen enthalten schliesslich alle färbenden Producte; in mehreren Fällen habe ich die Lösungen zu einem dicken Syrup eingedampft, Letzteren auf einer porösen Platte getrocknet und mit Wasser ausgekocht. Ich erhielt hierdurch beträchtliche Mengen Triphenylcarbinol, doch niemals irgend welche Andeutungen für die Gegenwart von Triphenylmethan. Die Ausbeute an reiner Chlorverbindung schwankt zwischen 70 und 85 pCt., während sich gleichzeitig soviel Carbinol bildet, dass die Gesamtausbeute 90–95 pCt. der Theorie erreicht.

In der folgenden Tabelle sind einige der gewonnenen Resultate zusammengestellt:

Nr. des Versuchs	Tetrachlorkohlenstoff	Benzol	Aluminiumchlorid	Triphenylchlormethan	Procente der Theorie	Triphenylcarbinol
	g	g	g	g		g
I.	300	1000	300	390	72	22
II.	360	1500	410	500	71	—
III.	39	150	50	51	78	10
IV.	129	500	150	201	87	—

Es ist schon erwähnt worden, dass das nach diesem Verfahren dargestellte Triphenylchlormethan nahezu rein ist und für die meisten Reactionen ohne weitere Reinigung verwendet werden darf. Es schmilzt gewöhnlich bei 108–112°, während Hemilian<sup>1)</sup> 105–115° angiebt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 1203.

Bei der vorliegenden Substanz liefert folgende Methode der Chlorbestimmungen ebenso gute Resultate, wie das Verfahren von Carius. Die Chlorverbindung wurde in 2-procentigem alkoholischem Kali gelöst und kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde der Alkohol verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, durch Filtriren vom Triphenylcarbinoläther getrennt und im Filtrat das Chlor in der üblichen Weise mit Silbernitrat bestimmt.

In der folgenden Uebersicht sind die Analysenresultate zusammengestellt, welche mit den Substanzen aus den Versuchen I, III und IV der vorstehenden Tabelle erzielt wurden. Die Chlorverbindungen waren in drei verschiedenen Krystallanschüssen gewonnen, jeder Anschuss wurde für sich untersucht.

	I. Krystall- anschuss	II. Krystall- anschuss	III. Krystall- anschuss	Berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C.Cl
I.	12.35	12.74	12.69	12.75
III.	12.45	12.48	12.49	12.75
IV.	12.62	12.60	12.56	12.75

Das nach diesem Verfahren gewonnene Product darf mithin als nahezu rein angesehen werden. Um es absolut rein zu erhalten, kann man es aus Benzol allein umkrystallisiren oder, besser, aus einer concentrirten Benzollösung durch trocknen Aether fällen.

Auf diesem Wege können grosse Mengen reinen Triphenylchlor-methans weit leichter dargestellt werden, als nach dem älteren Verfahren von Hemilian (l. c.), durch Behandlung von Triphenyl-carbinol mit Phosphorpentachlorid.

Zum Schluss möchte ich den HHrn. A. G. Marion, H. W. Emerson und J. L. Woods für ihre gütige Mitwirkung bei der Ausführung einiger der obigen Versuche meinen besten Dank aussprechen.

Chemisches Laboratorium der Universität von Michigan.