

jodid; es war bei weitem löslicher in Wasser als das Tetramethylpiperazoniumjodid. Es wurde in das Chloroplatinat, $C_4H_8N_2(CH_3)_2(C_2H_5)_2.PtCl_6$, übergeführt.

Ber. Pt 33.62. Gef. Pt 33.75.

Das Chloroplatinat war auch in warmem Wasser ausserordentlich schwer löslich; ähnliche Lösungsverhältnisse zeigte das Chloroaurat; das Pikrat war in Alkohol unlöslich, in warmem Wasser ziemlich schwer löslich.

Upsala, Universitätslaboratorium.

27. A. Bistrzycki und C. Herbst: Triphenylessigsäure aus Diphenylchloroessigsäure.

(Eingeg. am 22. December 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Vor kurzem hat der Eine von uns gemeinsam mit Wehrbein¹⁾ ein bequemes Verfahren angegeben, um tertiäre, rein aromatische Säuren durch Condensation von Benzilsäure mit Homologen des Benzols darzustellen. Aus letzterer Säure und Toluol wurde so die Diphenyl-*p*-tolylelessigsäure, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.CH_3).COOH$, erhalten.

Unsere Versuche, diese Methode auch auf das Benzol selbst auszudehnen, um in analoger Art zu der besonders interessanten Triphenylessigsäure zu gelangen, schlugen fehl. Kocht man Benzilsäure, in überschüssigem Benzol gelöst, mit Zinntetrachlorid, so wird sie fast quantitativ zu der sogenannten Dibenzilsäure²⁾, $C_{28}H_{22}O_5$, anhydriert. Eine Einwirkung auf das Benzol findet dabei nicht statt.

Wir haben indessen gefunden, dass die Triphenylessigsäure, welche bisher nicht leicht zu erhalten war, von der Benzilsäure aus indirect unschwer zugänglich ist, indem die Benzilsäure zunächst in die Diphenylchloroessigsäure übergeführt und diese dann mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid condensirt wird.

Die bis jetzt noch nicht beschriebene

Diphenylchloroessigsäure, $(C_6H_5)_2CCl.CO_2H$,

lässt sich leicht erhalten, wenn man 20 g käufliche Benzilsäure mit 20 ccm Phosphoroxychlorid so lange gelinde erwärmt (nicht kocht), bis die Säure in Lösung gegangen ist und das Gemisch sich roth zu färben beginnt. Die beim Erkalten zu einem dicken Brei erstarrte Mischung wird in ungefähr 1 L kaltes Wasser eingetragen und damit

¹⁾ Bistrzycki und Wehrbein, diese Berichte 34, 3080 [1901].

²⁾ Jena, diese Berichte 2, 385 [1869].

so lange (1—1½ Stdn.) unter zeitweisem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis die ausgeschiedene, rohe Diphenylchloroessigsäure ganz fest geworden ist. Die Säure wird abgesaugt, getrocknet und aus Benzol-Ligroin unter Vermeidung langen Kochens umkrystallisirt.

0.1963 g Sbst.: 0.4900 g CO₂, 0.0850 g H₂O. — 0.2102 g Sbst.: 0.1218 g AgCl.

C₁₄H₁₁O₂Cl. Ber. C 68.15, H 4.46, Cl 14.40.

Gef. » 68.08, » 4.81, » 14.34.

Die Diphenylchloroessigsäure¹⁾ krystallisirt in rhombischen Tafeln mit schief angesetzten Randflächen. Schmp. 118—119° unter Zersetzung. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht löslich, ausser in Ligroin, in welchem sie sich erst beim Kochen schwer löst. Die Ausbeute an umkrystallisirter Säure beträgt 14 g.

Zur Darstellung der

Triphenylessigsäure, C₆H₅)₃C.CO₂H,

wurden 5 g Diphenylchloroessigsäure mit 55 ccm krystallisirbarem Benzol (Kahlbaum) und 5 g frischem (käuflichem) Aluminiumchlorid unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hatte (etwa 1 Std. lang). Die warme Benzollösung wurde zunächst mit ungefähr 12-procentiger heisser Salzsäure, dann mit Wasser und endlich zwei Mal mit stark verdünnter, etwa 30° warmer Kalilauge durchgeschüttelt. Die vom Benzol getrennte alkalische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und die ausfallende Triphenylessigsäure aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, aus dem sie rein mit dem Schmp. 264° erhalten wurde.

0.1823 g Sbst.: 0.5568 g CO₂, 0.0950 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₂. Ber. C 83.33, H 5.55.

Gef. » 83.30, » 5.78.

Die Ausbeute an reiner Säure betrug etwa 1.5 g, d. h. 25 pCt. der theoretischen Menge. Aus den alkoholischen Mutterlaugen lassen sich meist noch weitere kleine Mengen der Säure gewinnen. Die Ausbeute hängt in hohem Grade von der Qualität des angewandten Aluminiumchlorids ab.

Als relativ beste der bisher bekannten Darstellungsarten der Triphenylessigsäure empfehlen G. Heyl und V. Meyer²⁾, zunächst das Triphenylessigsäurenitril nach der Vorschrift von E. und O. Fischer³⁾ herzustellen, dieses durch 50-stündiges Kochen mit alkoholischem Kali in das Amid zu verwandeln und Letzteres in Antheilen von je 0.2 g

¹⁾ Hr. Schmitz ist im unterzeichneten Laboratorium mit der genaueren Untersuchung dieser Säure beschäftigt.

²⁾ Diese Berichte 28, 2782 [1895]. ³⁾ Ann. d. Chem. 194, 260 [1878].

zu verseifen¹⁾. Die Methode von Elbs und Tölle²⁾ zur Darstellung der Säure aus Trichloressigsäure, Benzol und Aluminiumchlorid liefert nur 5 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute.

Wir glauben, dass unser oben geschildertes Verfahren der Methode von Heyl und V. Meyer in jeder Hinsicht bei weitem vorzuziehen ist. Wenn es sich um die Darstellung kleiner Mengen von Triphenylessigsäure handelt, dürfte es auch schneller zum Ziele führen als die Vorschrift von Elbs und Tölle.

Freiburg (Schweiz). I. Chem. Laboratorium der Universität.

28. Alf. Werner: Die Ammoniumsalze als einfachste Metallammoniak.

(Eingeg. am 22. Dec. 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Hinrichsen.)

»Metallammoniaksalze sind Verbindungen, die nach derselben Reaction aus Ammoniak und Metallsalzen entstehen, nach der sich Chlorammonium aus Salzsäure (welche als Haloïdsalz des Wasserstoffs aufgefasst werden kann) und Ammoniak bildet.« Diese von mir früher³⁾ aufgestellte Definition führt dazu, die Ammoniumsalze den Metallammoniak zuzuordnen, und diese Zugehörigkeit hat in constitutioneller Richtung zu der von mir veröffentlichten Ammoniumtheorie geführt⁴⁾, die in folgender Ammoniumsalzformel ihren einfachsten Ausdruck findet:



In ihr ist das Ammoniakmolekül durch eine Nebervalenz an das Wasserstoffatom der Säure gebunden. Der Wasserstoff der Säure spielt somit in den Ammoniumsalzen dieselbe Rolle, wie das Metallatom der Metallsalze in den durch Ammoniak-»Anlagerung« gebildeten Metallammoniak, wie z. B. Pt und Co in $Cl_2Pt(NH_3)_2$ und $(NO_2)_3Co(NH_3)_3$. Für diese »Anlagerungs«-Metallammoniak ist charakteristisch, dass ihre Säurereste dieselbe Function besitzen, wie in den Verbindungen, aus welchen sie durch Anlagerung von Ammoniak entstanden sind.

Diese zwar zunächst nur schematische, auf Grund der analogen Bildung entwickelte Ableitung ermöglicht es, die Constitution sämt-

¹⁾ Nach Bouveault, Bull. Soc. Chim. [3] 9, 370 [1893].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 32, 624 [1885].

³⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 3, 267 [1893].

⁴⁾ Den Grundgedanken hatte ich schon früher angedeutet. (Zeitschr. für anorg. Chem. 3, 327 [1893].)