

0.2074 g Sbst.: 0.6670 g CO₂, 0.1229 g H₂O.

C₂₀H₁₈O. Ber. C 87.59, H 6.57.

Gef. » 87.71, » 6.58.

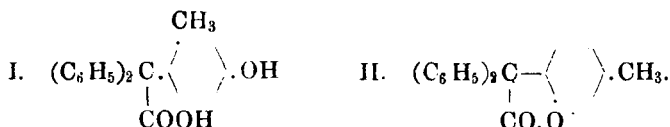
Wir haben bereits die Grignard'sche Reaction auch auf den *o*- und den *m*-Toluylsäuremethylester übertragen. Ueber die hierbei erhaltenen Resultate gedenken wir demnächst zu berichten.

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

102. R. Geipert: Die Condensation von Benzilsäure mit Phenolen¹⁾.

(Eingegangen am 5. Februar 1904.)

Bistrzycki und Nowakowski²⁾ haben gezeigt, dass die Benzilsäure sich leicht mit Phenol, sowie mit den drei Kresolen condensirt. Der Benzilsäurerest greift dabei und zwar vermittelt des Carbinolkohlenstoffatoms entweder in die *p*-Stellung zum Phenolhydroxyl ein, und es entstehen *p*-Oxysäuren, z. B. von der Formel I (mit dem *m*-Kresol), oder er tritt in die *o*-Stellung zum Phenolhydroxyl, indem sich das Lacton einer *o*-Oxysäure (Formel II) bildet:



Die so erhaltene *p*-Oxytriphenylessigsäure und ihre beiden Homologen haben als Ausgangsmaterial zu einer Reihe interessanter Untersuchungen gedient³⁾.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. A. Bistrzycki habe ich weitere Phenole mit Benzilsäure condensirt, nämlich drei Xylenole, das Thymol, das Carvacrol und die beiden Naphtole.

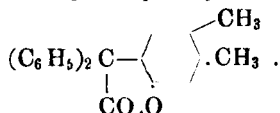
¹⁾ Vergl. die Inaug.-Dissertation des Verf. Freiburg (Schweiz), 1900.

²⁾ Diese Berichte **34**, 3063 [1901].

³⁾ Bistrzycki und Herbst, diese Berichte **34**, 3073 [1901]; **35**, 3133 [1902]; **36**, 2333, 3565 [1903]; Bistrzycki und Zurbriggen, diese Berichte **36**, 3558 [1903].

Benzilsäure und *o*-Xylenol:

2-Oxy-4.5-dimethyl-triphenylessigsäurelacton,

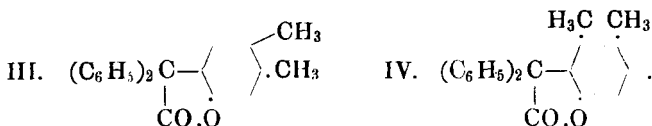


Die Condensation von Benzilsäure mit den verschiedenen Phenolen wurde analog den Angaben von Bistrzycki und Nowakowski (l. c.) über die Paarung von Benzilsäure und Phenol vorgenommen: 6 g Benzilsäure und 4 g *o*-Xylenol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\cdot\text{OH}$ (1 : 2 : 4), werden, in 120 ccm Benzol gelöst, mit 10 g Zinntetrachlorid auf dem Wasserbade 15 Minuten unter Rückfluss gekocht. Die Lösung färbt sich dabei erst schwach gelb, wird dann trübe und zuletzt unter Abscheidung einer kleinen Menge harziger Producte wieder klar. Nach dem Erkalten wird sie im Scheidetrichter mit überschüssiger, nicht allzu verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt, wobei alles Zinn als Zinnsäure abgeschieden wird. Von den entstandenen beiden Schichten wird die obere, gelb gefärbte Benzolschicht abgehoben, klar filtrirt und an der Luft verdunsten gelassen. Wird der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt, so werden 7 g (= 85 pCt. der theoretischen Ausbeute) derbe, meist tafelförmig ausgebildete Krystalle erhalten vom Schmp. 178°. Sie sind leicht löslich in kaltem Benzol oder siedendem Eisessig, in kochendem Alkohol mässig, noch weniger in Ligroin löslich.

0.0870 g Sbst.: 0.2683 g CO_2 , 0.0465 g H_2O . $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 84.08, H 5.73.

Gef. » 84.10, » 5.94.

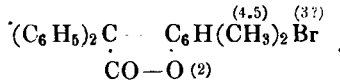
Die Verbindung wird von kalter, verdünnter Natriumcarbonatlösung nicht und selbst von siedender, verdünnter Kalilauge nur langsam aufgenommen, zeigt also den erwarteten Lactoncharakter, entsprechend der Formel III.



Die Bildung einer *p*-Oxysäure war ausgeschlossen, weil die *p*-Stellung zum Phenolhydroxyl im *o*-Xylenol besetzt ist. Die Formel IV für das Condensationsproduct erscheint zwar nicht gänzlich unmöglich, ist jedoch viel weniger wahrscheinlich als III, da sie ein benachbartes Tetrasubstitutionsproduct des Benzols vorstellen würde

und sich solche Producte bei Condensationen bekanntlich¹⁾ nicht leicht bilden.

Brom-2-oxy-4.5-dimethyl-triphenylessigsäurelacton,



Das obige Lacton (3 g) wird bei 2-stündigem Kochen mit Brom (1.9 g) in Eisessiglösung (45 ccm) in ein Monobromproduct übergeführt, das beim Erkalten der Lösung in weissen Nadelchen auskrystallisirt (1.5 g). Schmp. 161° nach vorhergehendem Erweichen.

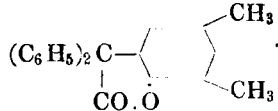
0.2039 g Sbst.: 0.0959 g AgBr.

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Br}$. Ber. Br 20.36. Gef. Br 20.02.

Das Brom ist wahrscheinlich in die Stellung 3 des *o*-Xylenolrestes eingetreten.

Benzilsäure und m-Xylenol.

2-Oxy-3.5-dimethyl-triphenylessigsäurelacton,



Die Reaction wurde mit dem *m*-Xylenol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2.\text{OH}$ (1:3:4), ganz ähnlich ausgeführt wie mit dem *o*-Isomeren. Kochdauer 12 Minuten. Die Benzolschicht hinterliess beim Abdunsten wieder einen krystallisirten, etwas orange gefärbten Rückstand, der aus Eisessig in Form weisser Täfelchen vom Schmp. 170° krystallisirte. Löslichkeit und Verhalten wie bei dem oben beschriebenen Isomeren aus *o*-Xylenol.

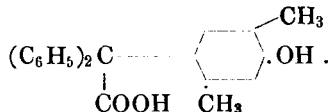
0.1016 g Sbst.: 0.3132 g CO_2 , 0.0552 g H_2O . — 0.1449 g Sbst.: 0.4446 g CO_2 , 0.0314 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 84.08, H 5.73.

Gef. » 84.07, 83.68, » 6.03, 6.24.

Benzilsäure und p-Xylenol.

4-Oxy-2.5-dimethyl-triphenylessigsäure,



Abweichend von den beiden obigen Fällen verläuft die Condensation von Benzilsäure mit *p*-Xylenol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2.\text{OH}$ (1:4:5), unter

¹⁾ Vergl. V. Meyer und Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie 2, 404.

Bildung einer *p*-Oxysäure. Das war zu erwarten, weil bei diesem Xylenol die *p*-Stellung zum Hydroxyl frei ist. Die Ausführung der Reaction war wieder die gleiche wie beim *o*-Xylenol; nur liess man die Mischung 20 Minuten lang kochen. Die abgehobene Benzollösung hinterlässt einen nur unbedeutenden Rückstand, nämlich das überschüssig angewandte *p*-Xylenol; dagegen fällt beim Ansäuern der filtrirten Sodalösung mit Salzsäure ein flockiger, weisser Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkrystallisirt, Blättchen vom Zersetzungspunkt 236—237° bildet. Sie sind in Alkohol und Eisessig in der Hitze ziemlich leicht löslich, in den sonstigen üblichen Lösungsmitteln mehr oder minder schwer löslich. Ausbeute etwa 85 pCt. der theoretischen.

0.0349 g Sbst.: 0.2756 g CO₂, 0.0538 g H₂O.

C₂₂H₂₀O₃. Ber. C 79.52, H 6.02.

Gef. » 79.20, » 6.29.

Elbs und Tölle¹⁾ haben schon auf die merkwürdig geringe Acidität der Triphenylelessigsäure hingewiesen. Bistrzycki und Nowakowski (l. c., S. 3065) haben angegeben, dass auch die *p*-Oxytriphenylelessigsäure eine nur schwache Säure ist, die sich mit Sodalösung nicht titriren lässt. Auch die vorliegende Säure ist auffällig schwach. Sie löst sich in der äquivalenten Menge halbnormaler Sodalösung selbst beim Kochen nicht klar auf. Erst bei Anwendung von etwa 1³/₄ Äquivalenten Natriumcarbonat ging die Säure beim Erhitzen in Lösung.

Acetylderivat, (C₆H₅)₂C[C₆H₂(CH₃)₂.O.COCH₃].COOH.

Bei 10 Minuten langem Kochen der obigen Säure (2 g) mit Essigsäureanhydrid (12 g) und entwässertem Natriumacetat (4 g) entsteht ein Product, das sich nach Wasserzusatz als Oel abscheidet. Es schmilzt, aus Eisessig zwei Mal umkrystallisirt, bei 230—231° unter Zersetzung.

0.1510 g Sbst.: 0.4235 g CO₂, 0.0802 g H₂O. — 0.1515 g Sbst.: 0.4275 g CO₂, 0.0791 g H₂O.

C₂₄H₂₂O₄. Ber. C 77.00, H 5.88.

Gef. » 76.49, 76.96, » 5.90, 5.80.

Es liegt also ein Monoacetylderivat vor, und zwar eine Acetoxy-säure, weil es in schwach erwärmter, verdünnter Sodalösung klar löslich ist. Bei der analogen Acetyllirung der *p*-Oxytriphenylelessigsäure und der *m*-Kresyldiphenylelessigsäure entstehen Diacetylproducte, indem auch die Carboxylgruppe verändert wird.

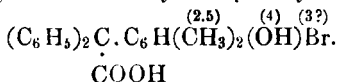
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 32, 625 [1885].

Das Natriumsalz der Acetoxysäure scheidet sich in flimmern- den Kryställchen ab, wenn die Lösung der Säure in verdünnter, warmer Sodalösung stark abgekühlt wird.

0.1980 g Sbst.: 0.0352 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Na}$. Ber. Na 5.81. Gef. Na 5.76.

Brom-4-oxy-2.5-dimethyl-triphenylessigsäure,



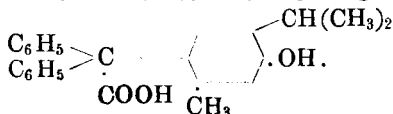
Die Bromirung der Oxysäure aus *p*-Xylenol erfolgte durch 1½- stündiges Kochen mit der äquimolekularen Menge Brom in Eisessig- lösung. Die nach vorsichtigem Zusatz von Wasser allmählich abge- schiedenen Krystalle wurden aus 90-procentiger Essigsäure umkrystal- lisirt. Schwach gelblich gefärbte Blättchen vom Schmp. 232—235°. In der Hitze leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Chloroform.

0.2050 g Sbst.: 0.0924 g AgBr.

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{Br}$. Ber. Br 19.46. Gef. Br 19.18.

Benzilsäure und Thymol.

p-Thymolyl-diphenyl-essigsäure¹⁾
(4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-triphenylessigsäure),



Die Condensation mit Thymol ergibt, wie die mit dem analog gebauten *p*-Xylenol, ausschliesslich eine *p*-Oxysäure. Zur Verwendung gelangten 6 g Benzilsäure, 4 g Thymol, 10 g Zinntetrachlorid und 120 ccm Benzol. Kochdauer 15 Minuten. Aus der von der Benzol- schicht getrennten und von der Zinnsäure abfiltrirten Natriumcarbonat- lösung scheidet sich — abweichend von den bisher beschriebenen Fällen — ein schwer lösliches, krystallinisches Natriumsalz ab, und zwar um so schneller und reichlicher, je concentrirter die Lösung ist. Ein Theil der entstandenen Säure bleibt als Natriumsalz in Lösung und wird erst auf Zusatz von Salzsäure als freie Säure gefällt. Ausbeute fast quan-

¹⁾ Die Bezeichnung *p*-Thymolyl für das Radical $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OH})$ ist von Decker eingeführt worden. (Diese Berichte 35, 3218, Anm. 1 [1902]).

Analog wird im Folgenden der Rest $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OH})$ »*p*-Carvacrolyl« genannt.

titativ. Die erhaltene Säure bildet, aus Eisessig unter Wasserzusatz umkrystallisirt, prismatische Krystalle, die bei 197—198° schmelzen, schon vorher aber etwas erweichen. Sie sind bereits in der Kälte leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aether, ferner ziemlich leicht löslich in kaltem Chloroform und heissem Benzol, so gut wie unlöslich in Ligroin.

0.0962 g Stbst.: 0.2819 g CO₂, 0.0587 g H₂O.

C₂₄H₂₄O₃. Ber. C 80.00, H 6.67.³

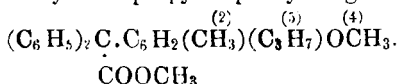
Gef. » 79.92, » 6.78.

Bemerkenswerth ist, dass diese Säure stärker ist als die vom *p*-Xylenol und vom Carvacrol sich ableitenden analogen Säuren. Sie löst sich nämlich — im Gegensatz zu Letzteren (s. d.) — schon in einer annähernd äquivalenten Menge kochender, halb-normaler Sodaauflösung auf. Besondere Versuche ergaben, dass diese Verschiedenheit, die übrigens noch weiter studirt werden soll, nicht etwa durch eine grössere Löslichkeit der Thymolylsäure in siedendem Wasser bedingt wird.

Die Säure ist vermittels Alkohol und Salzsäuregas ebensowenig esterificirbar wie die *p*-Oxytriphenyllessigsäure (Bistrzycki und Nowakowski, l. c., S. 3066), und zwar weder in der Kälte, noch in der Wärme, weder nach dem Verfahren von E. Fischer und Speyer¹⁾, noch nach der Methode, die V. Meyer²⁾ für sehr kohlenstoffreiche, mehr als 2 Phenyle enthaltende Säuren empfohlen hat. Die indirecte Esterificirung der Säure unter Verwendung ihres Kaliumsalzes und von Alkyljodid gelang hingegen ohne Schwierigkeit.

Methylthymolyl-diphenyllessigsäuremethylester³⁾

(4-Methoxy-2-methyl-5-isopropyl-triphenyllessigsäuremethylester),



Werden 2 g Thymolyl-diphenyllessigsäure mit 0.8 g festem Kalihydrat und 10 g Methylalkohol 7 Stunden auf etwa 105° erhitzt, so bildet sich ein Methylester, der aus Methylalkohol, in welchem er selbst in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, in langen, wasserhellen Prismen krystallisirt. Leicht löslich in kaltem Chloroform oder heissem Eisessig. Schmp. 145—146°.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1150 und 3252 [1895].

²⁾ Diese Berichte 28, 2774 und 2787 [1895].

³⁾ Die Bezeichnung »Methylo« ist hier im Sinne von 'Anschütz' gebraucht, der vorgeschlagen hat (Ann. d. Chem. 306, 28), die an Stelle des Wasserstoffs alkoholischer Hydroxyle in Oxycarbonsäuren eingetretenen Alkyle durch ein angehängtes »o« zu kennzeichnen.

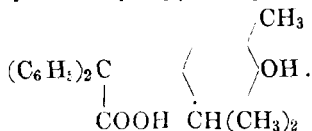
0.1500 g Sbst.: 0.4427 g CO₂, 0.0368 g H₂O.

C₂₆H₂₈O₃. Ber. C 80.41, H 7.22.

Gef. » 80.49, » 7.17.

Benzilsäure und Carvacrol.

p-Carvacrolyl-diphenyl-essigsäure
(4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-triphenylessigsäure),



Die bei dieser Condensation erhaltene *p*-Oxysäure krystallisirt aus wässrigem Alkohol in pyramidenförmigen Krystallen, die bei 241^o unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute etwa 82 pCt. der theoretischen. Leicht löslich in siedendem Alkohol, etwas weniger in Eisessig, sehr schwer löslich in kochendem Benzol oder Chloroform.

0.0945 g Sbst.: 0.2769 g CO₂, 0.0584 g H₂O.

C₂₄H₂₄O₃. Ber. C 80.00, H 6.67.

Gef. » 79.91, » 6.86.

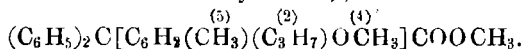
Die vorliegende Säure ist merklich schwächer als die ihr isomere Säure aus Thymol. Sie löst sich nämlich vollständig erst in etwa 1½ Aequivalenten halbnormaler kochender Sodalösung. Wendet man eine 1/10-normale Sodalösung an, so genügen selbst 3 Aequivalente nicht, um die Säure beim Kochen klar zu lösen; vielmehr bleibt das Gemisch etwas trübe und trübt sich beim Erkalten noch mehr.

Das Natriumsalz der Carvacrolylsäure ist im Gegensatz zum Natriumsalz des Thymolderivates leicht löslich. Das Silbersalz, in der üblichen Weise aus einer schwach ammoniakalischen Lösung der Säure ausgefällt, wurde als ein schwach gelblich gefärbter Niederschlag erhalten.

0.1796 g Sbst.: 0.0410 g Ag.

C₂₄H₂₃O₃Ag. Ber. Ag 23.08. Gef. Ag 22.83.

Methylocarvacrolyl-diphenyl-essigsäuremethylester
(4-Methoxy-5-methyl-2-isopropyl-triphenylessigsäure-
methylester),

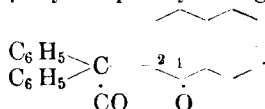


Darstellung wie die des isomeren Thymolabkömmlings. Kurze Prismen vom Schmp. 137—138^o. In Methylalkohol ziemlich schwer, in heissem Eisessig oder kaltem Chloroform leicht löslich.

0.1500 g Sbst.: 0.4410 g CO₂, 0.0988 g H₂O.
 C₂₆H₂₈O₃. Ber. C 80.41, H 7.22.
 Gef. » 80.18, » 7.32.

Benzilsäure und α-Naphtol.

1-Oxy-2-naphtyl-diphenyllessigsäurelacton,

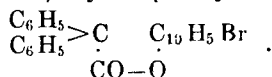


Die in diesem Falle angewandten Mengenverhältnisse waren die folgenden: 9 g Benzilsäure, 6 g α-Naphtol (statt der äquivalenten Menge von 5.7 g), 15 g Zinntetrachlorid und 200 ccm Benzol. Kochdauer 10 Minuten. Die Reactionsbedingungen und die Verarbeitung des Reactionsproductes waren dieselben, wie sie zu Anfang für das o-Xylenol angegeben worden sind. Hervorzuheben ist, dass der Benzilsäurerest nicht, wie eigentlich erwartet wurde, in die *p*-Stellung zum Naphtolhydroxyl tritt, sondern ausschliesslich in die *o*-Stellung, indem sich wieder ein Lacton bildet. Dasselbe hinterbleibt beim Verdunsten der Benzollösung in guter Ausbeute als krystallinischer Rückstand, der aus starkem Alkohol in farblosen Blättchen krystallisirt. Einen scharfen Schmelzpunkt besitzen sie nicht. Sie beginnen bei 145° zu erweichen, zersetzen sich dann allmählich, bis sie bei 190° vollständig geschmolzen sind. Sie sind ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig, kaltem Benzol, Chloroform, sehr schwer in Ligroin. Von verdünnter, kochender Kalilauge werden sie langsam gelöst, von warmer Sodalösung nicht. Zur vollständigen Reinigung muss die Verbindung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt werden.

0.1503 g Sbst.: 0.4712 g CO₂, 0.0690 g H₂O.
 C₂₄H₁₆O₂. Ber. C 85.71, H 4.76.
 Gef. » 85.50, » 5.10.

Versuche, die entsprechende Oxysäure aus der alkalischen Lösung des Lactons durch Essigsäure auszufällen und rein darzustellen, schlugen fehl, weil diese Säure beim Trocknen wieder in das Lacton zurückging.

Brom-1-oxy-2-naphtyl-diphenyllessigsäurelacton,



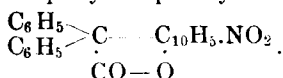
Das obige Lacton (1 Mol.) wurde in Eisessig gelöst und nach Zusatz von Brom (1/4 Mol.) 4 1/2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Schon dabei, mehr noch beim Erkalten der Lösung schieden sich gut

ausgebildete Krystalle aus, die, aus Eisessig umkrystallisirt, wasserhelle Prismen vom Schmp. 205° bildeten. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger in heissem Eisessig, noch weniger in siedendem Alkohol.

0.2027 g Sbst.: 0.0914 g AgBr.

C₂₄H₁₅O₂Br. Ber. Br 19.28. Gef. Br 19.19.

Nitro-1-oxy-2-naphtyl-diphenylelessigsäurelacton,



3 g Lacton werden in 40 ccm Eisessig gelöst und bei 60° mit 6 ccm Salpetersäure (D = 1.52) versetzt. Augenblicklich beginnt die Abscheidung goldgelber Blättchen, die nach 3 Stunden beendet ist. Ausbeute 2.5 g. Die Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 241°. Leicht löslich in kaltem Chloroform oder heissem Benzol, ziemlich schwer in siedendem Eisessig, noch schwerer in kochendem Alkohol.

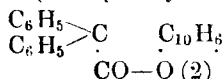
0.0956 g Sbst.: 0.2655 g CO₂, 0.0360 g H₂O. — 0.2204 g Sbst.: 7.6 ccm N (22°, 760 mm).

C₂₄H₁₅O₄N. Ber. C 75.59, H 3.93, N 3.67.

Gef. » 75.73, » 4.18, » 3.91.

Benzilsäure und β-Naphtol.

2-Oxy-1(?)-naphtyl-diphenylelessigsäurelacton,



Die Reaction zwischen Benzilsäure und β-Naphtol verläuft etwas langsamer als mit dem α-Isomeren. Kochdauer 30 Minuten unter sonst gleichen Bedingungen. Auch hier entsteht ausschliesslich und in reichlicher Ausbeute ein Lacton, das aus der Benzolschicht wieder durch Verdunsten des Lösungsmittels isolirt wurde und, aus Eisessig umkrystallisirt, klare, derbe Tafeln vom Schmp. 183° bildete. Dieses β-Naphtolderivat unterscheidet sich bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse vom α-Naphtolisomeren durch seine geringe Löslichkeit in siedendem Alkohol.

0.2075 g Sbst.: 0.6508 g CO₂, 0.0899 g H₂O.

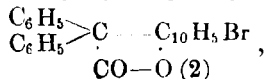
C₂₄H₁₆O₃. Ber. C 85.71, H 4.76.

Gef. » 85.55, » 4.81.

Es ist zwar nicht ganz ausgeschlossen, dass der Benzilsäurerest in die Stellung 3 des Naphtolkernes eingegriffen hat; wahrscheinlicher aber ist der Eintritt in die Stellung 1.

Das Lacton ist wenig reactionsfähig. Es blieb z. B., mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° erhitzt, unverändert.

Brom-2-oxy-1(?) -naphthyl-diphenylelessigsäurelacton,



wurde durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf eine Eisessiglösung des Lactons bei mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler erhalten. Wasserhelle, lange Prismen (aus Eisessig) vom Schmp. 162—164°, die sich leicht in Benzol oder Chloroform, ziemlich leicht in heissem Eisessig, schwer in heissem Alkohol lösen.

0.2037 g Sbst.: 0.0944 g AgBr. — 0.2020 g Sbst.: 0.0940 g AgBr.

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}$. Ber. Br 19.28. Gef. Br 19.72, 19.80.

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

103. Otto Ruff und Wilhelm Plato:

Ueber die Darstellung und die physikalische Beschaffenheit einiger neuer Fluorverbindungen.

Titantetrafluorid, Zinntetrafluorid, Antimonpentafluorid, sowie gemischte Antimon-Trifluoride und -Pentafluoride.

(Zum Theil gemeinschaftlich mit Hrn. Hugo Graf.)

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 25. Januar 1904 von Hrn. Otto Ruff.)

Der Eine von uns hat gemeinschaftlich mit Hrn. Ipsen eine Darstellung des Titantetrafluorids aus dem Titantetrachlorid beschrieben¹⁾, der zu Folge das Fluorid durch Ueberleiten von wasserfreiem Flusssäuregas über erhitztes Titantetrachlorid hergestellt wird. Dies Verfahren war im Vergleich mit den anderen, damals beschriebenen Arbeitsmethoden das einfachste und erlaubte uns, so viel Material herzustellen, dass wir alle die in jener Abhandlung beschriebenen Reactionen damit ausführen konnten. Bei unseren Bemühungen, grössere Mengen dieses Materials für eine weitere Untersuchung in die Hand zu bekommen, gelang es uns, dies Verfahren noch weiter zu verein-

¹⁾ Diese Berichte 36, 1777 [1903].