

nach einer Darstellungsmethode von Oxy-flavonolen gesucht haben, fortwährend Phloroglucintrimethyläther dargestellt haben. Unser Vorrath ist jetzt aber völlig erschöpft, und das für die Darstellung des Phloroglucintrimethyläthers geeignete Rohmaterial — Rückstände von der Verarbeitung der Cotorinde — war jahrelang überhaupt nicht käuflich zu haben. Erst jetzt sind wir durch das Entgegenkommen der Firma E. Merck in Darmstadt in den Besitz einer Quantität dieses Productes gelangt, dessen Aufarbeitung jedoch noch längere Zeit erfordern wird.

Aus diesem Grunde haben wir es für angezeigt gehalten, diese vorläufige Mittheilung zu machen.

Bern, Universitätslaboratorium.

88. Julius Schmidlin: Die Magnesiumverbindung des Triphenyl-chlor-methans. Neue Darstellungsmethoden für Triphenyl-methan und Triphenyl-essigsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. schweizer. Polytechnicums in Zürich.]
(Eingegangen am 25. Januar 1906; mitgetheilt in der Sitzung am 29. Januar von Hrn. J. Houben.)

Die Verwerthung der Grignard'schen Reaction pflegt bei complicirteren Gebilden manche Schwierigkeiten zu bereiten, die indess durch Anwendung von Katalysatoren vermieden werden können. Sachs und Ehrlich ¹⁾ bedienten sich des Aethylmagnesiumbromides als Ueberträger, und Baeyer ²⁾ gab dem schon von Grignard ³⁾ angewandten Jodzusatz eine eigenartige, neue Form, indem er das Magnesium mit heissen Joddämpfen »activirte« und durch die dergestalt ermöglichte Heranziehung jodirter Aniline in den Bereich der Magnesiumarylhaloïd-Synthesen schöne Erfolge erzielte.

Die Triphenylhalogenmethane sind bis jetzt noch nicht mit Erfolg im Sinne der Grignard'schen Reaction verwendet worden, obschon die Einwirkung von Metallen auf diese Körper schon zu wiederholten Malen studirt worden ist und zu einigen interessanten Entdeckungen geführt hat.

Elbs ⁴⁾ hat schon 1884 mittelst Natrium das Halogen zu entziehen versucht, um zum Hexaphenyläthan zu gelangen; aber das Metall wirkte nicht ein. Andererseits lieferte mit Magnesium verschmolzenes Triphenylbrommethan Phenylendiphenylmethan, das schon

¹⁾ Diese Berichte 36, 2775 [1903].

²⁾ Diese Berichte 38, 2759 [1905].

³⁾ Compt. rend. 132, 1182 [1901].

⁴⁾ Diese Berichte 17, 700 [1884].

beim Erhitzen des Bromids für sich entsteht. Sodann hat Gomberg¹⁾ durch die Anwendung von Zink, das auf die Benzollösung des Triphenylchlormethans einwirkt, das so merkwürdige Triphenylmethyl entdeckt. Die Reduktion mit Eisessig und Zink unter Zusatz von Salzsäure und Zinnchlorür lieferte Ullmann und Borsum²⁾ einen Kohlenwasserstoff, den die genannten Autoren für das so lange gesuchte Hexaphenyläthan hielten, das sich aber den Untersuchungen Tschitschibabin's³⁾ zufolge als Diphenylmethyltetraphenylmethan erwies.

Ein Versuch, die Grignard'sche Reaction auf Triphenyljodmethan anzuwenden, wurde von Gomberg und Cone⁴⁾ beschrieben. Das Jodid wurde hierbei mehrere Tage lang mit Magnesium und Benzophenon in ätherischer Lösung erhitzt. Das Magnesium trat nicht in Reaction, und die gehoffte Bildung des Pentaphenyläthanol's unterblieb.

Auch Triphenylchlormethan wirkt nach eigenen Versuchen nach mehrtägigem Kochen der ätherischen Lösung nicht auf reines Magnesium ein; es bildet sich hierbei weder eine Magnesiumverbindung noch Triphenylmethyl.

Von grösster Bedeutung erweist sich hier ein Jodzusatz. Schon geringe Mengen Jod bewirken nach längerem Kochen eine theilweise Auflösung des Magnesiums, aber erst bei etwas reichlicher Bemessung des Katalysators erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit derart, dass die Flüssigkeit von selbst in's Sieden geräth. So genügen Dosen von 0.03—0.1 g Jod auf 10 g des Chlorids, um die ätherische Lösung, bei passend gewählter Concentration, einmal zum kräftigen Sieden erhitzt, im gelinden Sieden zu erhalten und die Reaction ohne Wärmezufuhr zu Ende zu führen. Es scheidet sich dabei die in Aether schwer lösliche Aetherverbindung des Magnesiumtriphenylchlormethans als gelbes Krystallpulver aus. Bei Mengen von 1—2 g Jod auf 10 g des Chlorids verläuft die Reaction stürmisch, der Aether kommt in heftiges Sieden, und die Magnesiumverbindung scheidet sich pulverförmig ab.

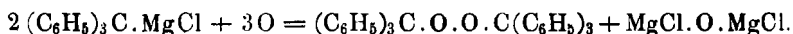
Mit demselben Erfolge kann man nach der Baeyer'schen Methode activirtes Magnesium verwenden. Da dasselbe sehr reich an Jod ist, so erhitzt sich die Lösung rasch zum Sieden. Bei Anwendung von reinem Benzol als Lösungsmittel tritt selbst bei starkem Jodzusatz keine Lösung des Magnesiums ein, auch keine Bildung von Triphenylmethyl.

Die Magnesiumverbindung konnte noch nicht in reinem Zustande zur Analyse gebracht werden zufolge ihrer grossen Empfindlichkeit gegen den Luftsauerstoff. Die Zusammensetzung entspricht immerhin,

¹⁾ Diese Berichte 33, 3162 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 35, 2677 [1902].

³⁾ Diese Berichte 37, 4709 [1904]. ⁴⁾ Diese Berichte 38, 2454 [1905].

wenn man von dem absorbirten Sauerstoff absieht, der Formel $(C_6H_5)_3C.MgCl$. Die leichte Oxydirbarkeit, welche die Vornahme aller Manipulationen im Wasserstoffstrom erforderlich macht, erinnert an das Triphenylmethyl Gomberg's, und dies besonders dadurch, dass sich das nämliche Oxydationsproduct, das Triphenylmethylperoxyd, bildet nach dem Reactionsschema:



Die Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans giebt durch Zersetzen mit Wasser und Säure in sehr guter Ausbeute Triphenylmethan. Es dürfte dies, da Gomberg das Triphenylchlormethan in vorzüglicher Ausbeute darstellen lehrte, die vortheilhafteste Methode zur Darstellung des Triphenylmethans sein.

Die Ueberführung der Magnesiumverbindung lässt sich aber nicht in der üblichen Weise bewerkstelligen, dass man die ätherische Lösung mit Wasser und Säure schüttelt oder gelinde erwärmt, sondern die Einwirkung muss bei höherer Temperatur durch die siedende verdünnte Säure auf die feste Magnesiumverbindung stattfinden. Verfährt man in gewohnter Weise, indem man zur ätherischen Lösung Wasser und Säure hinzufügt, und erhitzt dann den Aether unter Umschütteln zum Sieden, so erhält man merkwürdiger Weise reines Triphenylcarbinol in sehr guter Ausbeute. Da die Zersetzung im einen wie im andern Fall im Wasserstoffstrom vorgenommen wurde, um die Bildung von Triphenylmethylperoxyd zu vermeiden, so muss der Sauerstoff dem Wasser oder dem Aether entlehnt worden sein. Doch möchte ich nicht durch derartige Vermuthungen dem demnächst erfolgenden eingehenderen experimentellen Studium vorgreifen.

Durch Einwirkung trockner Kohlensäure und Zersetzen der complexen Magnesiumverbindung mit Wasser und Salzsäure erhält man in fast quantitativer Ausbeute (83 pCt. der Theorie) und in reinem Zustande Triphenylessigsäure, die auf diesem Wege nunmehr leicht und schnell in beliebigen Quantitäten dargestellt werden kann, während bis jetzt nur umständliche und nur ganz geringe Ausbeuten liefernde Verfahren zu Gebote standen.

Die Reactionsfähigkeit der Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans gegen Wasser erscheint im Vergleich zu anderen Magnesiumalkylhaloiden etwas vermindert, während sich die Oxydirbarkeit durch den Luftsauerstoff in verstärktem Maasse zeigt.

Ich möchte mir das Studium dieser Magnesiumverbindung vorbehalten, insbesondere mit Bezug auf die Möglichkeit, das Pentaphenyl- und Hexaphenyl-Aethan und das unsymmetrische Tetraphenyläthan darzustellen.

**Darstellung des Magnesium-triphenylmethylchlorids und
Ueberführung in Triphenylmethyl-peroxyd
durch den Luftsauerstoff.**

10 g gut getrocknetes, nach dem von Gomberg¹⁾ angegebenen Verfahren dargestelltes Triphenylchlormethan werden zusammen mit 0.05 g Jod in 50 ccm absolutem, über Natrium getrocknetem Aether unter Erwärmen gelöst und zur Lösung 2 g Magnesiumfeile hinzugefügt. Man erhitzt die Lösung am Rückflusskühler für einen Moment zum lebhaften Sieden und entfernt hierauf das Wasserbad. Hat man nur etwa 0.03 g Jod hinzugegeben, so hört das Sieden nach dem Entfernen des Wasserbades gewöhnlich auf, und es beginnt nach etwa 2 Minuten die Reaction, indem der Aether leise zu sieden anhebt, was etwa eine Stunde lang anhält. Bei einem Jodzusatz von 0.05—0.1 g bleibt nach dem Entfernen des Wasserbades der Aether noch etwa eine Stunde lang in ununterbrochenem, ziemlich lebhaftem Sieden.

Ein grösserer Zusatz an Jod beschleunigt die Reaction noch mehr, ist aber im übrigen zwecklos, da er nur das Präparat verunreinigt. Hat der Aether zu sieden aufgehört, so wird die Reaction beendet, indem man den Aether noch $\frac{1}{2}$ —1 Stde. auf dem Wasserbade im Sieden erhält. Während der ganzen Operation wird mittelst eines durch das Kühlrohr führenden und über dem Niveau der Flüssigkeit mündenden Glasrohrs ein trockner Strom von Wasserstoff eingeleitet. Diese derart erhaltene gelbliche Lösung mit den ausgeschiedenen Krystallen kann nun direct in die verschiedenen Reactionen eingeführt werden.

Im vorliegenden Fall werden die abgeschiedenen Krystalle durch Erwärmen mit 100 ccm über Natrium getrocknetem Benzol gelöst und die vom überschüssigen Magnesium durch Filtriren befreite Lösung mit trockner Luft behandelt. Es bildet sich hierbei ein gelblich weisser Niederschlag, während sich die gelbe Lösung allmählich rothbraun färbt in Folge von ausgeschiedenem Jod.

Die concentrirte Lösung wird mitsammt dem Niederschlag in einer Porcellanschale mit 60 ccm Wasser und 35 ccm concentrirter Salzsäure zersetzt und so lange erwärmt, bis alles Benzol abgedunstet ist. Die Flüssigkeit wird noch einige Minuten über directer Flamme zum Sieden erhitzt und die abgeschiedene braungelb gefärbte Substanz filtrirt und gewaschen. Das anhaftende Jod wird durch Erwärmen mit Sodalösung entfernt. Die gelbe krümelige Masse wird nach dem Waschen und Trocknen auf Thon mit 50 ccm Alkohol erwärmt und der von der entstandenen weinrothen Lösung abfiltrirte Rückstand abermals mit heissem Alkohol behandelt. Es hinterbleiben 1.5 g

¹⁾ Diese Berichte 33, 3147 [1900].

eines weisgelben, krystallinischen Pulvers, das bei 183—184° schmilzt. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol erhält man kleine, harte, farblose, glänzende Kryställchen vom Schmp. 185°. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit gelber Farbe, die alsbald in Braun bis Schwarz übergeht. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich Triphenylcarbinol aus.

Diese Reaction, der Schmelzpunkt, die Unlöslichkeit der Krystalle in Wasser, Alkohol und Aether, sowie die Analyse lassen das von Gomberg¹⁾ aus Triphenylmethyl durch Oxydation an der Luft erhaltene Peroxyd erkennen.

0.1279 g Sbst.: 0.4127 g CO₂, 0.0658 g H₂O.

C₃₅H₃₀O₂. Ber. C 88.03, H 5.79.

Gef. » 87.99, » 5.71.

Die alkoholische Lösung enthielt neben viel Triphenylmethan etwas Triphenyl-carbinol.

Ueberführung des Magnesium-triphenylmethylchlorids in Triphenyl-carbinol.

Die Zersetzung der ätherischen Lösung der Magnesiumverbindung mittels verdünnter Salzsäure, die unter sorgfältigem Luftabschluss im Wasserstoffstrom vorgenommen wurde, führte merkwürdigerweise unter diesen Bedingungen nicht zum erwarteten Triphenylmethan, sondern lieferte glatt Triphenylcarbinol. Eine spätere Untersuchung soll diese Erscheinung aufklären.

Zu einer, wie vorstehend beschrieben, aus 10 g Triphenylchlormethan und 0.05—0.1 g Jod bereiteten ätherischen Lösung, aus der sich ein Theil der Verbindung in Krystallen abgeschieden hat, fügt man, unter fortwährendem Einleiten von Wasserstoff, durch das Kühlrohr 80 ccm gewöhnlichen Aether hinzu. Nachdem man den Kolben in Kühlwasser gestellt hat, werden nach und nach 60 ccm Wasser, gemischt mit 40 ccm concentrirter Salzsäure, zugegeben, worauf man den Aether auf dem Wasserbade kurze Zeit zum Sieden erhitzt.

Es haben sich zwei völlig klare Schichten gebildet. Die aufschwimmende, von Jod rothbraun gefärbte Aetherschicht wird abgehoben, mit Wasser und zur Entfernung des Jods mit Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet.

Die fast farblose Lösung scheidet nach starkem Concentriren 7.1 g bei 154° schmelzende Krystalle ab, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol auf 162.5° steigt. Schmelzpunkt sowie Analyse ergeben, dass sich bei der auf diese Weise vorgenommenen Zersetzung Triphenyl-carbinol gebildet hat in einer Ausbeute von 73 pCt. der Theorie.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3157 [1900].

0.1444 g Sbst.: 0.4641 g CO₂. 0.0792 g H₂O.
 C₁₉H₁₆O. Ber. C 87.70, H 6.15.
 Gef. » 87.65 » 6.09.

Darstellung von Triphenyl-methan aus Triphenyl-chlor-methan.

Die Friedel und Crafts'sche Reaction in ihrer Anwendung auf Chloroform, Benzol und Aluminiumchlorid¹⁾, die bisher für die Triphenylmethan-Gewinnung einzig in Betracht kam, liefert ziemlich unbefriedigende Ausbeuten; ausserdem ist das Product unrein und muss erst durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden.

Seit Gombert²⁾ gezeigt hat, dass sich durch Einwirkung von Chloraluminium auf Tetrachlorkohlenstoff und Benzol in vorzüglicher Ausbeute Triphenylchlormethan erhalten lässt, haben Ullmann und Borsum³⁾ nach einer Methode gesucht, aus dem Chlorid das Triphenylmethan zu bereiten. Allein die Reduction mit Zink in Eisessig unter Zusatz von Salzsäure und Zinnchlorür lieferte nur wenig Triphenylmethan, und es entsteht hauptsächlich das bei 232° schmelzende Diphenylmethyltetraphenylmethan, das seiner Zeit auch von mir⁴⁾ durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol und Tetrachlorkohlenstoff erhalten worden ist.

Die Zersetzung der Magnesiumverbindung des Triphenylchlor-methans bildet nun eine geeignete Methode zur Darstellung des Triphenylmethans, und ihre Ueberlegenheit gegenüber der directen Aluminiumchloridsynthese zeigt sich in der Gegenüberstellung der Ausbeuteverhältnisse.

Nach Emil und Otto Fischer⁵⁾ liefert die Friedel und Crafts'sche Synthese aus 700 g Chloroform 200 g Triphenylmethan, nach dem Verfahren von Gombert⁶⁾ lassen sich aus 360 g Tetrachlorkohlenstoff 500 g reines Triphenylchlormethan gewinnen. Der Umsatz von Triphenylchlormethan in Triphenylmethan mittels der Magnesiumverbindung vollzieht sich in einem Betrage von 78 pCt., sodass man aus 360 g Tetrachlorkohlenstoff 390 g Triphenylmethan erhalten kann. Während sonst 700 g Chloroform 200 g Triphenylmethan ergeben, erhält man nach dieser Methode aus dem gleichen Gewicht Tetrachlorkohlenstoff 758 g Triphenylmethan, also mehr als die dreifache Menge.

Da, wie schon erwähnt, die Zersetzung der Magnesiumverbindung bei niedriger Temperatur, in Gegenwart von viel Aether, Triphenyl-

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] 1, 489 [1884].

²⁾ Diese Berichte 33, 3147 [1900]. ³⁾ Diese Berichte 35, 2877 [1902].

⁴⁾ Compt. rend. 137, 59 [1903].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 194, 253 [1878]. ⁶⁾ Diese Berichte 33, 3147 [1900].

carbinol erzeugt, so müssen zur Darstellung von Triphenylmethan wesentlich veränderte Bedingungen eingehalten werden, über deren theoretische Grundlage wohl später Aufschluss gegeben werden kann.

10 g Triphenylchlormethan und 0.05—0.1 g Jod werden unter Erwärmen in 50 ccm absolutem, über Natrium getrocknetem Aether gelöst. Man fügt 2 g Magnesiumfeile hinzu und erwärmt am Rückflusskühler zum kräftigen Sieden. Hierauf wird das Wasserbad entfernt; der Aether siedet gelinde weiter, und es scheiden sich allmählich hellgelbe Krystalle der Magnesiumverbindung aus. Während der ganzen Dauer der Operation leitet man durch ein durch den Kühler führendes, bis zum Niveau der Flüssigkeit reichendes Glasrohr einen langsamen Strom von trockenem Wasserstoff. Nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde hat das Sieden nachgelassen, und man erwärmt nun auf dem Wasserbade noch $\frac{1}{2}$ —1 Stunde zum Sieden, wobei man zuletzt das Kühlwasser abstellt, sodass aller Aether verdampft und ein Krystallkuchen der festen Magnesiumverbindung hinterbleibt. Man fügt nun zu der trocknen Verbindung, jedoch ohne der Luft den Zutritt zu gestatten, durch das Kühlerrohr unter fortwährendem Ueberleiten von Wasserstoff 60 ccm Wasser und hierauf nach und nach 40 ccm concentrirte Salzsäure. Die Flüssigkeit wird im Kolben gut durchgeschüttelt und auf dem Drahtnetz während etwa 15 Minuten zum kräftigen Sieden erhitzt. Der obenaufschwimmende, gelbe Krystallkuchen der Magnesiumverbindung zersetzt sich nach und nach und verwandelt sich in eine homogene, obenaufschwimmende Flüssigkeit. Das Ende der Zersetzung ist daran kenntlich, dass keine Ströme von weissen, milchigen Magnesiumverbindungen mehr aus der Schmelze hervorquellen und dieselbe homogen und durchsichtig geworden ist. In Folge des obenaufschwimmenden Oels tritt am Ende der Zersetzung ein starker Siedeverzug auf, sodass in diesem Moment der Kolben kräftig geschüttelt werden muss, um ein Herausschleudern der Flüssigkeit zu vermeiden. Die Flamme wird ausgedreht und der Wasserstoffstrom abgestellt. Zu der noch heissen Flüssigkeit fügt man unter kräftigem Durchschütteln 100 ccm Benzol. Die beiden klaren Schichten werden im Scheidetrichter getrennt und die obenaufschwimmende, von Jod braunroth gefärbte Benzollösung erst mit warmem Wasser, dann mit warmer Sodalösung und zuletzt wieder mit Wasser durchgeschüttelt. Die fast farblos gewordene, milchig getrübe Benzollösung wird mit Chlorcalcium versetzt und erwärmt, worauf die Lösung klar wird. Dieselbe wird heiss filtrirt und auf etwa 10 ccm eingedampft, worauf sich nach dem Erkalten fast reines Triphenylmethan mit Krystallbenzol vom Schmp. 76° abscheidet. Aus der Mutterlauge lassen sich noch geringe Mengen von Triphenylmethan gewinnen. Die aus Benzol erhaltenen Krystalle zeigen das für Triphenylmethan charakteristische Verhalten, beim Liegen an der Luft zu verwittern und Benzol abzugeben. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man das Triphenylmethan vom Schmp. 92.5°.

Darstellung von Triphenyl-essigsäure aus Triphenyl-chlor-methan.

Zur Gewinnung der Triphenylessigsäure standen bisher nur Methoden zur Verfügung, die sehr geringe Ausbeuten lieferten, und es ist

wohl diesem Umstande zuzuschreiben, dass diese Säure, und ihre Derivate relativ wenig untersucht sind, was ich gelegentlich nachholen möchte. Ebenso haben diese Methoden die Säure nicht besonders rein geliefert, sodass mehrere Autoren schon bei 230° ein theilweises Schmelzen und bei 264° Zersetzung beobachteten. Während die älteren Proben von Triphenylessigsäure sich bei 264° braun färbten und rasch Kohlensäure abspalteten, bleibt die nach der neuen Methode dargestellte Säure beim Schmelzpunkt farblos und zersetzt sich nur sehr langsam.

Die Triphenylessigsäure wurde zuerst von E. und O. Fischer¹⁾ aus Triphenylchlormethan dargestellt durch Ueberführen in Triphenylacetonitril mittels Quecksilbercyanid. Die Verseifung des Nitrils bereitet aber die grössten Schwierigkeiten und vollzieht sich selbst beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr in nur geringem Betrage. V. Meyer und Heyl²⁾ haben sodann festgestellt, dass der von E. u. O. Fischer mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Körper das Amid der Triphenylessigsäure ist. Dieses Amid wurde nach der Methode von Bouveault³⁾ mittels Schwefelsäure und Natriumnitrit in die Säure übergeführt. Die Ausbeute bleibt dabei unerwähnt; aber ich habe mich durch eigene Versuche überzeugen können, dass sie gering ist.

Schon wesentlich rascher erhält man die Säure, wenn man, wie Elbs und Tölle⁴⁾ beschrieben, Chloraluminium auf Trichloressigsäure und Benzol wirken lässt; aber auch hier beträgt die Ausbeute höchstens 5 pCt. der Theorie. In neuerer Zeit haben Bistrzycki und Herbst⁵⁾ mit der besseren Ausbeute von 17 pCt., aber unter Verwendung eines theureren Rohmaterials die gewünschte Säure erhalten: sie gingen von Benzilsäure aus, wandelten diese mittels Phosphoroychlorid in die Diphenylchloroessigsäure um und stellten daraus durch Anwendung der Aluminiumchloridsynthese die Triphenylessigsäure dar.

Die Zersetzung der Magnesiumverbindung $(C_6H_5)_3C.MgCl$ mit Kohlensäure liefert die Triphenylessigsäure sofort in reinem Zustande in überraschend hoher Ausbeute (83 pCt. der Theorie), wogegen die analoge Synthese der Benzoëssäure aus Jodbenzol nach Zelinsky⁶⁾ nur 60 pCt. der Theorie erhalten lässt und bei Anwendung von Brombenzol die Reaction zum grössten Theil in anderem Sinne verläuft, wie aus Untersuchungen von G. Schröter⁷⁾ hervorgeht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 194, 260 [1878]. ²⁾ Diese Berichte 28, 2782 [1895].

³⁾ Bull. soc. chim. [3] 9, 370 [1893].

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. 32, 624 [1885].

⁵⁾ Diese Berichte 36, 145 [1903]. ⁶⁾ Diese Berichte 35, 2687 [1902].

⁷⁾ Diese Berichte 36, 3005 [1903], siehe auch die Monographie: »Die organischen Magnesiumverbindungen« von J. Schmidt.

10 g reines, gut getrocknetes Triphenylchlormethan werden zusammen mit 0.5—1.0 g Jod in 50 ccm absolutem, über Natrium getrocknetem Aether unter Erwärmen gelöst und nun 2 g Magnesium eingetragen.

Man erhitzt auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden und leitet fortwährend einen Strom von trockner Kohlensäure in die Flüssigkeit ein. Die ursprünglich orange-gelbe Lösung färbt sich dabei erst etwas röthlich, und es bildet sich durch die Einwirkung der Kohlensäure bald ein feinpulvriger, citronengelber Niederschlag der complexen Magnesiumverbindung.

Das Erwärmen und Einleiten von Kohlensäure setzt man unter öfterem Umschütteln während etwa 3 Stunden solange fort, bis das rothgefärbte lösliche Zwischenproduct verschwunden und die Flüssigkeit ganz von einem hellgelben Niederschlag erfüllt ist. Von Zeit zu Zeit ersetzt man den von der Kohlensäure weggeführten Aether.

Zur Zersetzung der complexen Magnesiumverbindung werden 60 ccm Wasser in das Kölbchen gegeben; nach gutem Durchschütteln wird dann der Inhalt in eine Schale gespült und nach und nach mit 40 ccm concentrirter Salzsäure versetzt, wobei sich das überschüssige Magnesium auflöst. Während 5 Minuten wird unter Rühren aufgeköcht.

Nach dem Erkalten wird die citronengelbe, obenaufschwimmende, krümelige Masse abgesaugt und ausgewaschen. Die rohe Triphenylessigsäure wird in einer Porzellanschale mit 200 ccm 10-procentiger Natronlauge und 100 ccm Wasser kurze Zeit aufgeköcht, wobei der grösste Theil der Substanz in Lösung geht. Dann verdünnt man mit 300 ccm Wasser und filtrirt die erkaltete Lösung von den ungelöst bleibenden, gelblich-weissen Flocken ab, welche aus Triphenylmethan und unlöslichen Magnesiumverbindungen bestehen.

Die klare, farblose Lösung des Natriumsalzes wird mit 100 ccm concentrirter Salzsäure gefällt. Der flockige, weisse Niederschlag von etwas gallertartiger Beschaffenheit wird durch Erhitzen der Flüssigkeit in ein krystallinisches Pulver verwandelt und dadurch leichter filtrirbar.

Die Triphenylessigsäure stellt nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen ein schneeweisses, lockeres Pulver dar vom Schmp. 263—265° und ist bereits rein. Die Ausbeute beträgt 8.5 g oder 83 pCt. der Theorie.

Der in Natronlauge unlösliche Rückstand wiegt 1.1 g und besteht aus Triphenylmethan und unlöslichen Magnesiumverbindungen.

Aus Eisessig krystallisirt die Säure in prächtigen, glänzenden, langen Prismen, die bei 264—265° farblos schmelzen und eine nur unbedeutende Zersetzung erleiden; erst bei höherer Temperatur wird die Kohlensäureentwicklung deutlich bemerkbar.

Die geringe Löslichkeit in Wasser, Aether und Benzol, die Löslichkeit in Alkalien, sowie Schmelzpunkt und Analyse charakterisiren die erhaltene Substanz als Triphenylessigsäure.

0.1773 g Sbst.: 0.5418 g CO₂, 0.0884 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₂. Ber. C 83.33, H 5.55.

Gef. » 83.33, » 5.54.