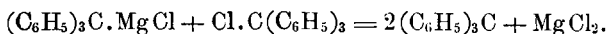


72. Julius Schmidlin: Darstellung von Triphenylmethyl.

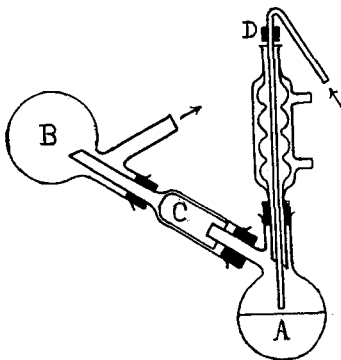
[Aus dem Chem. Laborat. des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 14. Januar 1908.)

Für die Darstellung des krystallisierten Triphenylmethyls hat sich G omberg seinerzeit des Zinks bedient. Es läßt sich jedoch das krystallisierte Triphenylmethyl auch mit Hilfe der Magnesiumverbindung mit einfacher Apparatur und mit einem Zeitaufwand von 2—3 Stunden bequem darstellen. Die Methode läßt sich als Übungsbeispiel für das organische Praktikum verwenden. Sie beruht auf der Umsetzung der Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans mit überschüssigem Triphenylchlormethan:



Die Apparatur besteht aus einem Kugelkühler, aus zwei mit aufwärts gerichteten, etwa 1 cm weiten Ansatzröhren versehenen Fraktionierkolben *A* und *B* und einem als Trichter dienenden, verengten Glaszylinder *C*.



Zunächst benötigt man nur den einen Fraktionierkolben *A*, den man mit dem Kühler verbindet; das Ansatzrohr des Kolbens wird mit einem kleinen Propfen verschlossen. Man beschickt den Kolben mit 20 g reinem, frisch dargestelltem, aus Benzol umkrystallisiertem Triphenylchlormethan¹⁾, das vorher in fein pulverisiertem Zustande im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kali getrocknet wurde.

Nach Zusatz von 0.2 g Jod fügt man etwa 200 ccm absoluten Äther hinzu. (Der Äther muß besonders sorgfältig getrocknet sein und darf auf Zusatz von blankem Natrium nur ganz schwache Gasentwicklung zeigen, und es soll der Äther einige Stunden vor Gebrauch nochmals mit einer frischen Portion von blankem Natrium versetzt werden.)

Nachdem unter schwachem Erwärmen alles gelöst ist, werden 4 g trocknes Magnesiumpulver hinzugefügt, und man stellt den mit dem Kühler verbundenen Kolben auf das Wasserbad, wobei man eventuell durch Emporziehen des Kolbens vom Wasserbade dafür Sorge trägt, daß die Reaktion sehr langsam verlaufe, so daß der Äther nicht ins eigentliche Sieden gerät, sondern nur mäßig Dampfbläschen entwickelt.

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3147 [1900].

Gleichzeitig leitet man durch das durch den Kühler hindurch geführte Glasrohr einen langsamen Strom trocknen Wasserstoffs über das Niveau der Flüssigkeit, wobei der Stopfen *D* auf dem Kühler geöffnet bleibt, so daß an dieser Stelle das Gas entweicht.

Beim Erwärmen trübt sich die Flüssigkeit anfänglich; diese Trübung setzt sich bald zu Boden, und man erhält eine klare, tiefgelb gefärbte Lösung von Triphenylmethyl.

Nach 40 Minuten dauerndem, gelindem Erwärmen wird die Lösung im Wasserstoffstrom filtriert. Man befestigt zunächst, nach Entfernung des Stopfens, das Trichterrohr *C*, das mit einem passenden Filter, z. B. Soxhlet-Filter, versehen wurde, am Ansatzrohr des Kolbens *A*. Das Rohr des Kühlers wird dann vermittlems des Stopfens *D* verschlossen, so daß der Wasserstoffstrom nunmehr die im Trichterrohr befindliche Luft verdrängt. Der zweite Fraktionierkolben wird mit Leuchtgas gefüllt und mittels Stopfens rasch an das Trichterrohr *C* angeschlossen. Nach Entleerung des Kühlers gibt man dem Wasserstoffstrom ein etwas rascheres Tempo und bewerkstelligt die Filtration, indem man den ganzen Apparat in der Vertikalebene allmählich dreht, so daß das Trichterrohr schließlich senkrechte Lage einnimmt. Nach beendigter Filtration wird der Kolben *B* rasch verschlossen, man entfernt den Kolben *A* vom Kühler und reinigt letzteren von allfällig anhaftendem Magnesiumpulver und verbindet damit den die Triphenylmethylösung enthaltenden Kolben *B*, dessen Ansatzrohr mit einem Stopfen verschlossen wird. Zugleich öffnet man den Stopfen *D*, um den Wasserstoffstrom, den man wieder mäßigt, oben austreten zu lassen.

Der Kolben *B* wird nun auf dem Wasserbade während einer Stunde erhitzt, so daß die ätherische Lösung in heftiges Sieden gerät und zum Teil aus dem Kühlrohr verdampft. Die Lösung beginnt sich nach einiger Zeit unter Abscheidung von fast farblosem, krystallisiertem Triphenylmethyl zu entfärben. Sollte sich die Lösung in Äther allzusehr konzentriert haben, so kann man das verdampfte Äthervolum durch Nachfüllen mit absolutem Äther durch das Kühlrohr wieder ersetzen, ohne daß die ausgeschiedene Triphenylmethylätherverbindung wieder in Lösung geht.

Inzwischen hat man den Kolben *A* und das Trichterrohr *C* gereinigt und getrocknet und verbindet nun diese Gefäße wieder in gleicher Weise mit dem Kolben; diesmal ist das Trichterrohr jedoch mit einer festsitzenden Porzellanscheibe nebst gut anschließendem Blatt Filtrierpapier versehen. Durch Drehung des ganzen Apparates unter konstantem Durchleiten von Wasserstoff spült man unter öfterem Umschwenken des Kolbens das darin befindliche Krystallpulver auf das

Filter. Nach mehrmaligem Waschen mit absolutem Äther, den man, indem man den Stopfen rasch lüftet, in das Trichterrohr *C* eingießt, werden die Krystalle im Wasserstoffstrom kurze Zeit getrocknet. Die Ausbeute beträgt 5—10 g. Im trocknen Zustande sind die Krystalle gegen Luft nicht allzusehr empfindlich, so daß man sie bequem in ein Glasgefäß überführen kann, das man am besten zuschmilzt. Frisch bereitet, sind die Krystalle nahezu farblos, und erst nach längerem Aufbewahren nehmen sie eine gelbe Färbung an. In Benzol lösen sie sich leicht mit tief gelber Farbe; die Lösung entfärbt sich an der Luft unter Abscheidung von unlöslichem, krystallinischem Peroxyd. Durch anhaltendes Überleiten von warmem Wasserstoffgas gibt diese Ätherverbindung des Triphenylmethyls¹⁾ den gesamten Äther ab, und es hinterbleibt Triphenylmethyl, das zuweilen ganz geringe Mengen von Magnesium enthält.

0.1501 g Subst.: 0.5078 g CO₂, 0.0830 g H₂O, 0.0019 g Asche (MgO).

C₁₉H₁₅. Ber. C 93.82, H 6.17.

Gef. » 93.45, » 6.22 (abzüglich Asche).

Unter Zuhilfenahme desselben Apparates läßt sich ebenso die β -Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans isolieren. Die reine α -Magnesiumverbindung läßt sich von Triphenylmethyl kaum trennen; leitet man aber, unter Verwendung von viel Jod, die Reaktion so, daß kein Triphenylmethyl, sondern nur Magnesiumverbindung entsteht, so findet eine teilweise Umlagerung der α -Verbindung statt, wie die Tatsache beweist, daß sich in diesem Falle kein *p*-Benzoyltriphenylmethan mehr nachweisen läßt.

Die β -Magnesiumverbindung krystallisiert aus Benzol in farblosen Prismen, die sich in Benzol wieder mit gelber Farbe lösen. Es wurde ohne Erfolg versucht, die Lösung mittels Tierkohle zu entfärben, und es scheint, als ob die Magnesiumverbindung gelb gefärbte Lösungen liefert. Die beobachtete gelbe Farbe muß aber wenigstens zum Teil von einer Beimengung eines gefärbten Körpers herrühren, da die Lösungen auch nach dem Zersetzen der Magnesiumverbindung eine Gelbfärbung beibehalten.

Die β -Magnesiumverbindung verkohlt beim Erhitzen. Sie ist gegen den Sauerstoff noch viel reaktionfähiger als das Triphenylmethyl; beim Öffnen eines dünnwandigen Wägegefäßes an der Luft beobachtet man eine fühlbare Erwärmung des Gefäßes. Die darin enthaltene Magnesiumverbindung geht fast momentan in Magnesiumoxychlorid und Triphenylmethylperoxyd über.

¹⁾ Gomberg, diese Berichte **34**, 2727 [1901].