

**75. Julius Schmidlin und Herbert H. Hodgson:
Triphenyl-essigsäure und Tritolyl-essigsäure.**

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

(Eingegangen am 7. Januar 1908.)

*Die Triphenylmethanderivate sind durch große Beweglichkeit der am Triphenylmethylrest haftenden Gruppen ausgezeichnet.

Zur Erklärung der geringen Stabilität dieser Bindung hat Werner¹⁾ angenommen, daß die Affinitätskraft, welche dem Methankohlenstoffatom innewohnt, zur Bindung der drei Phenylgruppen fast völlig aufgebraucht wird, so daß der vierten Valenz des Methankohlenstoffatoms ein nur unzureichender Affinitätsbetrag verbleibt. Infolge dieser geschwächten Bindung werden aber auch die mit dem Triphenylmethylrest verbundenen Elemente nicht zur Betätigung ihres vollen Affinitätsbetrags gelangen können, und es verbleibt ihnen eine Restaffinität. Diese Restaffinität des Wasserstoffatoms im Triphenylmethan befähigt diesen Kohlenwasserstoff zur Bildung von Additionsverbindungen mit Benzol, Anilin usw. Ebenso ist es die Restaffinität des Chloratoms, welche Triphenylchlormethan mit Metallchloriden zu den von Norris und Sanders²⁾ entdeckten und von Kehrman³⁾ näher untersuchten »Doppelsalzen« zusammentreten läßt.

Werner ist der Ansicht, daß es nicht die negativen Eigenschaften der Phenylgruppen sind, welche die leichte Abspaltbarkeit des Chloratoms im Triphenylchlormethan bedingt, weil im stärker negativen Tribenzoylbrommethan das Brom viel schwerer abgespalten wird. Flürscheim⁴⁾ wollte dagegen einwenden, daß die negativen Eigenschaften der Phenylgruppen ganz wesentlich zur Lockerung der Bindung des Chloratoms beitragen. Dann müßte man aber auch erwarten, daß das noch viel stärker negativ beeinflusste Säurechlorid der Triphenylessigsäure das Chloratom äußerst lose gebunden enthält.

Hier ist nun aber merkwürdigerweise gerade das Gegenteil der Fall. Dieses Säurechlorid enthält das Chloratom außerordentlich fest gebunden, viel fester als das Triphenylchlormethan. Man dürfte kaum fehl gehen, wenn man diese auffallenden Gegensätze im Verhalten des Säurechlorids der Triphenylessigsäure und des Triphenylchlormethans miteinander in einen Zusammenhang bringt.

Versucht man über die Verteilung der Affinitätsintensitäten im Molekül des Triphenylessigsäurechlorids sich eine theoretische Vor-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1278 [1906]. ²⁾ Journ. Amer. Soc. **25**, 54 [1901].

³⁾ Diese Berichte **34**, 3815 [1901]. ⁴⁾ Diese Berichte **39**, 2015 [1906].

stellung zu machen, so gelangt man unwillkürlich zu den Werner'schen Anschauungen.

Die schon erwähnte geschwächte Bindung des Triphenylmethylrestes überträgt sich auch auf die Triphenylessigsäure und ihre Derivate. Die Triphenylessigsäure und ihre Ester und ebenso die Tritolylessigsäure spalten beim Erhitzen auf 260° leicht Kohlendioxyd ab. Diese lockere Bindung finden wir besonders scharf ausgeprägt bei dem Chlorid der Triphenylessigsäure, das schon beim Schmelzpunkt von 120° Kohlenoxyd abspaltet und in Triphenylchlormethan übergeht.

Will man diese Verhältnisse bei diesen Triphenylmethanderivaten durch ein Bild veranschaulichen, so dürfte dies am besten durch Andeutung der geschwächten Bindung durch eine punktierte Linie geschehen.



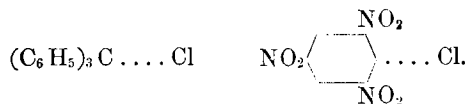
Wenn nun beim Triphenylchlormethan infolge der geschwächten Bindung des Chlors mit dem Triphenylmethanrest noch Affinität übrig bleibt, die das Chloratom befähigt, Additionsverbindungen einzugehen, so sollte für das Chlorid der Triphenylessigsäure etwas Ähnliches eintreffen. Die Carbonylgruppe erweist sich, wie aus der leichten Abspaltbarkeit von Kohlenoxyd hervorgeht, als äußerst locker mit dem Triphenylmethylrest verbunden, und es wäre dann zu erwarten, daß der Carbonylgruppe eine Restaffinität verbleibt, die dazu dienen kann, die Bindung des Chloratoms zu verstärken. Tatsächlich unterscheidet sich das Triphenylessigsäurechlorid sehr stark von den bekannten Säurechloriden durch die sehr feste Bindung des Chloratoms.

Auf einen ähnlichen interessanten Fall eines beständigen Säurechlorids hat seinerzeit V. Meyer¹⁾ aufmerksam gemacht. Im Gegensatz zu dem leicht zersetzlichen Benzoylchlorid zeigte sich das Chlorid der symmetrischen Trinitrobenzoesäure als äußerst beständig. Nach einstündigem Kochen mit Wasser war der größte Teil des Säurechlorids noch unverändert. Das Triphenylessigsäurechlorid scheint diesen Körper noch an Beständigkeit zu übertreffen, indem es nach dreistündigem Erwärmen mit verdünnter Kalilauge noch zum Teil unverändert hinterbleibt. Aus heißem Alkohol läßt sich das Säurechlorid unverändert umkrystallisieren.

Der Parallelismus zwischen Triphenylessigsäurechlorid und dem Chlorid der Trinitrobenzoesäure läßt sich noch weiter verfolgen. Ebenso wie der Eintritt von drei Phenylgruppen in das Molekül des Chlormethyls die Bindefestigkeit des Chloratoms lockert, so bewirkt

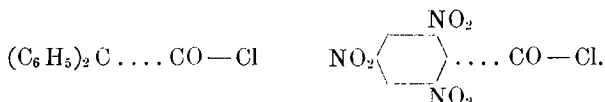
¹⁾ Diese Berichte **27**, 3154 [1894].

auch der Eintritt von drei Nitrogruppen in das Molekül des Chlorbenzols eine große Beweglichkeit des Chloratoms:



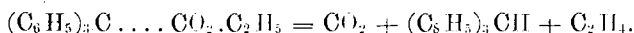
Ebenso geringe Haftfestigkeit zeigt auch die das Chloratom vertretende nitrosierte Methylamidogruppe¹⁾.

Läßt man jedoch die Bindung des Chloratoms nicht direkt mit dem Triphenylmethylrest oder Trinitrobenzolrest erfolgen, sondern mittelbar durch eine Carbonylgruppe, so scheinen in beiden Fällen in der Carbonylgruppe überschüssige Affinitätsbeträge vorhanden zu sein, welche zu einer sehr festen Bindung des Chloratoms führen:



Das Säurechlorid läßt sich leicht mit Ammoniak in das äußerst schwer verseifbare Triphenylacetamid umwandeln und liefert, mit Anilin erhitzt, das Triphenylacetanilid. Ebenso wie V. Meyer für das beständige Chlorid der Trinitrobenzoesäure feststellte, daß sich bei genügend langem Kochen mit Alkoholen leicht die Ester erhalten lassen, so beobachteten wir bei langem Erhitzen des Triphenylelessigsäurechlorids mit Alkoholen dessen quantitative Umwandlung in die Ester. Die Triphenylelessigsäure ist nach den Untersuchungen von V. Meyer und Heyl²⁾ sehr schwer esterifizierbar. Bei der Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäuregas in der Kälte erhält man nur 3.45 % der theoretischen Menge an Ester, und bei dreistündigem Sieden am Rückflußkühler unter fortwährendem Einleiten eines Stroms von trockener Salzsäure erhielt man 20 % der theoretischen Menge an Methylester.

Die meisten dieser Ester lassen sich fast unzersetzt destillieren; sie vertragen jedoch nicht ein längeres Erhitzen auf den Siedepunkt, indem sie wie die Triphenylelessigsäure und Tritolylessigsäure Kohlendioxyd abspalten. Es lassen sich aber hierbei nicht, wie man erwarten könnte, Homologe des Triphenylmethans, zum Beispiel Triphenylpropan, aus dem Äthylester erhalten, sondern es wird offenbar gleichzeitig mit dem Kohlendioxyd noch Äthylen abgespalten, so daß Triphenylmethan hinterbleibt.



¹⁾ Bamberger und Müller, diese Berichte **33**, 103 [1900].

²⁾ Diese Berichte **28**, 2788 [1895].

Auch die Ester zeigen dieselben auffallenden Stabilitätsverhältnisse, wie wir sie beim Säurechlorid diskutiert haben und wie sie auch beim Amid vorliegen. Die Aminogruppe und auch die Methoxygruppe:



sind sehr fest gebunden.

Die Triphenylessigsäure wurde nach einem schon früher beschriebenen Verfahren¹⁾ dargestellt²⁾. Es ist dabei nicht nötig, reines Triphenylchlormethan zu verwenden, sondern man kann direkt von einem gut getrockneten Rohprodukt ausgehen. Statt die feste Magnesiumverbindung mit Salzsäure und hernach mit Natronlauge zu behandeln, ist es vorteilhafter, durch Schütteln mit Benzol und Salzsäure die feste Masse vollständig in Lösung zu bringen. Aus der gewaschenen Benzollösung wird dann durch Schütteln mit 5—10-prozentiger Natronlauge die Triphenylessigsäure entfernt und durch Zusatz von Salzsäure in genügend reinem Zustande ausgefällt.

Es möge an dieser Stelle Erwähnung finden, daß die Triphenylessigsäure eine sehr schwache Säure darstellt, deren Salze hydrolytisch leicht gespalten werden, so daß es eines großen Überschusses von Alkali bedarf, um relativ wenig Triphenylessigsäure in Lösung zu halten. Das Natriumsalz stellt man am besten durch Erwärmen von Triphenylessigsäure mit 10-prozentiger Natronlauge dar. Aus der heißen Lösung krystallisiert dann das Salz in Nadeln aus, die nach dem Filtrieren und Auswaschen eine seifenähnliche Masse darstellen. Das Salz kann aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert werden. Die Lösung reagiert stark alkalisch, und beim Verdünnen mit Wasser zeigt sich ein Niederschlag von Triphenylessigsäure. Durch Zusatz von starker Natronlauge wird das schwer lösliche Salz aus einer wässrigen Lösung ausgefällt. Es ist demzufolge unmöglich, genügend konzentrierte Lösungen herzustellen, um etwa ähnlich der Kolbeschen Äthansynthese durch Elektrolyse Triphenylmethyl abzuscheiden, da die Hauptbedingung: genügende Konzentration der Triphenylessigsäureionen unerfüllbar bleibt und einfache Wasserzersetzung stattfindet.

¹⁾ Schmidlin, diese Berichte **39**, 634 [1906].

²⁾ Bezüglich des Reinheitsgrades der nach den verschiedenen Methoden dargestellten Triphenylessigsäure, möchte ich darauf hinweisen, daß in meiner frühern Angabe (diese Berichte **39**, 635 [1906]) die Reinheit der, ausdrücklich, nach den »älteren Methoden« (1878 und 1885) dargestellten Säuren bemängelt wurde, so daß diese Bemerkung nicht auf die neuere Methode (1903) von Bistrzycki und Herbst bezogen werden sollte, und ich bestätige gerne, daß die so dargestellte Säure an Reinheit nichts zu wünschen läßt. (Vergl. Fußnote, diese Berichte **40**, 4063 [1907]).

Triphenyl-acetylchlorid, $(C_6H_5)_3C.COCl$.

Emil Fischer¹⁾ hat sich einer Methode bedient, die gestattet, auch sehr schwer lösliche Säuren, wie z. B. die Hippursäure, in fein gepulvertem Zustande in die ebenfalls schwer löslichen Säurechloride überzuführen. Die fein pulverisierte Säure wurde mit Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid geschüttelt, bis die völlige Umwandlung in das Säurechlorid erreicht war. Auch zur Verwandlung der Triphenylessigsäure in ihr Chlorid erweisen sich Lösungen von Phosphorpentachlorid in Acetylchlorid als sehr geeignet.

14 g fein pulverisierte, im Dampfschrank während längerer Zeit getrocknete Triphenylessigsäure werden in einem Kolben mit 100 g Acetylchlorid übergossen. Nach dem Zusatz von 22 g Phosphorpentachlorid nimmt man ein gelindes Aufsieden wahr. Das Reaktionsgemisch wird während 2 Stunden am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt, wobei die Triphenylessigsäure vollständig in Lösung geht. Zur Abscheidung des teilweise gelösten, überschüssigen Phosphorpentachlorids stellt man den Kolben während einer Stunde in kaltes Wasser. Das Triphenylessigsäurechlorid bleibt im Acetylchlorid gelöst und hat die günstige Eigenschaft, das Phosphorpentachlorid aus der Lösung zu verdrängen. Das Phosphorpentachlorid krystallisiert aus und läßt sich abfiltrieren. Durch Eindampfen im Vakuum bei Zimmertemperatur wird das Acetylchlorid und auch ein großer Teil des Phosphoroxychlorids entfernt. Es hinterbleibt eine krystallinische Masse von Säurechlorid, die durch wiederholtes gründliches Waschen mit trockenem Petroläther von anhaftendem Phosphoroxychlorid befreit wird. Das Säurechlorid ist dann frei von Phosphorverbindungen und wird aus heißem Benzol umkrystallisiert. Aus nicht zu konzentrierter Lösung scheidet sich das Chlorid langsam in farblosen, großen Prismen ab. Ausbeute 10.4 g.

Aus konzentrierter Benzollösung dagegen erhält man bei rascher Abscheidung das Säurechlorid in Form von Nadeln. Beide Formen schmelzen unter Zersetzung zwischen 116—118°, wobei stürmische Entwicklung von Kohlenoxyd stattfindet. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol erhöht sich der Schmelzpunkt auf 128°; diese sehr reinen Proben zeigen auch beim Schmelzen ebenfalls Gasentwicklung.

0.1210 g Sbst. (nach der Kalkmethode): 0.0576 g AgCl.

$C_{20}H_{15}OCl$. Ber. Cl 11.55. Gef. Cl 11.75.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol und Acetylchlorid, mäßig löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Petroläther und Ligroin.

¹⁾ Diese Berichte **38**, 612 [1905].

Bemerkenswert ist einerseits die Leichtigkeit, mit welcher dieser Körper Kohlenoxyd beim Erhitzen abspaltet, und andererseits die große Haftfestigkeit des Chloratoms.

Die Kohlenoxydabspaltung erinnert an die Versuche von Bistrzycki und seinen Schülern¹⁾, wonach Triphenylessigsäure und deren Substitutionsprodukte beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure quantitativ Kohlenoxyd abspalten.

Bistrzycki und Gyr²⁾ erwähnten, daß sich die Triphenylessigsäure in konzentrierter Schwefelsäure zunächst ohne Kohlenoxydentwicklung mit orangeroter Farbe auflöst, und daß erst beim Erwärmen Kohlenoxydabspaltung eintritt. Diese Angaben konnten wir unter Verwendung sehr reiner, nach der Grignardschen Methode dargestellter Triphenylessigsäure bestätigen, nur bleibt zu bemerken, daß wir nur eine ganz helle citronengelbe Färbung, ähnlich derjenigen von Pikrinsäurelösungen, beobachteten. Diese Gelbfärbung rührt wahrscheinlich von Spuren von Triphenylcarbinol her, die aus der Triphenylessigsäure entstanden sind. Beim Auflösen der Säure in konzentrierter Schwefelsäure bildet sich wahrscheinlich ein Sulfat, ein gemischtes Anhydrid der Schwefelsäure und der Triphenylessigsäure, das sich ganz analog wie das Säurechlorid verhält und ebenfalls mit großer Leichtigkeit Kohlenoxyd abspaltet. Auch das Säurechlorid vermag sich in konzentrierter Schwefelsäure etwas zu lösen, und zwar mit derselben citronengelben Farbe, wie die Triphenylessigsäure.

Erhitzungsversuche: 1.5 g Triphenylacetylchlorid wurden in einem Reagenzglas im Schwefelsäurebad auf 120° erhitzt. Das entweichende Gas brannte mit bläulicher Flamme: Salzsäuredämpfe konnten nicht beobachtet werden. Die Temperatur wurde zur Vervollständigung der Kohlenoxydabspaltung auf 150° gesteigert. Die Substanz wurde in Benzol gelöst und schied sich in Krystallen ab, die unscharf bei 115° schmolzen. Die Krystalle bestanden aus einem nicht trennbaren Gemisch von Triphenylchlor-methan (Schmp. 113°) und Triphenylacetylchlorid (Schmp. 116°). Nach mehrtägigem Aussetzen an feuchter Luft hatte sich dann das in den pulverisierten Krystallen vorhandene Triphenylchlormethan in Triphenylcarbinol verwandelt, während das Säurechlorid unverändert blieb. Abermaliges Umkrystallisieren aus Benzol lieferte dann reines Triphenylcarbinol.

Abspaltung des Chlors. Das Triphenylessigsäurechlorid zeigt sich beim Liegen an feuchter Luft ganz indifferent und bleibt geruchlos, während Triphenylchlormethan und auch Tritolylchlormethan deut-

¹⁾ Diese Berichte **34**, 3074, 3078 [1901]; **36**, 3558 [1903]; **37**, 656, 662 [1904]; **38**, 839 [1905].

²⁾ Diese Berichte **38**, 839 Fußnote [1905].

lichen Geruch nach Salzsäure wahrnehmen lassen und allmählich in Carbinole umgewandelt werden. Während Triphenylchlormethan mit Alkohol ziemlich leicht den Äthylester des Triphenylcarbinols ergibt, läßt sich bei nur kurzem Erhitzen das Säurechlorid aus Alkohol unverändert umkrystallisieren. Das Triphenylchlormethan spaltet beim Behandeln mit Alkalien augenblicklich alles Chlor ab, 0.3068 g Triphenylessigsäurechlorid dagegen hinterließen nach zweistündigem Behandeln mit heißer 10-prozentiger Kalilauge noch 0.12 g unverändertes Säurechlorid.

Die Triphenylessigsäure ist nach den Untersuchungen von V. Meyer und Heyl¹⁾ sehr schwer esterifizierbar; die Ester sind auch sehr schwer verseifbar. So lieferte der Äthylester beim kurzen Erhitzen mit verdünnter alkoholischer Kalilauge gar keine Triphenylessigsäure. Erst beim fünfständigen Erhitzen mit konzentrierter wässriger Kalilauge ging der größte Teil des Esters in Lösung, aber immer noch blieb ein geringer Anteil unverseiften Esters zurück.

Methylester der Triphenyl-essigsäure, $(C_6H_5)_3C.CO_2CH_3$.

Das Triphenylacetylchlorid läßt sich bei ganz kurzem Erhitzen mit Alkoholen unverändert umkrystallisieren, bei langandauerndem Erhitzen mit Alkoholen setzt es sich dagegen quantitativ in die Ester um. V. Meyer und Heyl haben Studien über die Esterifizierungsgrenze gemacht, die reinen Ester sind jedoch noch nicht beschrieben worden. Neuerdings hat Gyr²⁾ für die Esterifikationskonstanten der phenylierten Essigsäuren folgende Zahlenwerte gegeben: Essigsäure 7.319; Phenylessigsäure 3.384; Diphenylessigsäure 0.2014; Triphenylessigsäure etwa 0.0001.

Das Chlorid der Triphenylessigsäure wurde in der zwanzigfachen Gewichtsmenge von heißem Methylalkohol aufgelöst und während 8 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung lieferte nach dem Abkühlen eine starke Abscheidung von dünnen, langen Blättchen. Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt der Ester bei 182° (korr. 186°). Der Ester ist in Methylalkohol ziemlich schwer löslich, etwas leichter löslich in Benzol. Die Substanz ist bei raschem Destillieren fast unzer setzt flüchtig. Erst bei längerem Erhitzen auf den Siedepunkt tritt Kohlensäureabspaltung ein.

Äthylester der Triphenyl-essigsäure, $(C_6H_5)_3C.CO_2C_2H_5$.

Das Säurechlorid wurde mit Alkohol während 8 Stunden gekocht. Nach dem Einengen scheidet sich der Ester in Nadelchen ab. Daneben beobachtet

¹⁾ Diese Berichte **28**, 2788 [1895].

²⁾ 90. Jahresversammlung der Schweiz. Naturforsch. Ges. in Freiburg. [Chem.-Ztg. **1907**, 802].

man noch das Auftreten größerer sechsseitiger Blättchen. Beide Modifikationen schmelzen bei 119—120° (korr. 120—121°). Der Äthylester ist in Alkohol und Benzol leichter löslich als der Methylester, entsprechend dem niedrigeren Schmelzpunkt. Der Ester läßt sich fast unzersetzt destillieren. Erhitzt man jedoch während 20 Minuten auf den Siedepunkt, so findet Abspaltung von Kohlendioxyd und Äthylen statt, und man erhält bei nachfolgender Destillation Triphenylmethan.

Isoamylester der Triphenyl-essigsäure,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Eine amyalkoholische Lösung von Triphenylacetylchlorid wurde während 8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung wurde sodann auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen verdampft, worauf sich der Ester in Form von feinen, verfilzten Nadeln ausscheidet. Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt der Ester bei 78—79° (korr. 78.5—79.5°). Der Amylester besitzt eine noch größere Löslichkeit in Benzol, Alkohol, Ather wie der Äthylester.

Phenylester der Triphenyl-essigsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

2 g Triphenylacetylchlorid wurden in einem Reagensglas mit 10 g Phenol überschichtet. Sobald das Phenol, durch Eintauchen des Reagensglases in ein heißes Wasserbad, geschmolzen war, begann eine lebhafte Salzsäureentwicklung. Nach vierstündigem Erhitzen im Wasserbad wurde die geschmolzene Masse in verdünnte Natroudlauge eingerührt und zur Entfernung des Phenols mit schwach alkalisch gemachtem Wasser wiederholt ausgewaschen. Aus Benzol umkrystallisiert, bildet der Phenylester kleine, harte Krystalle vom Schmp. 123—124° (korr. 124.5°—125°). Ausbeute 1.5 g.

Auch hier war es unmöglich, wie bei den übrigen Estern, durch glatte Kohlendioxydabspaltung zum Tetraphenylmethan zu gelangen. Der Ester zersetzt sich vollständig beim Destillieren, indem die Hauptmenge verkohlt.

Ein Versuch, auf ähnliche Weise den Triphenylestigsäureester des Triphenylcarbinols darzustellen, blieb erfolglos.

Triphenyl-acetamid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$.

In eine Lösung von Triphenylacetylchlorid in Benzol wurde ein Strom von trockenem Ammoniak eingeleitet. Es bildete sich alsbald ein weißer, krystallinischer Niederschlag, der aus Ammoniumchlorid und dem schwer löslichen Triphenylacetamid bestand. Nach einstündigem Einleiten von Ammoniak unter Erwärmen wurde die Benzollösung mitsamt dem Niederschlag im Scheidetrichter zur Entfernung des Ammoniumchlorids mit Wasser durchgeschüttelt. Das schwer lösliche Säureamid wurde abfiltriert und aus Toluol umkrystallisiert. Die Substanz schmilzt bei 240—241° (korr. 246—247°) unter schwacher Gasentwicklung.

Zur Identifizierung mit dem von E. und O. Fischer¹⁾ aus Triphenylacetnitril erhaltenen, äußerst schwer verseifbaren Amid, wurde Triphenylacetnitril durch zweiseitiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge in das Amid übergeführt. Das Reaktionsprodukt bestand noch größtenteils aus unverändertem Nitril. Es wurde zur Entfernung des Nitrils oftmals mit Alkohol ausgekocht, wobei das Amid vom Schmp. 220° hinterblieb. E. und O. Fischer geben den Schmp. 210° an. Die auf diesem Wege erhaltene Substanz ist schwer vom anhaftenden Nitril völlig zu befreien. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Toluol erhält man ein reines Produkt vom Schmp. 240—241°; dessen Mischprobe mit dem aus dem Säurechlorid dargestellten Amid zeigt denselben Schmelzpunkt.

Das Amid ist sehr schwer löslich in Alkohol und Äther und ziemlich schwer löslich in Benzol und Toluol.

Triphenyl-acetanilid $(C_6H_5)_3C.CO.NH.C_6H_5$.

Beim Übergießen von 2 g Triphenylacetylchlorid mit 10 g Anilin wurde eine schwache Wärmeentwicklung beobachtet. Man erhitzte während drei Stunden auf den Siedepunkt des Anilins und goß dann die tief violett gefärbte Flüssigkeit in 10-prozentige Salzsäure. Der violett gefärbte Niederschlag wurde nach dem Auswaschen auf Ton getrocknet. Ausbeute 2.4 g. Durch Behandeln mit heißem Alkohol wurde der violette Farbstoff entfernt, und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig erhielt man farblose, glänzende Krystalle vom Schmp. 170—172° (korr. 173.5—174.5°). Das Anilid ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; ebenso ist es unlöslich in kaltem Benzol und nur wenig löslich in heißem Benzol. Leichter löslich ist die Substanz in heißem Eisessig.

0.2355 g Sbst.: 8.38 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{26}H_{21}ON$. Ber. N 3.87. Gef. N 4.10.

p-Tritolylyl-essigsäure, $(CH_3.C_6H_4)_3C.CO_2H$.

Diese Säure läßt sich durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Magnesiumverbindung des *p*-Tritolylylchloromethans unter ganz bestimmten Bedingungen erhalten. Die Ausbeuten sind stets sehr geringe.

2 g Magnesiumpulver und 150 ccm absolut trockner Äther wurden unter Zusatz von 0.5 g Jod bis zum Verschwinden der Jodfarbe auf dem Wasserbad erhitzt. Sodann wurden 3 g fein gepulvertes, gut getrocknetes Tritolylylchloromethan eingetragen und sofort wurde mit dem Einleiten von trockenem Kohlendioxyd begonnen, während man zum gelinden Sieden erhitzte. Die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung wird zunächst grün, und schließlich ist die Flüssigkeit orangefarben.

¹⁾ Ann. d. Chem. 194, 260.

Nach fünfständigem Erhitzen wurde der durch das Kohlendioxyd weggeführte Äther wieder ersetzt und unter erneutem Zusatz von 0.5 g Jod weitere drei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, während fortwährend Kohlendioxyd eingeleitet wurde. Die ätherische Lösung wurde sodann abgossen und im Scheidetrichter mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Der im Kolben verbleibende Rückstand, zum größten Teil aus unverändertem Magnesiumpulver bestehend, wurde unter Zusatz von etwas Benzol mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht. Diese Lösung wurde ebenfalls in den Scheidetrichter eingefüllt und die Benzol-Äther-Lösung nach dem Auswaschen mit 100 ccm 10-prozentiger Natronlauge durchgeschüttelt. Die Natronlaugeschicht wurde nach vorsichtigem Abtrennen filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Der entstehende weiße, flockige Niederschlag ballt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade zusammen und wird dadurch leichter filtrierbar. Nach dem Trocknen auf Ton wog die Substanz 0.37 g und zeigte den Schmp. 215°.

Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man die Säure in farblosen, zu Aggregaten verwachsenen Prismen vom Schmp. 221—223° (korr. 226—228°). Die Säure schmilzt ohne Bildung von Gasblasen, und erst beim Erhitzen über 250° beginnt wie bei der Triphenylessigsäure sichtbare Abspaltung von Kohlendioxyd.

0.1126 g Sbst.: 0.3446 g CO₂, 0.0686 g H₂O.

C₂₃H₂₉O₂. Ber. C 83.63, H 6.66.

Gef. » 83.46, » 6.76.

Die Tritolylessigsäure ist der Triphenylessigsäure ganz analog. Sie ist schwer löslich in Alkohol, Petroläther und Ligroin, leichter löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich löslich in heißem Eisessig.

76. Julius Schmidlin und Robert von Escher: Hexahydro-triphenylcarbinol.

[Aus dem Laborat. des Schweizerischen Polytechnikums und Privatlaborat. von Dr. Peitzsch in Zürich.]

(Eingegangen am 7. Januar 1908.)

Die am Triphenylcarbinol und seinen Abkömmlingen von Baeyer, Gomberg und andern beobachteten Erscheinungen (Halochromie, Triphenylmethylbildung), führten uns dazu, auch hydrierte Triphenylcarbinole, in denen Benzolreste durch Hexahydrobenzolreste ersetzt sind, auf analoges Verhalten zu prüfen.