

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1880. Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von C. Friedheim. 7. Auflage. Lieferung 96/97. Heidelberg 1909.
1903. Jolles, A. Die Nahrungs- und Genußmittel, ihre Herstellung und Verfälschung. Leipzig und Wien 1909.

Der Vorsitzende:

Otto N. Witt.

Der Schriftführer:

i. V.:

A. Bannow.

## Mitteilungen.

### 387. Adolf Baeyer: Dibenzalaceton und Triphenylmethan.

[X.<sup>1)</sup> Mitteilung a. d. Chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 2. Juli 1909.)

Vor etwa zwei Jahren habe ich beobachtet, daß Triphenylmethylchlorid sich mit brauner Farbe in Phenol löst<sup>2)</sup>. Die dadurch veranlaßte Untersuchung hat zu folgenden Resultaten geführt.

Bringt man Triphenylmethylchlorid mit Phenolkrystallen zusammen, so färben sich dieselben sofort braun. Beim Erwärmen erhält man bei genügender Konzentration eine tiefbraune Lösung, deren Farbe sich deutlich von der gelben einer Lösung des Carbinols in Eisessig-Schwefelsäure unterscheidet. Bei stärkerem Erhitzen verschwindet die Farbe beinahe ganz, kehrt aber beim Erkalten mit der ursprünglichen Intensität wieder zurück. Zugleich beobachtet man fast vom ersten Moment an eine Bildung von Chlorwasserstoff, die in der Hitze erheblich zunimmt. Metakresol verhält sich in Bezug auf die Färbung und die Entwicklung von Chlorwasserstoff ebenso und wurde daher zum Studium dieser Erscheinungen wegen seiner flüssigen Beschaffenheit in der Regel benutzt, obgleich die Produkte der chemischen Reaktion zwischen Chlorid und Phenol nicht die ent-

<sup>1)</sup> Die neun ersten Mitteilungen, diese Ber. **35**, 1189, 3013 [1902]; **36**, 2774 [1903]; **37**, 597, 2808, 3191 [1904]; **38**, 569, 1156 [1905]; **40**, 3083 [1907].

<sup>2)</sup> Hr. Kurt H. Meyer hat inzwischen unabhängig von mir dieselbe Beobachtung gemacht, diese Ber. **42**, 1151 [1909], wird sie aber nach einer Privatmitteilung nicht weiter verfolgen.

sprechenden sind, wie die bei Anwendung von unsubstituiertem Phenol erhaltenen.

Die erste Frage, die sich hier aufdrängt, ist die, ob man aus der braunen Lösung eine bestimmte Verbindung von Triphenylmethylchlorid mit Phenol isolieren kann. Sämtliche in dieser Richtung angestellten Versuche waren vergeblich, da alle in Betracht kommenden Lösungsmittel, wie Ligroin, Benzol, Äther, Chloroform, Eisessig usw. die Lösung schon bei mäßiger Verdünnung vollständig entfärben. Zusatz von Wasser entfärbt ebenfalls vollständig, in der Flüssigkeit ist nur neben Phenol und Chlorwasserstoff noch Triphenylcarbinol nachzuweisen, wenn man das Wasser zu der frisch bereiteten Lösung hinzusetzt. Läßt man vorher einige Zeit stehen oder erwärmt, so findet sich daneben noch das Kondensationsprodukt Oxytetraphenylmethan, welches ich früher<sup>1)</sup> aus Carbinol und Phenol mit Hilfe von Eisessig-Schwefelsäure dargestellt habe.

Um die Frage zu beantworten, ob die braune Farbe von dem Triphenylmethylchlorid selbst oder von einem Reaktionsprodukt desselben herrührt, habe ich die beiden in Betracht kommenden Produkte in dieser Richtung geprüft. Das Oxytetraphenylmethan gab nun unter keinen Umständen irgend eine Färbung mit Chlorwasserstoff.

Es wäre aber noch möglich, daß bei der Einwirkung von Triphenylmethylchlorid auf Phenol sich ein Phenyläther des Triphenylmethyls bildet, da das Chlorid mit Alkohol beinahe augenblicklich den Äthyläther liefert. Da dieser Phenyläther noch nicht bekannt ist, wurde er zu diesem Zweck dargestellt.

#### Triphenylcarbinol-phenyläther.

1.5 g Kalium werden in 30 g geschmolzenes Phenol allmählich eingetragen. Nach dem Erkalten wird die Masse mit 100 ccm trockenem Äther übergossen, 7 g gepulvertes Triphenylmethylchlorid zugegeben und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird darauf eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, die Masse mit Äther aufgenommen und mit Natronlauge bis zur Entfernung des Phenols gewaschen. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Flüssigkeit krystallisiert sofort beim Zusatz von Gasolin. Zur Reinigung wurde die Substanz noch mehrmals aus Äther-Gasolin umkrystallisiert, woraus sie sich in unregelmäßigen, sechsseitigen Blättchen oder Prismen abscheidet. Sie ist in Gasolin schwerlöslich, in Äther namentlich in der Wärme leicht löslich, Schmp. 103°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 3018 [1902.]

0.1801 g Sbst.: 0.5906 g CO<sub>2</sub>, 0.0957 H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 89.25, H 5.99.

Gef. » 89.44, » 5.94.

Der Phenyläther ist gegen Alkalien vollständig beständig und kann selbst mit alkoholischem Kali ohne die geringste Zersetzung gekocht werden. Gegen Säuren ist er aber ebenso unbeständig, schon nach dem Aufkochen der Eisessiglösung kann Phenol nachgewiesen werden, und Chlorwasserstoff zersetzt ihn in Eisessig oder Ätherlösung schon in der Kälte vollständig. Die braune Farbe der Lösung des Triphenylmethylchlorids in Phenol kann daher weder der Bildung des Oxytetraphenylmethans noch des Triphenylcarbinolphenyläthers zugeschrieben werden. Durch die Unbeständigkeit des Äthers gegen Salzsäure erklärt sich die Erscheinung, daß die Phenollösung desselben schon durch einen Tropfen Salzsäure braun gefärbt wird, wobei noch zu bemerken ist, daß die farblose Lösung des Carbinols in Phenol sich ebenfalls mit Salzsäure sofort braun färbt.

Es ergibt sich also aus diesen Versuchen, daß die braune Farbe der Lösung des Chlorids in Phenol nur auf einer Anlagerung des Chlorids an das Phenol erklärt werden kann.

#### Triphenylmethylchlorid und andere Phenole.

Die unsubstituierten Phenole wie Brenzcatechin, Hydrochinon, Resorcin und Pyrogallussäure lösen in geschmolzenem Zustande das Chlorid mit derselben braunen Farbe, wie das Phenol. Dagegen wird durch Substitution diese Eigenschaft mehr oder weniger abgeschwächt, und es gibt sogar solche, wie das Guajacol, welche das Chlorid farblos lösen. In der folgenden Tabelle findet man eine Zusammenstellung der darauf bezüglichen Eigenschaften der verschiedenen Phenole:

I. Intensiv braun färben: Phenol, *m*-Kresol, *p*-Kresol, *p*-Chlorphenol, *o*-Chlorphenol, *p*-Nitrophenol, Hydrochinon, Hydrochinonmonomethyläther, Resorcin, Resorcinmonomethyläther, Brenzcatechin, Pyrogallol, *m*-Oxybenzoesäureester, *p*-Oxybenzaldehyd,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol.

II. Bei folgenden Phenolen ist die Anwendung einer größeren Menge des Chlorids notwendig um dieselbe Intensität der Farbe zu erzielen: *o*-Kresol, 1.3.4-Xylenol.

III. Gar nicht färben: *o*-Nitrophenol, Pikrinsäure, Trichlorphenol, Thymol, Guajacol, Salicylsäureester und Salicylaldehyd.

Die sich nicht mit dem Chlorid färbenden Phenole sind daher sämtlich *o*-Verbindungen. Sehr bemerkenswert ist, daß mehrere von diesen Phenolen, welche das Chlorid farblos lösen, auf Zusatz von Zinnchlorid, starke Färbungen erzeugen. So färbt sich z. B. die farblose Lösung des Chlorids in Guajacol auf Zusatz eines Tropfens Zinn-

chlorid ebenso intensiv braun, wie bei Anwendung von Phenol. Ebenso löst sich das gelbe Zinndoppelsalz des Chlorids mit derselben braunen Farbe in Guajacol.

#### Substitutionsprodukte des Triphenylmethylchlorids und Phenole.

Tri-*p*-chlor- und Tri-*p*-bromtriphenyl-methylchlorid lösen sich in Phenol mit brauner, die Tri-*p*-jodverbindung dagegen mit rotvioletter Farbe. Besonderes Interesse verdient das Verhalten des Tri-*o*-anisylmethylchlorids, welches sich nicht nur in Phenol, sondern auch in Guajacol mit einer ebenso intensiv blauen Farbe löst, wie in Säuren. Man könnte hier daran denken, daß das Phenol als Säure wirkt, weil Säuren das Carbinol ebenso blau färben. Dies ist aber nicht der Fall, weil das Carbinol sich in reinem Phenol ohne Farbe löst, offenbar weil es zu schwach basisch ist, um mit Phenol ein Salz zu bilden, während das mehr als dreißigmal stärker basische Tri-*p*-anisylcarbinol sich in Phenol mit gelber Farbe löst. Da das Tri-*o*-anisylcarbinol etwa achtmal stärker basisch ist, als das Triphenylcarbinol, geht aus dem eben beschriebenen Verhalten des Tri-*o*-anisylmethylchlorids hervor, daß die Leichtigkeit der Färbung mit der Basizität des Carbinols zunimmt.

#### Leitfähigkeit und Molekulargewicht des Triphenyl- methylchlorids in *m*-Kresollösung.

Da man die Färbung der Lösung des Triphenylmethylchlorids in Phenol einer Ionisierung desselben zuschreiben könnte, ähnlich wie es Walden für die gelbe Lösung des Chlorids in Schwefeldioxyd getan hat, so wurde die Leitfähigkeit der Lösung des Triphenylmethylchlorids in *m*-Kresol gemessen; aber sie wurde so gering befunden, daß man keine Schlüsse daraus ziehen kann. Versuche, das Molekulargewicht des Chlorids in *m*-Kresollösung durch Gefrierpunktniedrigung zu ermitteln, scheiterten an der fast sofort auftretenden Bildung von Chlorwasserstoff.

Schließlich sei noch bemerkt, daß im Anschluß an die in der IX. Mitteilung veröffentlichten, gegen die chinoide Auffassung der Doppelsalze des Triphenylmethylchlorids gerichteten Versuche eine Untersuchung angestellt wurde, ob etwa die Phenollösung des Triphenylmethylchlorids ihre Farbe einem chinoiden Umlagerungsprodukt im Sinne Gombergs verdankt. Das Resultat war aber ebenfalls ein negatives. Die Phenollösung des Tri-*p*-chlortriphenyl-methylbromids spaltete auf Zusatz von Wasser nur Brom und die des Tri-*p*-bromtriphenyl-methylchlorids nur Chlor ab.

0.3150 g Chlorobromid: 0.1372 g AgBr.

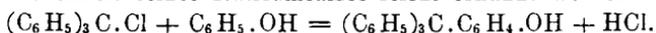
$C_{19}H_{12}Cl_3$ . Br. Ber. Br 18.75. Gef. Br 18.53.

0.3739 g Bromochlorid: 0,0965 AgCl.

$C_{19}H_{12}Br_3$ . Cl. Ber. Cl 6.88. Gef. Cl 6.38.

### Zusammenhang zwischen Farbe und Reaktionsfähigkeit.

In der braunen Lösung in Phenol verhält sich das Triphenylmethylchlorid wie das Benzotrichlorid, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Phenolkrystallen sofort gelb färbt und nach einigen Minuten, indem die Farbe in Rot übergeht, auf Zusatz von Natronlauge die charakteristische violette Farbe des Benzaurins von Doebner zeigt <sup>1)</sup>. So entwickelt die Lösung von Triphenylmethylchlorid fast momentan Chlorwasserstoff und liefert schon nach kurzem Stehen nachweisbare Mengen von Oxytetraphenylmethan, welches durch die Schwerlöslichkeit seines Natriumsalzes leicht erkannt werden kann:



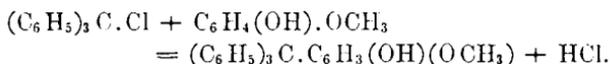
Beim Erwärmen verläuft die Reaktion viel schneller. *m*-Kresol verhält sich in Bezug auf Farbe und Chlorwasserstoffbildung ebenso; die Produkte der Reaktion, welche übrigens nicht näher untersucht worden sind, zeigen indessen ein von dem Oxytetraphenylmethan abweichendes Verhalten. Die farblose Lösung in Guajacol entwickelt auch nach längerem Stehen keinen Chlorwasserstoff. In kochendem Phenol löst sich das Triphenylmethylchlorid ohne Färbung, entwickelt aber doch reichlich Chlorwasserstoff unter Bildung des Kondensationsproduktes. Ebenso verhält sich auch das Guajacol bei seinem Siedepunkte; es bildet sich dabei ein dem Oxytetraphenylmethan entsprechendes Kondensationsprodukt, welches sich gegen Natronlauge ebenso verhält wie das Oxytetraphenylmethan.

Oben ist erwähnt worden, daß das gelbe Zinndoppelsalz des Triphenylchlormethans sich mit brauner Farbe in Guajacol löst, und daß die farblose Lösung des Chlorids in Guajacol auf Zusatz von Zinnchlorid eine braune Farbe annimmt. Diese braune Lösung verhält sich nun genau wie die Lösung des Chlorids in Phenol, entwickelt Chlorwasserstoff und liefert nach 8-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, während welcher Zeit nur einige Male zur Verflüssigung des Guajacols ganz gelinde erwärmt wurde, reichliche Mengen eines dem Oxytetraphenylmethan in Zusammensetzung und Verhalten entsprechenden

<sup>1)</sup> Daß die Reaktion gleich bis zum Benzaurin fortschreitet, erklärt sich dadurch, daß das im ersten Stadium der Reaktion gebildete Benzophenonchlorid momentan unter Rotfärbung mit Phenol reagiert.

## Oxy-methoxy-tetraphenyl-methans.

Zur Reindarstellung wurde das Guajacol im Dampfstrom verjagt, der Rückstand in Benzol aufgenommen, mit Natronlauge geschüttelt und das ausgeschiedene Natriumsalz mit Benzol gewaschen. Das mit Salzsäure übergossene Natriumsalz wurde darauf wieder mit Benzol ausgeschüttelt und daraus umkrystallisiert. Zur Analyse wurde es noch aus Eisessig umkrystallisiert. Die Zusammensetzung ergibt sich aus folgender Gleichung:



0.1332 g Sbst.: 0.4169 g  $\text{CO}_2$ , 0.0712 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2$ . Ber. C 85.20, H 6.08.  
 Gef. » 85.36, » 5.98.

Das Kondensationsprodukt krystallisiert in farblosen Nadeln oder Prismen, ist in Äther schwer löslich, schmilzt bei  $220^\circ$  und ist leicht durch das schwer lösliche Natriumsalz zu erkennen, welches sich beim Schütteln einer Lösung mit Natronlauge als weiße Gallerte abscheidet, die aus sehr feinen Nadeln besteht.

## Theoretisches.

Die eben mitgeteilten Tatsachen geben zu folgenden theoretischen Bemerkungen Veranlassung.

Die Farbenercheinungen, welche das Triphenylmethylchlorid und seine Derivate zeigen, stehen offenbar mit der Farbe des freien Triphenylmethyls in einem Zusammenhang, und es ist daher zunächst die Frage zu beantworten, weshalb das freie Triphenylmethyl gefärbt ist. Ich habe in einer früheren Mitteilung das Triphenylmethyl mit einem Metallatom verglichen<sup>1)</sup>, woraus folgt, daß die vierte Valenz des Zentralkohlenstoffatoms ihren ursprünglichen Charakter, den sie im Carbinol und im Chlorid gehabt, verloren hat. Werner<sup>2)</sup> hat dann in einer späteren Veröffentlichung »über den wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen« die Fähigkeit des Triphenylmethylchlorids, Doppelsalze zu bilden, und die eigentümlichen Eigenschaften des freien Triphenylmethyls so erklärt, »daß die Affinität des Carbinolkohlenstoffs durch die drei Phenylgruppen so sehr beansprucht wird, daß für die vierte Valenz (Carbinolvalenz) nur noch ein geringerer Affinitätsbetrag zur Verfügung steht.« Er hat dabei aber, wie ich glaube, übersehen, daß diese Valenz in den farblosen Verbindungen, wie im Triphenylmethan, im Oxytetraphenylmethan, in der Triphenylessigsäure und ihrem Nitril gar nicht abgeschwächt erscheint, sondern im

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1196 [1902].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 1278 [1906].

Gegenteil recht stark ist. Diese Affinität erleidet daher durch die Gegenwart der drei Phenyle keine Einbuße und wird nur dann geschwächt, wenn die Substanz Farbe annimmt. Es ist daher der Grund der Abschwächung in der Veränderung zu suchen, welche das Benzol erleidet, wenn es aus dem farblosen in den gefärbten Zustand übergeht. Beim freien Triphenylmethyl könnte man sich z. B. denken, daß die freie Valenz des Zentralkohlenstoffatoms mit den zentrischen Valenzen der Benzolringe sich vereinigt, und daß dadurch die Symmetrie des Benzolringes gestört wird. Durch diese Störung der Symmetrie wird Farbe hervorgerufen, ähnlich wie man nach Hartley's neuen Versuchen<sup>1)</sup> das Gefärbtsein des Chinons erklären kann. Diese Auffassung hat vieles für sich, sie würde nicht nur die Kluft zwischen den »chinoiden« und »nichtchinoiden Chemikern« ausfüllen, sondern auch leicht die übrigen Eigenschaften des Triphenylmethyls erklären. Wenn nämlich ein Teil der vierten Valenz in der angegebenen Weise beschäftigt ist, würde immer noch ein Rest übrig bleiben, der dann dem Triphenylmethyl die von Werner und mir angenommene abgeschwächte, metallähnliche Affinität verleihen könnte. Der Ausspruch Werners wäre dann so abzuändern, daß die 3 Phenyle im Triphenylmethyl durch die Überführung in den gefärbten Zustand die Affinitäten des Zentralkohlenstoffatoms so in Anspruch nehmen, daß für die vierte Valenz nur noch ein geringer Affinitätsbetrag zur Verfügung steht.

Die Eigenschaften des Zinndoppelsalzes des Triphenylmethylchlorids würden sich dann in Übereinstimmung mit Werners Ansichten so erklären, daß durch den Eintritt des Chloratoms in die Wirkungssphäre des Zinnchlorids ein gewisser Betrag der vierten Valenz des Zentralkohlenstoffs frei wird, welcher darauf mit den zentrischen Valenzen der Benzolringe zusammentritt. Wie das Zinnchlorid können nun offenbar auch andere Substanzen auf das Triphenylmethylchlorid einwirken, so das Schwefeldioxyd nach Walden und die Phenole nach den oben mitgeteilten Tatsachen.

In den braun gefärbten Lösungen des Triphenylmethylchlorids in Phenolen ist dieses in einer ähnlichen Form enthalten wie in den gefärbten Doppelsalzen. Tritt aber die Kondensation zu Oxytetrphenylmethan ein, so nimmt die vierte Valenz des Zentralkohlenstoffs ihre ursprüngliche Stärke wieder an, während die Benzolringe in ihren farblosen Ruhezustand zurücksinken.

Derartige Erscheinungen treten übrigens auch bei anderen Benzolverbindungen auf; so löst sich Benzaldehyd bekanntlich in konz-

<sup>1)</sup> W. N. Hartley, Chem. Soc. Trans. **95**, 34 und 52 [1909].

trierter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe auf, und das Benzophenonchlorid gibt mit Zinnchlorid nach Gomberg ein rotes, schön kristallisiertes Doppelsalz, welches dem Doppelsalz des Triphenylmethylchlorids entspricht.



F. Straus hat die Bildung dieses Doppelsalzes als eine Stütze seiner Ansicht betrachtet, daß die beiden Chloratome in den Keto-chloriden verschieden stark gebunden sind. Ich glaube dies nicht, wie ich beiläufig bemerken will, sondern halte es für wahrscheinlicher, daß das zweite Chloratom seine festere Bindung erst durch die Vereinigung des ersten mit dem Zinnchlorid erwirbt.

Wendet man nun diese Theorie auf die Erklärung der Farbener-scheinungen an, welche sich beim Lösen von Triphenylmethylchlorid und seinen Derivaten in Phenolen zeigen, so ergibt sich Folgendes.

Triphenylmethylchlorid färbt sich mit Phenolen braun. Der dabei stattfindende Vorgang ist ein doppelter. Erstens geht das Triphenylmethylchlorid in den salzartigen, gelb gefärbten Zustand über, in welchem es sich in den Doppelsalzen befindet, und zweitens lagert es sich als solches an das Phenol an. Hierdurch wird nun auch der Benzolring des Phenols in Mitleidenschaft gezogen, wodurch die Farbe des Komplexes anders erscheint als die des salzartigen Triphenylmethylchlorids, ähnlich wie dies bei den Chinhydronen der Fall ist, wo die Farbe, je nach der Natur des Phenols, eine verschiedene ist. Es spielt daher das Triphenylmethylchlorid in diesen Verbindungen eine ähnliche Rolle wie das Chinon in den Chinhydronen.

So erklärt sich auch das Verhalten des Triphenylmethylchlorids gegen Guajacol. In diesem löst sich das Triphenylmethylchlorid farblos, trägt man aber das gelbe Zinndoppelsalz desselben in Guajacol ein, so färbt es sich ebenso braun wie mit Phenol. Das Guajacol, welches, wie viele *o*-Verbindungen, träger reagiert als das Phenol, vermag das Chlorid nicht in die gefärbte, aktive Form zu verwandeln. Ist das Chlorid aber schon durch das Zinnchlorid aktiviert, so verbindet es sich mit dem Guajacol ebenso wie mit dem Phenol.

Daß diese Auffassung richtig ist, geht aus dem Verhalten des Tri-*o*-anisylmethylchlorids gegen Guajacol hervor. Dieses farblose Chlorid, welches, wie alle Anisylverbindungen, viel leichter in den gefärbten Zustand übergeht, löst sich in Guajacol mit derselben blauen Farbe wie in Phenol auf; hier genügt also schon die schwache Anziehungskraft des Guajacols zur Überführung in den gefärbten Zustand.

Sehr merkwürdig ist ferner, daß das Halogen im Triphenylmethylchlorid im gefärbten Zustand des letzteren dem Phenol gegenüber viel aktiver ist als im ungefärbten. Die braune Lösung des Chlorids in Phenol entwickelt beinahe sofort Chlorwasserstoff unter Bildung des Kondensationsproduktes, während die farblose Lösung in Guajacol dies bei gewöhnlicher Temperatur erst auf Zusatz von Zinnchlorid, wobei Braunfärbung auftritt, bewirkt.

Wenn man das Triphenylmethylchlorid im gefärbten Zustand einem Salze vergleicht, so sollte man eigentlich denken, daß das Halogen zwar leichter Ionenreaktionen, aber schwerer Kernkondensationsprodukte geben würde. Man muß sich aber dabei erinnern, daß die Affinität des Triphenylmethyls nur eine gewisse Ähnlichkeit mit der Affinität des Natriums besitzt, in anderen Beziehungen aber sehr stark davon abweicht. Es handelt sich eben nicht um die Affinität eines Metallatoms, sondern um die des Carboniums. Das Triphenylmethylchlorid verhält sich in den gefärbten Verbindungen einerseits wie ein Salz und andererseits wie Aluminiumchlorid oder Benzotrichlorid.

Daß ferner Triphenylmethylchlorid sich in siedendem Phenol farblos löst und doch sehr schnell unter Chlorwasserstoffentwicklung das Kondensationsprodukt liefert, kann nicht auffallen, da einerseits die lockere Verbindung des Chlorids mit Phenol, welche die braune Farbe bedingt, bei der hohen Temperatur wohl nicht zustande kommt und andererseits die Reaktionsfähigkeit des Chlorids, einer allgemeinen Regel nach, durch Temperaturerhöhung gesteigert werden wird.

Überblickt man die eben besprochenen Erscheinungen, die beim Zusammenbringen von Triphenylmethylchlorid mit Phenolen auftreten, so ergibt sich eine auffallende Ähnlichkeit mit den katalytischen Erscheinungen. Wasserstoff wirkt auf Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, wohl aber bei Gegenwart von feinverteiltem Platin. Das Platin verbindet sich hierbei mit dem Wasserstoff zu einer lockeren Verbindung, in der letzterer in einer aktiven Form vorhanden ist, woraus hervorgeht, daß in dem Wasserstoff eine Veränderung vor sich gegangen sein muß. Erhitzt man aber das Knallgas, so erfolgt Vereinigung, auch ohne Gegenwart eines Katalysators.

Genau dasselbe findet offenbar in der Lösung des Chlorids in Phenol statt. Das Phenol verwandelt das Chlorid in einen aktiven Zustand; in diesem wirkt es auf das Phenol ein. Daß dieser Vorgang in zwei Stadien verläuft, ergibt sich aus dem Verhalten des Chlorids gegen Guajacol. Auf dieses wirkt es erst bei Anwesenheit des Zinnchlorids, letzteres vertritt die Stelle des Platins; es aktiviert das

Chlorid, so daß es nun mit dem Guajacol reagieren kann. Das Verhalten des Chlorids gegen siedendes Phenol entspricht endlich der Explosion des Krallgases in der Hitze.

Hrn. Dr. Aickelin danke ich bestens für seine treffliche Unterstützung.

### 388. G. Schultz: Über einige Bestandteile des Steinkohlenteers: Äthylbenzol.

[Aus dem Chemisch-techn. Laborat. der Königl. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 29. Juni 1909.)

Der Steinkohlenteer ist bekanntlich schon so oft untersucht, daß man glauben könnte, daß in ihm nichts Neues mehr zu entdecken sei. Trotzdem gibt es in ihm noch dunkle Gebiete, die einer Aufklärung bedürfen. Vor allem sind es die öligen Verbindungen (Solventnaphtha, Anthracenöl), welche noch eine gründliche Durcharbeitung erfordern.

Ich habe mich nun seit einer Reihe von Jahren mit diesem Kapitel beschäftigt und werde mir im Folgenden gestatten, die von mir und meinen Schülern gemachten Beobachtungen zu veröffentlichen, soweit sie zu einem gewissen Abschluß gekommen sind.

#### I. Äthylbenzol.

(Von G. Schultz und A. Sander.)

Das Äthylbenzol ist schon vor längerer Zeit von Noelting und Palmer<sup>1)</sup> im Steinkohlenteer aufgefunden worden. Von den höheren Nitroverbindungen wurden von Weisweiller<sup>2)</sup> bisher das Dinitroäthylbenzol und das Trinitroäthylbenzol hergestellt.

Das Dinitro-äthylbenzol besitzt die von Weisweiller angegebenen Eigenschaften, besonders auch den bei 13 mm Druck ermittelten Siedepunkt von 167.8°. Wir fanden folgende weiteren Siedepunkte des Körpers:

bei 10 mm Druck . . . .	163°
» 13 » » . . . .	167.8°
» 18 » » . . . .	178.5°
» 24.5 » » . . . .	187°
» 33 » » . . . .	195.5°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **24**, 1955 [1391].

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. **21**, 39 [1900].