

Wegen der beschriebenen unbequemen Eigenschaften des Carbinols wurde zur Darstellung des reinen β, β -Dinaphthylmethans das β, β -Dinaphthyl-brom-methan dargestellt.

β, β -Dinaphthyl-brom-methan. Das rohe β, β -Dinaphthylcarbinol wurde in Benzol aufgelöst und diese Lösung mit einem Überschuß von Bromwasserstoff-Eisessiglösung versetzt. Es schied sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, welcher abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und in vacuo über Natronkalk getrocknet wurde. Das aus heißem Benzol umkrystallisierte Bromid stellt ein krystallinisches Pulver vor, welches bei 168—169° schmilzt und sich, wie das Carbinol, in Schwefelsäure mit violetter Farbe auflöst.

0.2423 g Sbst.: 0.1301 g AgBr.

$C_{21}H_{15}Br$. Ber. Br 23.05. Gef. Br 22.85.

β, β -Dinaphthyl-methan. 2 g des Bromids vom Schmp. 168—169° wurden in derselben Weise wie die anderen Isomeren reduziert. Die Ätherlösung hinterließ ein Öl, welches beim Erkalten krystallinisch wurde. Die im luftverdünnten Raum getrockneten Krystalle (1.8 g) schmolzen bei 91—92°, lösten sich nicht in Schwefelsäure und gaben mit ihr keine Färbung. Der aus warmem Äther oder Alkohol umkrystallisierte Körper stellt ein weißes, krystallinisches Pulver vor, welches bei 93° schmilzt.

0.1825 g Sbst.: 0.6289 g CO_2 , 0.1011 g H_2O .

$C_{21}H_{16}$. Ber. C 94.03, H 5.97.

Gef. » 93.99, » 6.15.

Nach dem Schmelzpunkt, der Löslichkeit in Benzol und anderen Eigenschaften gleicht der Kohlenwasserstoff dem von Richter beschriebenen, nur mit dem Unterschiede, daß er entgegen dessen Angaben in kaltem Alkohol wenig löslich ist.

61. A. E. Tschitschibabin:

Über Halogenderivate des Triphenyl-methans.

(Eingegangen am 7. Februar 1910.)

Von den Halogenderivaten des Triphenyl-methans, bei denen das Halogen sich im Benzolkern befindet, sind nur wenige Vertreter bekannt. Außer den tri-*p*-substituierten Halogenverbindungen, welche von O. Fischer und Hess¹⁾ aus dem *p*-Fuchsin mittels Diazoreaktionen erhalten wurden, wurde nur noch das *o, p, p*-Trichlor-triphenylmethan beschrieben, welches von Gomberg²⁾ durch Reduktion des entsprechenden Carbinols und dessen Chlorid

¹⁾ B. 38, 335 [1905].

²⁾ B. 39, 3282 [1906].

mit Zink und Essigsäure dargestellt wurde. Die einfacheren Triphenylmethan-Halogenderivate dieser Klasse sind bis jetzt unbekannt. Die vorliegende Arbeit hat zum Ziele diese Lücke auszufüllen, wobei das von mir ausgearbeitete Verfahren¹⁾ zur Reduktion der Carbinole und ihrer Derivate angewandt wurde. In dieser Abhandlung werden alle drei Monobromderivate, zwei (*o*- und *p*-) Chlorderivate und das *p*-Jod-triphenylmethan beschrieben.

Beim Darstellen einiger der hier beschriebenen Substanzen haben mir die Herrn Studenten der Kaiserlichen Technischen Hochschule in Moskau Shemoczkin, Ssergejen und Karjakin einige Hilfe geleistet; ich möchte ihnen auch hier meinen Dank aussprechen.

p-Chlor-triphenylmethan.

Das *p*-Chlor-triphenylcarbinol wurde nach der Grignard-schen Reaktion aus *p*-Chlorbenzophenon und Phenylmagnesiumbromid erhalten. Diese Methode wurde schon von Gomberg²⁾ dazu verwendet, aber nicht ausführlicher beschrieben. Während Gomberg angibt, daß das Carbinol selbst nur schwer krystallisiert, so daß er für dessen Darstellung den Umweg über das *p*-Chlortriphenylchlor-methan benutzte, zeigte es sich nach meinen Untersuchungen, daß sich bei der Abscheidung und Reinigung des Carbinols nicht größere Schwierigkeiten bieten als bei dem Chlorid.

Aus 26 g Brombenzol und 2.7 g Magnesiumpulver wurde die Phenylmagnesiumbromidlösung bereitet und zu dieser Lösung vorsichtig 21.65 g des reinen *p*-Chlorbenzophenons in absolutem Äther zugesetzt. Die Reaktion geht unter nicht sehr energischem Aufkochen vor sich. Das Produkt wurde noch eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht und dann in Wasser gegossen. Nach dem Auflösen der Magnesiumsalze in verdünnter Salzsäure wurde die Ätherlösung abgetrennt, mit Wasser, Ätznatron und nochmals mit Wasser gewaschen, mit Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb eine dicke, nur wenig gelbliche Masse übrig, welche bald zu krystallisieren anfang. Am folgenden Tage schied sich eine große Menge von schönen Krystallen aus, welche abgesaugt und mit Petroleumäther gewaschen wurden (14 g). Die Mutterlauge wurde der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Der nicht übergegangene Teil schied nach dem Behandeln mit Äther, Trocknen mit Calciumchlorid und Abdestillieren des Äthers noch 4.5 g derselben Krystalle aus. Aus der abfiltrierten dicken Masse krystallisierte eine kleine Menge derselben Substanz, doch schieden sich nebenbei noch andere kleine Kryställchen aus, welche schwer zu trennen waren. Ein Teil derselben wurden untersucht; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erwiesen sie sich nach dem Schmelzpunkt und nach der Löslichkeit in Schwefelsäure als das unveränderte *p*-Chlorbenzophenon. Auch durch Umwandlung des Restes in

¹⁾ Siehe die vorangehende Mitteilung (S. 441).

²⁾ B. 39, 3282 [1906].

Chlorid durch Behandlung mit Acetylchlorid konnte man nicht das reine *p*-Chlortriphenylchlormethan erhalten.

Die Krystalle des Carbinols sind nach dem einmaligen Umkrystallisieren aus heißem Ligroin völlig rein, wie ihr Schmp. 85° zeigt. Beim langsamen Umkrystallisieren aus Ligroin kann das Carbinol in sehr großen, würfelähnlichen Krystallen erhalten werden.

10.7 g Carbinol von Schmp. 85° wurden in einer kleinen Menge Eisessig gelöst und durch Versetzen mit einem Überschuß von Jodwasserstoff-Eisessig reduziert. Die Reduktion verläuft nicht weniger glatt, als in anderen untersuchten Fällen. Das bis zum beginnenden Kochen erhitzte und schnell abgekühlte Reaktionsgemisch wurde in natriumbisulfithaltiges Wasser eingegossen. Das ausgeschiedene Produkt wurde in Äther aufgenommen; die Ätherlösung mit Wasser, Ätznatron und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid sorgfältig getrocknet und der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Das übriggebliebene Öl, in eine Glasschale eingegossen, fing bald an, zu krystallisieren. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure wurden 10.14 g Krystalle vom Schmp. 52—54° erhalten, die schon keine Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure mehr gaben. Die Krystalle wurden durch Auflösen in warmem niedrig siedendem Petroleumäther und Stehenlassen an einem kalten Orte umkrystallisiert. In einigen Stunden bildeten sich große durchsichtige Krystalle, die scharf bei 54° schmolzen.

I. 0.1804 g Sbst.: 0.5401 g CO₂, 0.0895 g H₂O. — II. 0.1850 g Sbst.: 0.0929 g AgCl.

C₁₉H₁₅Cl. Ber. C 81.57, H 5.39, Cl 12.75.
Gef. » 81.65, » 5.51, » 12.42.

Die Krystalle sind in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln: Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Essigester, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol äußerst löslich. In Ligroin, wie auch in warmem Petroleumäther sind sie gleichfalls gut löslich. Trotzdem in kaltem Petroleumäther die Löslichkeit nicht gering ist, ist dieses Lösungsmittel doch, wie schon erwähnt, ein vortreffliches Krystallisationsmittel für das *p*-Chlortriphenylmethan.

Die oben beschriebenen Krystalle von Schmp. 54° wurden von mir viele Male beim Umkrystallisieren des rohen, wie auch völlig reinen *p*-Chlortriphenylmethans erhalten. Doch zeigte die nachfolgende Untersuchung, daß das *p*-Chlortriphenylmethan dimorph ist, und daß die oben beschriebene Substanz bei gewöhnlicher Temperatur labil ist. Beim Verdunsten einer kleinen Menge Petroleumätherlösung schieden sich einmal Krystalle von ganz anderer Gestalt aus, in Form glänzender Nadeln, welche scharf bei 59½° schmolzen. Nachdem sie einmal gebildet waren, konnten sie in beliebiger Menge erhalten werden, da beim Impfen der gesättigten Lösungen der ersten Modifikation mit einem Kryställchen der zweiten Form sich diese stabile Form ausschied.

Das Berühren der Krystalle der ersten Form mit einem Kryställchen der zweiten Modifikation rief gleichfalls Umwandlung der labilen Form in die stabile hervor. Durchsichtige große Krystalle der labilen Form wurden nach zwei Wochen opak und schmolzen dann auch bei $59\frac{1}{2}^{\circ}$. Eine Mischprobe der ersten Form mit einer ganz kleinen Menge der zweiten schmolz auch bei $59\frac{1}{2}^{\circ}$.

0.2259 g Sbst.: 0.1157 g AgCl.

$C_{19}H_{15}Cl$. Ber. Cl 12.75. Gef. Cl 12.63.

Es ist möglich, daß bei niedrigeren Temperaturen die erste Form stabil wird, so daß hier ein Umwandlungspunkt zu erwarten wäre.

Das *p*-Chlortriphenylmethan ist in kalter Schwefelsäure völlig unlöslich und gibt mit ihr auch keine Färbung. Beim längeren Stehen färbt sich die Schwefelsäure orangegegelb, doch wird diese Färbung von der Oxydation des *p*-Chlortriphenylmethans zum Carbinol hervorgerufen. Das *p*-Chlortriphenylmethan konnte nicht unter gewöhnlichem Druck destilliert werden. Es fand Zersetzung statt, die von starker Verkohlung und reichlicher Chlorwasserstoff-Entwicklung begleitet wurde.

Das nicht völlig reine *p*-Chlortriphenylmethan büßt sehr an seiner Krystallisationsfähigkeit ein und scheidet sich aus den Lösungen als Harz ab. Solches Harz bildet sich bei der Reduktion des Carbinols, wenn es nicht völlig rein ist. Durch diese Beschaffenheit erklären sich auch die mißlungenen Darstellungsversuche nach anderen Reduktionsmethoden, da diese fast immer zur Bildung von Nebenprodukten im größeren oder kleineren Maße führen.

o-Chlor-triphenylmethan.

Das *o*-Chlor-triphenylcarbinol wurde nach Grignards Methode aus *o*-Chlor-benzoesäure-methylester und Phenylmagnesiumbromid gewonnen.

Aus 85 g Brombenzol und 10 g Magnesiumpulver wurde die Magnesiumverbindung dargestellt. Zu dieser Lösung wurden 32 g *o*-Chlorbenzoesäuremethylester in absolutem Äther zugetropft. Dann wurde das Produkt noch eine Stunde am Rückflußkühler auf dem schwach erwärmten Wasserbade gekocht. Das Produkt wurde in Wasser gegossen und mit verdünnter Salzsäure behandelt. Die ätherische Lösung wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb ein gelbliches Öl zurück, welches bald zu krystallisieren anfangt.

Nach einem Tage wurden die Krystalle von der dicklichen Mutterlange abgesaugt, mit einer kleinen Menge Petroleumäther gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. In heißem Eisessig löst sich das Carbinol sehr gut, in kaltem mittelmäßig. Es wurden 12 g reines Carbinol erhalten, welches ein krystallinisches Pulver vom Schmp. $91-92^{\circ}$ darstellt und das sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure mit orangegeletter Färbung auflöst.

0.2098 g Sbst.: 0.5941 g CO₂, 0.0986 g H₂O.

C₁₉H₁₅OCl. Ber. C 77.42, H 5.09.

Gef. » 77.19, » 5.22.

Das *o*-Chlortriphenylcarbinol löst sich gut in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester, ziemlich schwer in kaltem Petroleumäther.

o-Chlor-triphenyl-brommethan. Die Mutterlauge, die von den Krystallen des Carbinols abgesaugt wurde, habe ich der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, um flüchtigere Nebenprodukte zu entfernen. Der Rückstand wurde in Äther gelöst, die Lösung getrocknet und der Äther abgedampft. Dann wurde der dickliche Rückstand in Eisessig gelöst, diese Lösung mit der Mutterlauge von der Krystallisation des Carbinols vereinigt und mit gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig versetzt. Das ausgeschiedene Öl des Bromids erstarrte bald zu einer Krystallmasse. Diese Krystalle wurden abgesaugt und aus heißem Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen Bromwasserstoff-Eisessig umkrystallisiert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurden 12 g *o*-Chlortriphenylbrommethan in Form eines krystallinischen, körnigen Pulvers erhalten, das nicht scharf bei 118—121° schmolz.

Der Bromgehalt der bei 85° getrockneten Substanz wurde so bestimmt, daß man das Bromid in Pyridin auflöste und diese Lösung in mit Salpetersäure angesäuertes Wasser eingoß. Nach dem Stehen in der Kälte wurde das gebildete Carbinol abfiltriert und im Filtrat der Bromwasserstoff mit Silbernitrat gefällt.

0.2001 g Sbst.: 0.1035 g AgBr.

C₁₉H₁₄ClBr. Ber. Br 22.38. Gef. Br 22.01.

o-Chlor-triphenylmethan. Von dem Carbinol wurden 8.1 g unter den für die *p*-Verbindung beschriebenen Bedingungen reduziert. Die ätherische Lösung hinterließ 6.9 g, d. h. mehr als 90 % der theoretischen Menge, an ungefärbtem krystallinischem *o*-Chlortriphenylmethan. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus warmem Petroleumäther wurden 5.1 g ganz reines *o*-Chlortriphenylmethan erhalten, welches kurze Prismen vom Schmp. 77° bildet.

I. 0.1984 g Sbst.: 0.5947 g CO₂, 0.0976 g H₂O. — II. 0.2035 g Sbst.: 0.1032 g AgCl.

C₁₉H₁₅Cl. Ber. C 81.87, H 5.39, Cl 12.75.

Gef. » 81.70, » 5.47, » 12.63.

Das *o*-Chlortriphenylmethan löst sich leicht in Äther, Benzol, heißem Alkohol und warmem Petroleumäther. In kaltem Alkohol und Petroleumäther löst es sich viel weniger, so daß es aus diesen Lösungsmitteln umkrystallisiert werden kann. Beim Verdunsten seiner benzolischen Lösungen scheidet sich zuweilen eine Krystallbenzol-Verbindung aus, welche schon bei 40° in ihre Komponenten zerfällt.

p-Brom-triphenylmethan.

Das *p*-Bromtriphenylmethan wurde aus dem *p*-Brom-triphenylchloromethan und *p*-Brom-triphenyl-brom-methan erhalten. Das entsprechende Carbinol wurde durch die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das *p*-Brom-benzophenon, oder auf den *p*-Brombenzoesäure-methylester dargestellt ¹⁾. Das rohe Carbinol wurde durch Behandeln mit Acetylchlorid in das entsprechende Chlorid verwandelt, welches nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin schöne, farblose Krystalle vom Schmp. 114° bildet.

Mit geringerem Verlust kann man das rohe Carbinol zum Bromid, welches in kaltem Eisessig sehr schwer löslich ist, umsetzen. Dieses Bromid fällt direkt beim Versetzen der Eisessiglösung des rohen Carbinols mit konzentrierter Bromwasserstoff-Eisessiglösung als ein krystallinisches Pulver aus, welches aus Benzol durch Versetzen mit Ligroin umkrystallisiert werden kann. Das Bromid schmilzt bei 132—134°, löst sich sehr leicht in Benzol und heißem Eisessig und sehr schwer in Ligroin und kaltem Eisessig.

0.2201 g Spst.: 0.2044 g AgBr.

C₁₉H₁₄Br₂. Ber. Br 39.80. Gef. Br 39.51.

p-Brom-triphenylmethan. Die Reduktion des Chlorids und Bromids wurde in oben beschriebener Weise ausgeführt. Aus der ätherischen Lösung wurde ein Öl erhalten, welches beim Erkalten bald krystallinisch wurde. Die Ausbeuten an dem krystallinischen Reduktionsprodukt betragen auch hier mehr als 90% der theoretischen Menge, und bei reinem Ausgangsprodukte wird sofort eine Substanz erhalten, die nur noch Spuren Jod enthält und mit Schwefelsäure keine Färbung gibt.

Wie das *p*-Chlortriphenylmethan ist auch das *p*-Bromtriphenylmethan dimorph. Bei den ersten Versuchen wurde auch hier beim Umkrystallisieren aus heißem Petroläther und beim Erstarren des geschmolzenen Bromids eine labile Modifikation erhalten. Diese Modifikation scheidet sich beim Erkalten der warmen Petroleumätherlösung in derben, krystallinischen Körnern aus, die bei 68° schmelzen. Inbetreff der Löslichkeitsverhältnisse dieser Krystalle gilt dasselbe, was über die *p*-Chlorverbindung gesagt wurde, mit dem Unterschiede, daß die Löslichkeit des Bromids in allen Lösungsmitteln, und besonders im kalten Petroleumäther, etwas kleiner ist als die des Chlorids. Das nicht völlig reine Bromid ist auch etwas leichter krystallisierbar, als das Chlorid.

¹⁾ Cone und Zong, Am. Soc. 28, 518 [1906].

I. 0.2202 g Sbst.: 0.5689 g CO₂, 0.0945 g H₂O. — II. 0.2461 g Sbst.: 0.1424 g AgBr.

C₁₉H₁₅Br. Ber. C 70.59, H 4.64, Br 24.77.

Gef. » 70.46, » 4.77, » 24.62.

Nachdem von mir die stabile Form des Chlorids aufgefunden war, habe ich versucht, auch die zweite Form des Bromids zu erhalten. Dazu wurde die gesättigte Lösung des Bromids im warmen Petroleumäther mit einem Kryställchen des Chlorids vom Schmp. 59¹/₂° geimpft. In der Tat fing sofort eine schöne Ausscheidung von glänzenden Nadeln der stabilen Modifikation des *p*-Bromtriphenylmethans an, welche scharf bei 82¹/₂° schmolzen. In verschiedenen Lösungsmitteln ist sie weniger löslich als die Modifikation vom Schmp. 68°. Der Unterschied der Löslichkeit ist bei Äther besonders deutlich. Bei erneuerten Reduktionsversuchen schied sich oft das Bromid schon sofort in der stabilen Form aus.

0.2109 g Sbst.: 0.1226 g AgBr.

C₁₉H₁₅Br. Ber. Br 24.77. Gef. Br 24.74.

Im Gegensatz zu den *o*- und *m*-Bromtriphenylmethanen konnte ich bei der *p*-Verbindung keine Krystallbenzolverbindung erhalten. Beim Verdunsten ihrer benzolischen Lösungen schied sich immer das unveränderte *p*-Bromtriphenylmethan in einer der beiden Modifikationen aus.

o-Brom-triphenylmethan.

Das *o*-Bromtriphenylcarbinol wurde durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf den *o*-Brom-benzoesäure-methylester erhalten. Die Reaktion wurde in derselben Weise wie beim *o*-Chlorcarbinol ausgeführt, doch war in diesem Falle die Krystallisation des Carbinols weniger gut. Nach einer Woche schied sich nur eine kleine Menge von Krystallen aus, welche abgesaugt und aus heißem Eisessig umkrystallisiert wurden. Es bildeten sich zarte Blättchen, die bei 158° schmolzen und aller Wahrscheinlichkeit nach das *o*-Bromtriphenylcarbinol vorstellen, da sie sich in Schwefelsäure mit orangegelber Farbe leicht auflösten und bei der Einwirkung des Bromwasserstoff-Eisessigs das unten beschriebene Bromid gaben.

Nach der Destillation der Mutterlauge mit Wasserdämpfen wurde mit Äther versetzt, die Ätherlösung abgetrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Die letzten Spuren von Äther wurden im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure entfernt. Der Rückstand wurde in Eisessig gelöst und mit Bromwasserstoff-Eisessig versetzt. Das ausgeschiedene Öl wurde beim Stehen krystallinisch. Das Bromid wurde dann abfiltriert und aus bromwasserstoffhaltigem Eisessig umkrystallisiert. Es stellte ein grobkörniges Pulver dar, welches unscharf zwischen 120—125° anscheinend unter Zersetzung schmolz. Aus 22 g *o*-Brombenzoesäure-methylester wurden 11.5 g des Bromids erhalten

o-Brom-triphenylmethan. Bei der Reduktion von 4 g des Bromids wurden 3 g des Reduktionsprodukts erhalten. In diesem Falle gab das Produkt noch eine gelbe Färbung mit Schwefelsäure. Deswegen wurde es in Petroleumäther aufgelöst und diese Lösung mehrmals mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, bis die Säure ungefärbt blieb. Die orange gefärbte Schwefelsäure, in Wasser gegossen, schied eine kleine Menge Krystalle aus (weniger als 0.2 g), die scheinbar das Carbinol sind. Die Petroleumätherlösung wurde filtriert und durch Abdestillieren des Äthers auf dem Wasserbade stark eingengt. Beim Erkalten der Lösung schieden sich kurze glänzende Prismen aus, die genau bei 81° schmolzen. Aus der Mutterlauge wurden beim langsamen Verdunsten große, vortrefflich ausgebildete Prismen erhalten, welche denselben Schmelzpunkt zeigten.

0.2180 g Sbst.: 0.5632 g CO₂, 0.0929 g H₂O. — 0.2769 g Sbst.: 0.1608 g Ag Br.

C₁₉H₁₅Br. Ber. C 70.59, H 4.64, Br 24.77.
Gef. » 70.40, » 4.73, » 24.71.

Das *o*-Bromtriphenylmethan löst sich in verschiedenen Lösungsmitteln im allgemeinen schwieriger, als das *p*-Bromtriphenylmethan. Es ist sehr leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol, Benzol und Petroleumäther. In den letzten Lösungsmitteln ist es in der Kälte wenig löslich. Aus Benzol scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur eine Krystallbenzol-Verbindung aus, die in zugeschmolzener Capillare etwa bei 45° unter Zersetzung in ihre Komponenten schmilzt.

m-Brom-triphenylmethan.

Das *m*-Brom-triphenylcarbinol wurde aus dem *m*-Brombenzoesäure-methylester und Phenylmagnesiumbromid erhalten. Diese Reaktion wurde schon von Cone und Zong¹⁾ ausgeführt, doch sagen die Verfasser über die Versuchsbedingungen überhaupt nichts und geben nur den Schmelzpunkt des Chlorhydrins des Carbinols an. Von mir wurde die Reaktion unter den oben für das *o*-Chlorcarbinol beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Doch zeigte das Reaktionsprodukt auch nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator keine Neigung zum Krystallisieren. Versuche, das von den genannten Autoren dargestellte Chlorid durch Behandeln des Rohprodukts mit Acetylchlorid in krystallinischer Form zu erhalten, gaben keine besseren Resultate. Das Chlorid, wie auch der Methyl- und Äthyläther des Carbinols, schieden sich als Harze oder Öle aus, die nicht in krystallisiertem Zustande zu erhalten waren. Günstigere Resultate gab das entsprechende Bromid.

m-Brom-triphenyl-brom-methan. Beim Versetzen der Eisessiglösung des rohen Carbinols mit gesättigter Bromwasserstoff-Eisessiglösung schied sich

¹⁾ loc. cit.

ein Öl aus, das bei längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Dann wurden die Krystalle abgesaugt und aus heißem Eisessig umkrystallisiert. In kaltem Eisessig sind die Krystalle wenig löslich, doch geht beim Erkalten der heißen Lösungen die Krystallisation sehr langsam vor sich. Die nach zweimaligem Umkrystallisieren erhaltenen Krystalle stellen ziemlich große weiße Körner dar, welche nach dem Trocknen auf Ton etwa bei 75° schmolzen. Wie es scheint, sind die Krystalle eine Krystallverbindung des Bromids mit Essigsäure.

Beim Versuche, das Bromid aus Petroleumäther umzukrystallisieren, schieden sich nach wöchentlichem Stehen glänzende Krystalle des Bromids aus, welche bei 145—146° schmolzen.

0.2267 g Sbst.: 0.2089 g AgBr.

$C_{12}H_{14}Br_2$. Ber. Br 39.51. Gef. Br 39.09.

m-Brom-triphenylmethan. 8 g des bei 75° schmelzenden Bromids gaben bei der Reduktion 5.9 g eines farblosen Öls, welches auch nach langem Stehen nicht krystallisierte. Beim Lösen des Öls in ein wenig Benzol schieden sich sofort Krystalle aus, welche eine Krystallbenzol-Verbindung des *m*-Brom-triphenylmethans sind. Die rasch abgesaugten und mit ein wenig Benzol gewaschenen Krystalle sind eine Verbindung, in welcher auf eine Molekel des *m*-Bromtriphenylmethans eine Molekel Benzol kommt. Beim langsamen Verdunsten der benzolischen Lösungen kann die Verbindung in schönen Drusen erhalten werden, welche aus durchsichtigen, großen, krystallinischen Körnern zusammengesetzt sind.

0.6754 g Sbst. verloren bei 80°: 0.1318 g oder 19.51 %.

$C_{19}H_{15}Br, C_6H_6$. Ber. Benzol 19.45.

An der Luft verwittert die Substanz schnell, besonders wenn sie gepulvert ist, und wandelt sich allmählich in ein dickes Öl um. In geschmolzener Capillare schmilzt sie bei etwa 55°. Bei 80° verliert sie rasch alles Benzol, wobei ein Öl übrig bleibt, welches das reine *m*-Bromtriphenylmethan darstellt.

0.2067 g Sbst.: 0.5337 g CO₂, 0.0887 g H₂O. — 0.2289 g Sbst.: 0.1325 g AgBr.

$C_{19}H_{15}Br$. Ber. C 70.59, H 4.64, Br 24.77.

Gef. » 70.42, » 4.77, » 24.63.

Das *m*-Bromtriphenylmethan konnte bis jetzt nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden. Beim Abkühlen mit Schneewasser erstarrt es zu einer glasartigen Masse. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst es sich äußerst leicht und beim Verdunsten dieser Lösungen, außer den benzolischen, scheidet es sich ölförmig aus. Die beschriebene Benzol-Verbindung besitzt eine große Krystallisationsfähigkeit.

p-Jod-triphenylmethan.

Das *p*-Jod-triphenylcarbinol wurde aus *p*-Jodbenzoesäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid in der oben beschriebenen Weise erhalten. Das rohe Carbinol wurde zum Chlorid (*p*-Jodtriphenylchlormethan) durch Lösen in Acetylchlorid umgesetzt. Beim Verdunsten dieser Lösung scheidet sich leicht das Chlorid in fast farblosen Krystallen aus. Das mit etwas Eisessig gewaschene und im Vakuum über Natronkalk getrocknete Chlorid ist schon rein, wie sein Schmp. 125° zeigt. Gomberg und Cone¹⁾, welche es durch Kondensation von Benzophenonchlorid und Jodbenzol mittels Aluminiumchlorid erhielten, geben als Schmp. 123° an.

Beim Reduzieren von 4 g Chlorid wurden 3.65 g Krystalle erhalten, die bei 80—81° schmolzen. Beim Umkrystallisieren aus heißem Ligroin kann es in glänzenden, etwas gelblichen Nadeln erhalten werden, die scharf bei 81½° schmelzen.

0.2343 g Subst.: 0.5279 g CO₂, 0.0899 g H₂O.

C₁₉H₁₅J. Ber. C 61.62, H 4.05.

Gef. » 61.46, » 4.26.

Das *p*-Jodtriphenylmethan löst sich in den verschiedenen Lösungsmitteln schwerer, als die entsprechenden Chloride und Bromide. Wie es scheint, ist die beschriebene Substanz schon die stabile Modifikation, da beim Impfen der übersättigten Lösungen des Jodids mit den Nadeln des Bromids sich dieselbe bei 81½° schmelzende Substanz ausscheidet.

Tri-*p*-brom-triphenylmethan.

Diese Substanz wurde durch Reduktion des Tri-*p*-brom-triphenylmethyl-äthyläthers gewonnen. Der letztere wurde nach Gomberg und Cone²⁾ durch Ätherifikation des Carbinols erhalten. Das Carbinol wurde durch Kondensation von Tetrachlorkohlenstoff und Brombenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und nachfolgendes Behandeln des gebildeten Chlorids mit Wasser dargestellt. Der Äther schmolz bei 206° (diesen Schmelzpunkt geben auch Gomberg und Cone an).

7.5 g des Äthers gaben beim Reduzieren 6.9 g des Tri-*p*-brom-triphenylmethans. Bei einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Ligroin schieden sich schöne, glänzende, große Nadeln aus, welche scharf bei 115° schmolzen. (Nach O. Fischer und Hess schmilzt die Substanz bei 113°.) Die anderen Eigenschaften stimmen mit der Beschreibung der genannten Forscher völlig überein.

¹⁾ B. 39, 3279 [1906].

²⁾ B. 39, 3286 [1906].