

Natürlich kann die Umwandlung des Acetals in das Isoxazol auch direkt, d. h. ohne die vorherige Isolierung des Oxims, ausgeführt werden. In diesem Falle läßt man zu einer am Rückflußkühler kochenden Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (berechnete Menge, gelöst in dem gleichen Gewicht Wasser) das Acetal allmählich zutropfen. Nach etwa halbstündigem Kochen scheidet man aus der erkalteten Flüssigkeit das Isoxazol mittels konzentrierten, wäßrigen Cadmiumchlorids ab, läßt eine halbe Stunde bei 0° stehen, saugt ab, wäscht zur Entfärbung mit etwas Alkohol und Äther nach, trocknet an der Luft und zerlegt die Verbindung durch Destillation mit Wasser. Im ersten Teil der Reaktion findet starke Braunfärbung statt, auch ist die Ausbeute nicht so gut wie bei dem vorher beschriebenen Verfahren; deshalb dürfte dieses erstere, obgleich weniger einfach, doch vorzuziehen sein.

Der Siedepunkt des absolut reinen α -Methylisoxazols wurde zu 122.1° (760 mm), das spezifische Gewicht zu 1.080 bei 15° gefunden. Dies stimmt mit den Werten, wie sie früher¹⁾ für das aus dem »Sesquioxim« mittels sehr verdünnter Salzsäure dargestellte Methylisoxazol ermittelt wurden (Sdp. 122.2—122.3° bei 760 mm, Dichte 1.029 bei 15°) so gut überein, daß man auch dieses frühere Isoxazol als ein von dem isomeren γ -Methylisoxazol ganz freies Produkt betrachten muß.

Meinem Assistenten Hrn. Dr. O. Eisleb, der die vorbeschriebenen Versuche mit größtem Geschick und fast ganz selbständig ausführte, sei für seinen Eifer und seine Mühe hiermit bestens gedankt.

**158. Wilhelm Schlenk, Leopold Mair
und O. Bornhardt: Zur Kenntnis des Triphenylmethyls und
des Triphenylcarbinols.**

(6. Mitteilung über »Triarylmethyle«.)

[Aus dem Chem. Labor. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 12. April 1911.)

Triphenyl-nitrosomethan, Triphenyl-nitromethan,
Triphenyl-methylnitrit (L. Mair).

Während unter den organischen Verbindungen das Triphenylmethyl das erste Beispiel eines in freiem Zustand existenzfähigen Radikals bildet, kennt man in der anorganischen Chemie längst mehrere freie Radikale, vor allem das Stickoxyd und das Stickstoffdioxid. Es schien uns von Interesse, das Verhalten dieser anorganischen Radikale gegen das Triphenylmethyl zu studieren.

¹⁾ B. 42, 65 [1909].

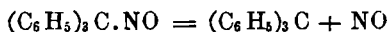
Triphenyl-nitrosomethan. Wenn man in eine ätherische Lösung von Triphenylmethyl unter Ausschluß von Luft reines Stickoxyd einleitet, so absorbiert die Flüssigkeit das Gas reichlich, und es geht die gelbe Farbe der Lösung rasch über in ein ziemlich intensives Blaugrün. Unterbricht man das Einleiten und läßt die Lösung unter Luftabschluß stehen, so verschwindet im Laufe von etwa 1 Stunde die Grünfärbung wieder, und es bleibt eine schwache Gelbfärbung. Viel rascher kann diese Änderung hervorgerufen werden durch Abkühlen der Flüssigkeit mit einer guten Kältemischung. Läßt man neuerdings Stickoxyd Zutreten, so tritt keine merkliche weitere Einwirkung mehr ein.

Diese unbeständige blaugrüne Färbung rührt zweifellos von der Bildung einer Nitrosoverbindung, nämlich des Triphenyl-nitrosomethans, $(C_6H_5)_3C.NO$, her. Das beschriebene Verschwinden der Farbe kann zweierlei Ursachen haben. Es kann nämlich entweder eine tiefgreifende Veränderung der Substanz vor sich gehen (siehe unten), oder es kann sich die Nitrosoverbindung in eine farblose Bisnitrosylverbindung verwandeln, wie das ja bei vielen aliphatischen Nitrosoverbindungen beobachtet wurde. Daß letzteres der Fall ist, halten wir aus dem Grund für wahrscheinlicher, weil, wie oben gesagt wurde, starke Abkühlung der Lösung die Entfärbung sehr beschleunigt.

Die Isolierung des Triphenyl-nitrosomethans bzw. der Bisnitrosylverbindung in reinem Zustand ist uns nicht gelungen, da sich die Verbindung als außerordentlich löslich in allen angewandten Solvenzien und außerdem als ungemein zersetzlich erwies. Dampft man z. B. die ätherische Lösung durch Eintauchen des Gefäßes in warmes Wasser ein, so zersetzt sich die Verbindung rasch, indem die Lösung Stickoxyd entwickelt und sich Triphenylmethyl zurückbildet. Die Lösung nimmt dementsprechend beim Erwärmen wieder die Gelbfärbung einer gewöhnlichen Triphenylmethylösung an und wird dann beim Schütteln mit Luft in der charakteristischen Weise entfärbt unter Ausscheidung von Triphenylmethylperoxyd. Daß das entwickelte farblose Gas wirklich Stickoxyd ist, ergibt sich daraus, daß es von Ferrosulfatlösung mit der charakteristischen schwarzbraunen Farbe gelöst wird.

Wir suchten die Zersetzung unter anderem auch dadurch zurückzuhalten, daß wir das Einengen der ätherischen Lösung in einer reinen Stickoxyd-Atmosphäre vornahmen. Aber auch so konnte das Triphenyl-nitrosomethan in reinem Zustand nicht erhalten werden, da sich der beim Eindampfen erhaltene Rückstand schon beim Herausnehmen aus dem Kolben sofort unter einer nicht zu hemmenden Stickoxyd-Entwicklung zersetzte.

Die Zersetzung beim Erwärmen der Lösung verläuft übrigens nicht ausschließlich so, daß nach dem Schema

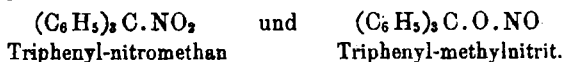


Triphenylmethyl und Stickoxyd zurückgebildet werden. Wir haben wiederholt die Mengen des aus einer benzolischen Triphenyl-nitrosomethan-Lösung von annähernd bekanntem Gehalt beim Erwärmen entwickelten Stickoxydgases quantitativ bestimmt und stets weniger gefunden, als einer vollkommenen Spaltung im Sinne obiger Gleichung entspricht. In Übereinstimmung hiermit fanden wir in dem beim Eindampfen der benzolischen Lösung erhaltenen Rückstand neben Triphenylmethyl und etwas Triphenylcarbinol auch farblose, stickstoffhaltige Produkte. Welcher Art diese Körper sind, konnten wir wegen der geringen Mengen, in welchen sie stets vorhanden waren, nicht aufklären. Als einziges Produkt von mutmaßlicher Reinheit isolierten wir einige Male einen Körper vom Schmp. 154—155°, der sich beim Umkrystallisieren aus heißem Ligroin in schräg abgeschnittenen Prismen ausschied. Die erhaltenen Analysenzahlen ergaben Werte, welche einer Verbindung von 2 Mol. Triphenylmethyl mit 1 Mol. Stickoxyd annähernd entsprechen würden. Die Lösung dieser Verbindung in Eisessig entwickelt beim Erwärmen nitrose Gase.

Mit Phenylhydrazin entwickelt die blaugrüne Lösung des Triphenyl-nitrosomethans Stickstoff.

Leitet man gasförmiges Nitrosylchlorid auf eine Triphenylmethyl-lösung, so färbt sich dieselbe, offenbar unter Bildung von Triphenyl-nitrosomethan und Triphenyl-chlormethan, zunächst ebenso blaugrün wie bei der Einwirkung von Stickoxyd. Bei weiterem Einleiten von Nitrosylchlorid geht die Farbe aber rasch über in ein intensives, tiefes Gelbbraun, was jedenfalls auf die Bildung eines Anlagerungsproduktes von Nitrosylchlorid an Triphenyl-chlormethan zurückzuführen ist. Ein Vergleichsversuch zeigte wenigstens, daß Triphenyl-chlormethan mit Nitrosylchlorid eine ebenso gefärbte Additionsverbindung liefert.

Triphenyl-nitromethan und Triphenyl-methylnitrit. Bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Triphenylmethyl sind zwei Reaktionsprodukte möglich, nämlich



Unsere Versuche ergaben, daß beide Verbindungen neben einander entstehen, und zwar unter gewöhnlichem Umständen in weit überwiegender Menge das Nitrit. Doch läßt sich die Ausbeute an Triphenyl-nitromethan dadurch steigern, daß man das schlechthin als

»Stickstoffdioxyd« bezeichnete braune Gas, welches bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich zum weitaus überwiegenden Teil aus Stickstofftetroxyd-Molekülen besteht, direkt vor seiner Einwirkung auf Triphenylmethyl durch eine heiße Glasröhre leitet. Es wird dadurch sein Gehalt an Stickstoffdioxyd erhöht, was, wie wir fanden, die Bildung von Triphenyl-nitromethan fördert.

Zur Darstellung von Triphenyl-nitromethan verfahren wir dementsprechend folgendermaßen: Wir leiteten in einen mit Gasableitungsrohr versehenen Kolben, welcher eine ziemlich konzentrierte, ätherische Lösung von Triphenylmethyl enthielt, unter sorgfältigem Luftausschluß einen Strom von Kohlendioxydgas, der vorher durch flüssiges, reines Stickstofftetroxyd geschickt wurde und sich dort mit Stickstoffdioxyd bezw. -tetroxyd beladen hatte. Zur Steigerung seines Gehaltes an Stickstoffdioxyd ließen wir diesen Gasstrom noch vor seinem Eintritt in das Reaktionsgefäß eine Glasröhre passieren, welche mit einem Bunsen-Brenner erhitzt wurde. Die Lösung absorbierte das braune Gas begierig und entfärbte sich nach einiger Zeit vollständig. Vor der vollkommenen Entfärbung trat dabei ganz dieselbe Erscheinung des Farbloswerdens und Wiederauftretens der gelben Farbe auf, wie sie bei der Einwirkung von Luftsauerstoff auf Triphenylmethylösungen zu beobachten ist. Schon während des Einleitens von Stickstoffdioxyd beginnt die Ausscheidung eines feinen Krystallpulvers. Man unterbricht den Prozeß, sobald vollkommene Entfärbung der Lösung eingetreten ist, läßt die Flüssigkeit noch einige Minuten unter Überleiten von reinem Kohlendioxyd stehen, saugt das ausgeschiedene Krystallpulver an der Pumpe ab und wäscht mit Äther aus. Man hat während der Darstellung nicht nur sorgfältigst für Ausschluß von Luft, sondern auch von den geringsten Mengen Feuchtigkeit¹⁾ zu sorgen, da letztere eine vollkommene Zersetzung der Reaktionsprodukte herbeiführen.

Die so erhaltene Substanz ist ein aus biegsamen, glänzenden Blättchen bestehendes farbloses Pulver vom Schmp. 147°. Sie ist wenig löslich in Äther, ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform. Obwohl sie wesentlich beständiger ist als das im Folgenden beschriebene Triphenyl-methylnitrit, zersetzt sie sich doch auch beim Kochen mit Eisessig unter Entwicklung von nitrosen Gasen. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man zunächst keine Färbung; bei schwachem Erwärmen tritt die Gelbfärbung auf, welche Triphenylcarbinol mit Schwefelsäure liefert. Mit Phenol färbt sich die Substanz in der Kälte nicht; doch tritt beim Erwärmen im Wasser-

¹⁾ Die von uns zur Darstellung von Triphenylmethyl angewandte Kupferbronze (Naturkupfer C) des Handels enthält, wie wir fanden, häufig neben etwas Fett eine nicht unbedeutende Menge Feuchtigkeit. Wir erhitzen sie deshalb vor ihrer Verwendung mehrere Stunden lang in einem Kolben, welcher sich in einem Metallbad von ca. 250° befand, wobei wir trocknen Wasserstoff überleiteten. Eine solche Vorbehandlung der Kupferbronze empfiehlt sich in allen Fällen der Darstellung von Triarylmethylen.

bade die bekannte Braunfärbung auf, welche die Carbinolsalze mit Phenol geben.

I. 0.1181 g Sbst.: 0.3398 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — II. 0.1151 g Sbst.: 4.4 ccm N (20°, 724 mm). — III. 0.1903 g Sbst.: 8.05 ccm N (15°, 713 mm). — IV. 0.1126 g Sbst.: 4.44 ccm N (20°, 716 mm).

C₁₉H₁₅O₂N. Ber. C 78.86, H 5.23, N 4.84.

Gef. » 78.47, » 5.55, » 4.28, 4.64, 4.23.

Das Filtrat vom Triphenyl-nitromethan enthält das damit isomere Triphenyl-methylnitrit. Es gelingt jedoch wegen der großen Empfindlichkeit der Lösung gegen jedes Erwärmen und besonders gegen die geringsten Spuren von Feuchtigkeit (z. B. aus der Luft) nur sehr schwer, die Verbindung aus dieser Lösung in reinem Zustande zu isolieren. Dagegen läßt sich die Darstellung der Verbindung auf folgende Weise leicht ausführen:

Man leitet in eine konzentrierte, absolut-ätherische Lösung von Triphenylcarbinol unter sorgfältigstem Ausschluß von Feuchtigkeit einen mit Phosphor-pentoxyd getrockneten Strom von nitrosen Gasen, wie er beim Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure zu festem Natriumnitrit entsteht. Die Flüssigkeit färbt sich dabei infolge der Bildung von salpetriger Säure blau. Nach etwa 1/3 Stde. unterbricht man das Einleiten, gießt die ätherische Lösung in eine große Glasschale, welche sich in einem Exsiccator über Natronkalk befindet und verringert durch Evakuieren das Volumen der Flüssigkeit auf etwa die Hälfte. Es scheidet sich dabei die Verbindung in großen, farblosen, unregelmäßig geformten Krystallen ab, welche abgesaugt, mit Gasolin gewaschen und rasch auf Ton im Vakuum getrocknet werden.

0.3238 g Sbst.: 14.2 ccm N (25°, 718 mm).

C₁₉H₁₅O₂N. Ber. N 4.84. Gef. N 4.73.

Die Verbindung schmilzt unscharf zwischen 95° und 100°. Etwas über dem Schmelzpunkt zersetzt sie sich unter lebhafter Gasentwicklung. Sie ist sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas weniger in Gasolin. Die Lösung in Eisessig gibt bei schwachem Erwärmen sofort reichlich Stickoxyde ab; beim Erkalten krystallisiert aus einer solchen Lösung, wenn sie genügend konzentriert ist, reines Triphenylcarbinol. Beim Stehen an feuchter Luft stößt die Substanz ebenfalls Stickoxyde aus und färbt sich dabei vorübergehend dunkel-zeigelfrot. Aus dem Umwandlungsprodukt erhält man durch Umkrystallisieren aus Ligroin Triphenylcarbinol. Mit Phenol tritt sofort die charakteristische Braunfärbung auf, welche alle Salze des Triphenylcarbinols geben.

Alle Versuche, das Triphenyl-nitromethan oder das Triphenyl-methylnitrit durch Umsetzung von trockenem Silbernitrit mit der Lösung von Triphenyl-chlormethan in indifferenten Lösungsmitteln zu

erhalten, waren ohne Erfolg. Aus den stark nach nitrosen Gasen riechenden Lösungen konnte nur Triphenylcarbinol isoliert werden.

Die Frage, welche von den beiden beschriebenen isomeren Verbindungen als die Nitro-Verbindung und welche als das Nitrit anzusprechen ist, war auf Grund der oben beschriebenen Eigenschaften leicht zu entscheiden. Das Nitrit muß als Salz einer schwachen Säure mit Eisessig leicht salpetrige Säure entwickeln, als richtiges Carbinolsalz die Phenol-Färbung geben und mit Wasser sich leicht in Carbinol überführen lassen. Die drei Eigenschaften besitzt die zuletzt beschriebene und deshalb schon oben als Nitrit bezeichnete Verbindung. Der anderen, isomeren Verbindung muß also die Konstitution der Nitroverbindung zukommen; ihre Eigenschaften stehen damit in guter Übereinstimmung.

Über das Verhalten des Triphenylmethyls gegen nascierenden Wasserstoff. (L. Mair.)

Die außerordentliche Reaktionsfähigkeit des Triphenylmethyls gegenüber Sauerstoff und den Halogenen läßt eigentlich erwarten, daß sich die Verbindung auch gegen nascierenden Wasserstoff sehr reaktionsfähig erweist. Überraschenderweise ist das aber nach unseren Versuchen durchaus nicht der Fall. Vielmehr gelingt es nur recht schwer, Triphenylmethyl zu Triphenylmethan zu reduzieren.

Eine ätherische Lösung von etwa 10 g Triphenylmethyl wurde unter einer Stickstoff-Atmosphäre mit wenig Wasser und mit Natriumstückchen versetzt, so daß lebhaft Wasserstoff-Entwicklung eintrat. Nach dreistündiger Einwirkung, welche durch abwechselnden Zusatz von Wasser und Natrium stets lebhaft erhalten wurde, enthielt die Lösung nahezu das ganze Triphenylmethyl noch unverändert. Auch das sonst so vorzüglich reduzierend wirkende Aluminiumamalgam vermochte in einer ätherischen Triphenylmethyllösung bei stundenlanger, lebhafter Wasserstoff-Entwicklung nur recht wenig Triphenylmethan zu bilden.

Dieses unerwartete Verhalten ist eine Stütze für die Auffassung des Triphenylmethyls als ein »zusammengesetztes Metall«¹⁾. Besitzt das Triphenylmethyl Metallnatur, so muß es eben naturgemäß gegen Sauerstoff und die Halogene reaktionsfähiger sein als gegen Wasserstoff, der seinerseits ja auch den Charakter eines Metalls besitzt.

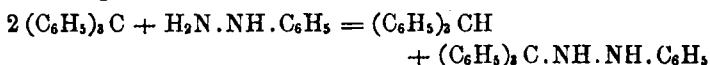
Anschließend hieran möchten wir noch kurz bemerken, daß Triphenylmethyllösungen sich dem Wasser gegenüber vollkommen indifferent verhalten. Versetzt man z. B. eine ätherische Triphenyl-

¹⁾ Vergl. v. Baeyer, B. 35, 1196 [1902]; 40, 8083 [1907].

methylösung mit Wasser, so geht auch bei tagelangem Stehen unter Luftausschluß keinerlei chemische Veränderung in der Lösung vor sich. Es scheidet sich nur, wenn die ätherische Lösung konzentriert war, nach mehrstündigem Stehen schön krystallisiert etwas Ätherverbindung des Triphenylmethyls aus, welche in wäßrigem Äther schwerer löslich ist als in trockenem.

Verhalten des Triphenylmethyls gegen Phenylhydrazin.
(Bornhardt.)

Mit Phenylhydrazin reagiert Triphenylmethyl, indem sich nach der Gleichung



Triphenylmethan und Triphenylmethan-hydrazo-benzol bildet. Fügt man z. B. zu einer ätherischen oder benzolischen Triphenylmethylösung etwas mehr als die berechnete Menge Phenylhydrazin, so verliert die Lösung nach kurzem Stehen ihre Luftempfindlichkeit, und es scheidet sich beim Eindampfen ein Gemisch der beiden oben genannten Reaktionsprodukte aus, welches durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und Ligroin getrennt werden kann. Einfacher gestaltet sich die Trennung, wenn man in die ätherische Lösung trocknen Chlorwasserstoff einleitet, wodurch das Triphenylmethan-hydrazo-benzol als Chlorhydrat zur Abscheidung kommt.

Das Triphenylmethan-hydrazo-benzol wurde bereits von Gomberg¹⁾ vor längerer Zeit aus Triphenyl-brommethan und Phenylhydrazin erhalten. Es schmilzt nach Gomberg wegen seiner Unbeständigkeit gegen Sauerstoff unscharf gegen 135°. Das von uns erhaltene Produkt erwies sich nach seiner vollkommenen Reinigung in festem, trockenem Zustand als ganz beständig und schmolz scharf bei 140°. Daß es gleichwohl identisch ist mit dem von Gomberg erhaltenen Körper, ergab sich aus dem Vergleich mit Triphenylmethan-hydrazo-benzol, welches wir aus Triphenylchlormethan und Phenylhydrazin darstellten und welches ebenfalls nur so lange, als es nicht ganz rein war, beim Liegen an der Luft verschmierte, dagegen in reinstem Zustand wie unser Körper den Schmp. 140° zeigte.

0.1981 g Sbst.: 14.8 ccm N (18.5°, 717.5 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2$. Ber. N 8.0. Gef. N 8.19.

Wie das Produkt von Gomberg, ließ sich auch unsere Verbindung in ätherischer Lösung durch Zusatz von Amylnitrit und etwas

¹⁾ B. 30, 2045 [1897].

Salzsäure glatt in gelbes Triphenylmethan-azo-benzol vom Schmp. 111° überführen.

Verhalten von Triphenylmethyl gegen Kohlenoxyd.
(Bornhardt.)

Wie schon Gomberg¹⁾ gefunden hat, reagiert Triphenylmethyl mit Kohlenoxyd nicht. Wir haben nun Versuche darüber angestellt, ob sich Triphenylmethyl auch gegenüber naszierendem Kohlenoxyd indifferent verhält, da es von hohem valenz-theoretischen Interesse gewesen wäre, wenn sich fertig gebildetes Kohlenoxyd in seinem chemischen Reaktionsvermögen vom naszierenden Kohlenoxyd unterschieden hätte. Unsere Untersuchung ergab aber, daß das Triphenylmethyl mit dem genannten Gas auch bei dessen status nascendi nicht in Reaktion tritt.

Wir vermischten eine benzolische Lösung von Triphenylmethyl mit flüssigem Nickelcarbonyl und erwärmten dann die Flüssigkeit auf 35—40°, nachdem wir das Gefäß mit einem Quecksilberventil versehen hatten, welches die Luft abhielt, aber das gebildete Kohlenoxyd aus dem Apparat entweichen ließ. Bei der angegebenen Temperatur zersetzte sich das Nickelcarbonyl langsam unter Bildung von metallischem Nickel und Kohlenoxyd. Irgendwelche Einwirkung auf das Triphenylmethyl fand nicht statt.

Wir prüften ferner die Einwirkung von Triphenyl-chlormethan (in Benzol-Lösung) auf Nickelcarbonyl; es zeigte sich, daß sich das Nickelcarbonyl gegen diese Verbindung wie metallisches Nickel verhält, indem sich unter Abscheidung von Nickelchlorür Triphenylmethyl bildet, während Kohlenoxyd entweicht²⁾. Die Reaktion nahm bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage in Anspruch, was an der stattfindenden, langsamen Kohlenoxyd-Entwicklung zu erkennen war. Ein Einwirkungsprodukt des Kohlenoxyds auf Triphenylmethyl entstand auch in diesem Falle nicht.

Über die Natriumverbindung des Triphenylcarbinols.
(Mair.)

Die Belastung des Zentralkohlenstoffatoms im Triphenylcarbinol mit 3 Phenylgruppen (sog. negativen Resten) läßt eigentlich erwarten, daß das Carbinol zur Salzbildung mit Alkalimetallen gut befähigt ist. Unsere diesbezüglichen Versuche bestätigten diese Vermutung aber

¹⁾ B. 33, 3154 [1900].

²⁾ Der merkwürdige Verlauf dieser Reaktion läßt den Schluß zu, daß das Kohlenoxyd im Nickeltetracarbonyl nicht durch normale Valenzen an das Nickel gebunden ist, wie das die Vertreter der ringförmigen Strukturformel annehmen, sondern daß im Nickelcarbonyl das Metall nur Nebervalenzen, das Kohlenoxyd nur seine Restvalenzen betätigt.

durchaus nicht. Wir kochten z. B. eine Xylol-Lösung von Triphenylcarbinol längere Zeit in einer Stickstoff-Atmosphäre mit Natrium, beobachteten aber keine Einwirkung¹⁾; dagegen entsteht, wie wir fanden, das Natriumsalz des Carbinols in glatter Reaktion, wenn man Natrium bei 185–195° auf geschmolzenes Carbinol einwirken läßt.

Zur Darstellung der Verbindung wurden in einem Rundkölbchen 20 g Triphenylcarbinol im Metallbade auf 185° erhitzt. Die entstandene Schmelze wurde dann unter beständigem Überleiten von Stickstoff mit 0.8 g Natrium (etwa der Hälfte der nach der Theorie notwendigen Menge) in Form kleiner Stückchen nach und nach versetzt. Das Metall ruft eine lebhafte Wasserstoff-Entwicklung hervor und bläht sich unter Bildung einer lockeren, weißen Masse stark auf. Durch ständiges Umrühren sorgt man dafür, daß die Schmelze homogen bleibt. Wenn die angegebene Menge Natrium eingetragen ist, hat sich die Substanz in einen ziemlich dicken Brei verwandelt. Man läßt nun im trocknen Stickstoffstrom erkalten, pulvert die erstarrte weiße Masse und entzieht ihr durch Auskochen mit Benzol oder Xylol das überschüssige Carbinol. Die Natriumverbindung bleibt als rein weißer, feinpulveriger Körper ungelöst. Sie wird abgesaugt, mit Benzol gründlich gewaschen und über Natronkalk getrocknet. Die Verbindung ist unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln und zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. Von Wasser wird sie glatt in Triphenylcarbinol zurückverwandelt.

Zur Analyse wurde die Verbindung mit Alkohol benetzt und dann mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure zersetzt. Der Überschuß an Salzsäure wurde zurücktitriert.

0.7401 g Sbst. ergaben einen Gehalt von 0.0634 g Na

$C_{19}H_{13}ONa$. Ber. Na 8.16. Gef. Na 8.57.

¹⁾ Nach Hemilian (B. 7, 1207 [1874]) soll sich beim Kochen einer Lösung von Triphenylcarbinol in Toluol mit metallischem Natrium eine weiße pulverige Natriumverbindung bilden.