

erhaltenen wasserunlöslichen Fettsäuren bestimmt. Statt dessen hat Lewkowitsch¹⁾ vorgeschlagen, die Acetylzahl der Fette selbst direkt zu bestimmen durch Kochen der Fette mit Essigsäureanhydrid und Ermittlung der aufgenommenen Menge von Essigsäure. Gegen diese Methode hat schon das Handbuch von Ubbelohde²⁾ verschiedene Bedenken geltend gemacht. Wir finden, daß die Bestimmung von Lewkowitsch nicht anwendbar ist, da auch die Glyceride der gewöhnlichen Fettsäuren unter den Bedingungen der Methode Essigsäure aufnehmen, welche hochmolekulare Fettsäure verdrängt. Die Fette werden acetolysiert.

1.5640 g Tristearin, mit Essigsäureanhydrid nach Lewkowitsch gekocht, enthielt 4.13 % Acetyl, bestimmt als lösliche Fettsäure (ber. für eine Acetylgruppe: 4.83 %).

0.6401 g Tristearin, mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure gekocht, enthielt 4.24 % Acetyl, bestimmt als lösliche Fettsäure.

364. Siegfried Hilpert und Gerhard Grüttner: Über Aluminium-triphenyl. I.

[Aus dem Anorgan.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen am 12. August 1912.)

Während von einer ganzen Reihe von Metallen die Alkylverbindungen in der Literatur beschrieben werden, sind die entsprechenden Phenylderivate in viel geringerer Zahl bekannt, und sie fehlen z. B. vollkommen beim Zink und Aluminium, obschon speziell die Zinkalkyle als Prototypen dieser Körperklasse angeführt zu werden pflegen. Wir haben beide Körper dargestellt und berichten hier kurz über das Aluminium-triphenyl, das immerhin etwas weitergehendes Interesse bietet wegen seiner möglichen Beziehung zur Friedel-Crafts'schen Reaktion. Bei dem Reaktionsmechanismus³⁾, den die Entdecker hier annehmen, spielt eine Halogenverbindung des Aluminiums von der Zusammensetzung $\text{AlCl}_3, \text{AlCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ eine gewisse Rolle, ohne daß es bisher gelungen ist, diesen Körper zu isolieren oder auch nur nachzuweisen. Es kann bis heute noch nicht als entschieden betrachtet werden, ob hier in der Tat das Aluminiumphenyl oder ein Derivat als Zwischenprodukt auftritt oder nicht. Im allgemeinen wird es wohl nicht als wahrscheinlich betrachtet.

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1897, 503.

²⁾ loc. cit. S. 227.

³⁾ Friedel und Crafts, A. ch. [6] 14, 457 [1888].

Bei der Darstellung mußte man von vornherein jede Methode ausscheiden, bei der Halogen neben Aluminium zur Verwendung kommt, um die kondensierende Wirkung des Aluminiumchlorids zu vermeiden. Wir griffen daher auf die alte, schon zur Darstellung des Aluminiumäthyls verwendete Methode zurück, metallisches Aluminium auf die entsprechende Quecksilberverbindung einwirken zu lassen. Die Reaktion tritt sowohl bei Anwendung eines Lösungsmittels (Xylol) bei längerem Kochen als auch, und zwar leichter, bei der Einwirkung von geschnitztem Aluminium auf geschmolzenes Quecksilber-diphenyl bei 140° ein. Sie verläuft sehr stürmisch, liefert aber ein nahezu reines Produkt. Bei der großen Tendenz des Quecksilbers, in den Phenylkern zu wandern, war von vornherein die Möglichkeit eines Gleichgewichtes zwischen Aluminiumphenyl und Quecksilberphenyl nicht ausgeschlossen. Wir verwandten deshalb anfangs einen sehr großen Überschuß von Aluminium; dieser erwies sich aber als überflüssig, da augenscheinlich die Reaktion niemals in dem Sinne verläuft, daß sich Quecksilber-diphenyl zurückbildet. Es amalgamiert sich nämlich ein großer Teil des ausgeschiedenen Quecksilbers nicht mit dem Aluminium, sondern sammelt sich in Tröpfchen am Boden. Ferner ist niemals im Reaktionsprodukt gebundenes Quecksilber nachweisbar gewesen. — Das Aluminium-triphenyl ist zwar im Gegensatz zu den meisten anderen Metallphenylen ein sehr reaktionsfähiger Körper, steht jedoch hierin dem selbstentzündlichen Magnesiumdiphenyl nach.

Experimentelles.

5 g Quecksilber-diphenyl wurden mit 1 g Aluminiumblech-Schnitzeln (4 Mol.) gemischt und in einem weiten Reagenrohr unter völligem Abschluß von Luft und Feuchtigkeit im Wasserstoff- oder Stickstoff-Strome erhitzt. Bei 140° setzte unter starker Wärmeentwicklung die Reaktion ein, die von selbst in 10—15 Sekunden quantitativ zu Ende ging. Nachträgliches Erhitzen erwies sich als schädlich. Das Aluminium wurde teils aufgelöst, teils amalgamiert; außerdem schied sich metallisches Quecksilber ab. Es ist nicht ratsam, größere Substanzmengen auf einmal zu verarbeiten, da die Reaktionswärme sonst leicht eine Erhitzung der Schmelze weit über den Siedepunkt des Quecksilbers bewirkt, wodurch ein erheblicher Teil der Aluminiumverbindung zersetzt wird.

Auf diese Weise erhielten wir das Aluminium-triphenyl fast rein, als schwach gelb gefärbte, viskose Masse, die nach einiger Zeit strahligkrystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurde mit absolutem Äther ausgekocht, wobei die Schmelze rasch in Lösung ging, von geringen Verunreinigungen von Tonerde abfiltriert und der Äther vorsichtig im

Vakuum verdunstet. Alle diese Operationen mußten unter völligem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit ausgeführt werden. Aus Äther wurden beim Abdampfen feine, weiße Nadeln erhalten, die bei 112—113° unkor. schmolzen. Diese Krystalle enthielten beim Schmelzpunkt noch Äther in ziemlich fester Bindung. Dieser ließ sich jedoch ohne weitergehende Zersetzung entfernen, indem man jetzt ein Vakuum herstellte und langsam höher erhitze. Hierbei geriet die Flüssigkeit in lebhaftes Sieden, ohne daß ein flüssiges Destillat überging. Nach einer Viertelstunde war aller Äther vertrieben. Die nunmehr ätherfreie, reine Verbindung krystallisierte beim Erkalten ziemlich langsam in strahligen Formen. Bei den bisherigen Versuchen schien die Krystallisationsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur nach den bekannten Regeln zuzunehmen, so daß eine nur teilweise krystallisierte Substanz während des Erhitzens bei der Schmelzpunktsbestimmung vollständig krystallisierte. Das ätherfreie Aluminium-triphenyl schmolz zwischen 196° und 200° unkor. zu einer schwach gelben, dicklichen Flüssigkeit, die auch im Vakuum nicht destilliert werden konnte.

Da die Krystalle aus Äther sich als zu empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit erwiesen, wurden sie zunächst nicht analysiert. Sie wurden deshalb zusammengesmolzen, der Äther vollständig entfernt und die Schmelze unter Luftausschluß in ein gewogenes Rohr mit Glasschliff übergeführt. Nach dem Zurückwägen wurde dieses rasch mit feinem Kupferoxyd gefüllt und nach dem Einführen in das Verbrennungsrohr durch die Kupferoxydspirale zertrümmert.

Wir versuchten mehrmals, die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung nach Art der Elementaranalyse auszuführen. Hierbei traten aber gegen Schluß trotz vorsichtigen Erhitzens regelmäßig heftige Explosionen auf, die das Rohr meterweit aus dem Ofen herausschleuderten. Ob diese auf der Zersetzung eines Aluminiumcarbids oder auf den öfters beobachteten explosiven Eigenschaften einer Mischung von Kupferoxyd und metallischem Aluminium beruhen, konnten wir noch nicht entscheiden. Eine ähnliche Erscheinung, eine Explosion von Ferro-silicium mit Kupferoxyd, hat A. von Gumberg in »Stahl und Eisen« 32, 267 [1912] mitgeteilt.

Nach zwei mißlungenen Verbrennungen änderten wir die Anordnung in der Weise ab, daß wir anstatt des getrockneten nun feuchten Sauerstoff über die Substanz leiteten, natürlich unter Verzicht auf die Wasserbestimmung. Wir vermieden auf diese Weise die lästige Verbrennung mit Chromsäure-Schwefelsäure. Da das Aluminium-triphenyl bereits durch feuchte Luft quantitativ zersetzt wird, bot diese Methode den großen Vorteil, daß die Substanz während der Verbrennung kalt gehalten werden konnte und erst zum Schluß erhitzt wurde.

Zur Aluminiumbestimmung wurde eine, wie oben beschrieben, erhaltene Probe mit eiskalter Salzsäure zersetzt, das entstehende Benzol durch Kochen

vertrieben, nach dem Erkalten von Diphenyl abfiltriert und im Filtrat die Tonerde durch Ammoniak gefällt. Die aus Äther krystallisierte¹⁾, darauf wieder geschmolzene und von Äther befreite Substanz ergab folgende Resultate:

0.6636 g Sbst.: 0.1249 g Al_2O_3 . — 0.3561 g Sbst.: 1.0893 g CO_2 .

$\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Ber. Al 10.46, C 83.72.

Gef. » 9.98, » 83.43.

Eigenschaften: Das reine Aluminium-triphenyl zersetzt sich bereits, wenn auch in kompaktem Stück ziemlich langsam, an trockner Luft. Beim Durchleiten eines sorgfältig getrockneten Luftstromes durch die Lösung in absolutem Äther schied sich ein weißer, amorpher Niederschlag ab, der noch durch Wasser abspaltbares Phenyl enthielt, während in der Lösung Diphenyl nachweisbar war. Es gelang nicht, den Körper rein zu erhalten. Möglicherweise handelt es sich um eine Verbindung AlOC_6H_5 .

Mit Wasser entstanden unter lebhafter Reaktion, die einmal bis zur Entflammung führte, Tonerde, Benzol und Diphenyl, die beiden letzten Produkte in wechselnder Menge, stets jedoch weniger Diphenyl.

Scheinbar unzersetzt ist das Triphenyl-aluminium nur in absolut trocknen Lösungsmitteln löslich, die keinerlei reaktionsfähige Gruppen enthalten, wie die Benzol-Homologen. Wahrscheinlich entstehen hier jedoch, wie auch mit Äther, Additionsverbindungen; jedenfalls spricht dafür, daß, obwohl das reine Triphenyl-aluminium von Petroläther auch nach stundenlangem Kochen nicht merkbar gelöst wurde, es doch nicht möglich war, die Verbindung aus irgend einer Lösung durch Petroläther auszufällen.

In absolutem Alkohol löste sich die Verbindung unter starkem Zischen und Wärmeentwicklung. Bei der Umsetzung entstand jedoch kaum Alkoholat, sondern ein unschmelzbares Produkt, in dem stets noch Benzol durch Wasser abspaltbar war. Dabei trat ein starker Geruch nach Phenol auf. Umzukrystallisieren war dieser Körper ebensowenig wie das mit Aceton entstehende Kondensationsprodukt.

Besonderes Interesse bietet die Umsetzung mit Chloroform. Als wir hiermit die feste Verbindung übergossen, erfolgte Auflösung unter heftiger Reaktion. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms unter 12 mm Druck in Wasserstoff hinterblieb eine schlecht krystallisierende, glasige, gelbe Masse, die durch Wasser unter Abscheidung von Ton-

¹⁾ Bei zwei Aluminiumbestimmungen, die wir mit den Krystallen aus Äther ausführten, die nur eben bis zum Schmelzen erhitzt waren, erhielten wir 8.40 % und 8.46 % Aluminium, was lediglich zu einer Verbindung $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ stimmt (ber. 8.1 %).

erde langsam zersetzt wurde. In den Reaktionsprodukten konnte Triphenylmethan niemals nachgewiesen werden. Dagegen ließ sich stets Chloroform durch die Isonitrilprobe nachweisen, selbst wenn das Reaktionsprodukt im Vakuum so hoch erhitzt war, daß freies Chloroform nicht mehr angenommen werden konnte. Nach dem Zersetzen mit verdünnter Salzsäure ließ sich ein Körper ausäthern, der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallinisch zurückblieb, sich aber nach kurzer Zeit unter Harzbildung zersetzte. Ferner ist es leicht ersichtlich, daß bei einer Reaktion zwischen Aluminium-triphenyl und Chloroform, die zu Triphenylmethan oder ähnlichen Kohlenwasserstoffen führt, notwendigerweise Aluminiumchlorid oder wenigstens Phenylaluminiumchloride gebildet werden müssen, die in wäßriger Lösung Chlorion abspalten. Letzteres war aber nach Versetzen mit Salpetersäure bei keiner Phase der Reaktion nachweisbar, weder in der Chloroformlösung, noch nach dem Abdestilliren des Chloroforms. Mit Tetrachlorkohlenstoff traten analoge Reaktionen auf, von denen jedoch keine zum Triphenylcarbinol führte. Es läßt sich hieraus schließen, daß Aluminiumphenyl kaum als Zwischenprodukt bei der Friedel-Craftsschen Synthese auftritt.

Als wir zu einer Lösung von Triphenyl-aluminium in Äther eine solche von Jod fließen ließen, wurde davon so viel entfärbt, als der Bildung von $\text{AlJ}_3 + 3\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ entspricht. Auch Zwischenprodukte ließen sich leicht krystallinisch erhalten.

Trotz mehrfacher Versuche konnten wir bisher keine Andeutungen beobachten, daß das Aluminium Phenylverbindungen einer niedrigeren Wertigkeitsstufe bildet. Möglicherweise tritt dies erst bei der Einführung umfangreicherer Gruppen ein.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

365. H. C. Biddle: Die organische Säure in der Rolle einer katalytisch wirkenden Substanz.

[Mitteil. aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Universität von Californien.]

(Eingegangen am 6. Juni 1912.)

Unter den mannigfaltigen Erscheinungen der Katalyse, die so oft das Studium der Chemiker in Anspruch nehmen, sind keine anderen Gegenstand von solchem Interesse gewesen als die, welche von der Wirkung der Säuren abhängen. Solche Reaktionen, wie die Inversion des Rohrzuckers und die Verseifung der Ester, sind von Biot, Ostwald und anderen sorgfältig studiert worden.