

**299. G. Stadnikoff: Über den Reaktionsmechanismus bei der Einwirkung von Alkyl-magnesium-halogeniden auf Säureester.**

[Aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Kaiserl. Universität Odessa.]

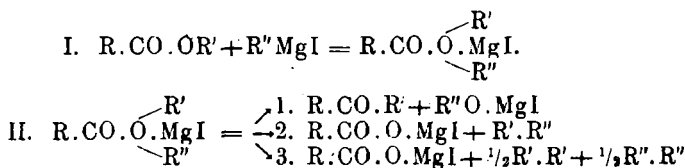
(Eingegangen am 18. Mai 1914.)

Meine Untersuchungen<sup>1)</sup> über die Struktur der Oxoniumverbindungen, welche Alkylmagnesiumhalogenide mit Äthern bilden, haben mich zu dem Schlusse geführt, daß auch Säureester mit Alkylmagnesiumhalogeniden analoge Verbindungen bilden, welche auch in verschiedenen Richtungen zerfallen können.

Nachdem ich auf experimentellem Wege nachgewiesen hatte, daß solche Oxonium-Verbindungen in Wirklichkeit sich bilden, war es interessant, die Umwandlungen solcher hochmolekularen Oxonium-Verbindungen zu studieren, um sich zu überzeugen, daß auch diesen Verbindungen die Grignardsche, nicht aber die Baeyersche Strukturformel zukomme.

Diese letztere Annahme entspricht allen bis jetzt bekannten Tatsachen; außerdem kann man auf Grund der Grignardschen Strukturformel Umwandlungen dieser Oxonium-Verbindungen voraussagen, welche bis jetzt niemand beobachtet hat.

Diese interessanten Umwandlungen kann man durch folgendes Schema ausdrücken:



Es ist selbstverständlich, daß das entstandene Keton  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'$  mit denselben Radikalen, welche in dem zur Reaktion genommenen Ester waren, auf das Alkyl-magnesium-halogenid einwirken und zur Bildung des tertiären Alkohols führen wird; aus einem hochmolekularen tertiären Alkohol kann natürlich unter Wasserabspaltung ein Kohlenwasserstoff der Äthylenreihe sich bilden.

In dieser kurzen Mitteilung will ich über einige Versuche berichten, welche die oben angeführten Folgerungen aus der Grignardschen Formel gut bestätigen.

Benzhydryl-acetat wurde durch Einwirkung von Diphenylbrom-urethan auf essigsäures Kalium in Eisessig dargestellt. Dieser Ester siedete bei 171—172° (12 mm).

<sup>1)</sup> B. 46, 2496 [1913]. *Ж.* 44, 1224; 45, 1391.

Zu 0.1 Mol. des nach Grignard dargestellten Äthyl-magnesiumjodids wurde 0.1 Mol. Benzhydrilacetat unter Abkühlen und Umschütteln tropfenweise hinzugefügt; dabei entstand ein weißer Niederschlag. Das Gemisch wurde während 20 Minuten unter Abkühlen geschüttelt und dann mit Wasser zerlegt. So wurden 21 g Benzhydrilacetat, Sdp. 171—172° (12 mm), zurückerhalten. Dieses Acetat (5 g) wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift; aus der alkoholischen Lösung wurde Benzhydrol, Schmp. 69—70° (aus Ligroin), erhalten.

Dieser Versuch zeigt, daß das Benzhydrilacetat mit dem Äthylmagnesiumjodid eine Komplexverbindung bildet.

#### Benzhydril-acetat und Äthyl-magnesiumjodid.

Äthylmagnesiumjodid wurde aus 1.2 g Magnesium und 9 g Äthyljodid in 50 ccm Äthyläther, wie gewöhnlich, dargestellt. Zu der mit Eiswasser gekühlten Lösung wurden 11 g Benzhydrilacetat unter Umschütteln hinzugefügt; dabei entwickelte sich kein Gas.

Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Wasserbade bis zum Sieden unter Rückfluß 2 Stunden erhitzt; dabei wurden 493 ccm (15° und 745 mm) Gas gesammelt.

	Gas . . . .	100.0 ccm	
nach Absorption in KOH . . . .		100.0 »	
» » » Br <sub>2</sub> und KOH . . . .		98.6 »	
» » » Pyrogallol . . . .		84.4 »	
Verbrennung in der Platincapillare:			
	Gas . . . .	31.4 ccm	
	Sauerstoff . . . .	29.0 »	
nach Verbrennung . . . .		51.4 »	Es entstanden also beim Kochen 6.9 ccm Äthylen und 43.4 ccm Äthan (15° und 745 mm).
» Absorpt. in KOH . . . .		44.8 »	
» » » Pyrogallol . . . .		35.4 »	
» » » Cu <sub>2</sub> O . . . .		35.4 »	

Das Reaktionsprodukt wurde unter Kühlung mit Wasser zerlegt; dabei entwickelten sich, wie die Analyse des gesammelten Gases gezeigt hat, 3.4 ccm Äthylen und 21.4 ccm Äthan.

Die ätherische Lösung ergab nach dem Abdampfen des Äthers einen Rückstand, welcher bei der Destillation in folgende Fraktionen geteilt war: 1. bis 140° bei 175 mm (2.5 g), 2. 100—150° bei 13 mm (sehr wenig), 3. 150—210° bei 13 mm (6 g) und 4. ein Rückstand, welcher beim Kochen mit Äthylalkohol krystallinisch wurde; Ausbeute 3 g.

Erste Fraktion. Nach der Behandlung mit wäßriger Kalilauge, Waschen und Entwässerung siedete dieses Produkt bei 122—125°

(750 mm); es war also Methyl-diäthyl-carbinol; Ausbeute 1.5 g.

Dritte Fraktion. Nach derselben Verarbeitung siedete das Produkt bei 170—173° (12 mm). Bei der Verseifung durch Kochen mit alkoholischem Kali gab dieses Produkt Benzhydrol, Schmp. 68—70° (aus Ligroin); es war also Benzhydryl-acetat, welches bei der Reaktion nicht verbraucht war.

Das krystallinische Produkt wurde durch zweimalige Krystallisation aus Äther gereinigt; Schmp. 108—109°; es war Dibenzhydryläther,  $(C_6H_5)_2CH.O.CH(C_6H_5)_2$ .

0.1522 g Sbst.: 0.4970 g  $CO_2$ , 0.0896 g  $H_2O$ .

$C_{26}H_{22}O$ . Ber. C 89.09, H 6.34.

Gef. » 89.08, » 6.55.

Dieselbe Reaktion wurde bei gewöhnlicher Temperatur während 50 Stunden durchgeführt; dabei wurden fast dieselben Resultate erhalten; ich führe nur die betreffenden Zahlen an.

2.4 g Magnesium, 17 g Äthyljodid und 22 g Benzhydrylacetat.

Nach der Zerlegung mit Wasser und entsprechender Verarbeitung wurden erhalten:

I. 3 g Methyl-diäthyl-carbinol; Sdp. 121—123°.

II. 7 g Benzhydryl-acetat; Sdp. 169—171° (11 mm); beim Verseifen gab der Ester das Benzhydrol, Schmp. 69—70°.

III. 12.5 g Dibenzhydryläther; Schmp. 108—109°.

0.1832 g Sbst.: 0.6012 g  $CO_2$ , 0.1090 g  $H_2O$ .

$C_{26}H_{22}O$ . Ber. C 89.09, H 6.34.

Gef. » 89.52, » 6.66.

Diese beiden Versuche zeigen, daß 1 Mol. eines Esters mit 2 Mol. eines Alkylmagnesiumhalogenids reagiert; wird ein Ester in einem Überschuß genommen, so bleibt dieser Überschuß ganz unverändert. Auf Grund dieser Tatsache kann man annehmen, daß Alkylmagnesiumhalogenid im Anfang der Reaktion nicht mit der Carbonylgruppe eines Esters<sup>1)</sup>, sondern mit der Alkoxygruppe<sup>2)</sup> reagiert, was zum Ersatz des Alkoxyls durch ein Radikal führt.

Benzhydryl-acetat und *iso*-Amylmagnesiumjodid.

Benzhydrylacetat reagiert mit *iso*-Amylmagnesiumjodid in ganz normaler Weise. Bei diesem Versuche wurde der Ester auch in einem Überschuß genommen; dieser Überschuß blieb aber bei der Reaktion ganz unverändert.

<sup>1)</sup> A. Tschitschibabin, *Ж.* 37, 180; 38, 327.

<sup>2)</sup> S. Reformatsky, *Ж.* 37, 881.

1.2 g Magnesium, 10 g *iso*-Amyljodid, 50 ccm Äthyläther und 11 g Benzhydrylacetat wurden unter denselben Bedingungen in Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Wasserbade drei Stunden gekocht.

Nach der Zerlegung mit Wasser und der betreffenden Umarbeitung wurden bei der Destillation (20 mm Druck) folgende Fraktionen erhalten: 1. 60—100° (1 g), 2. 100—160° (4 g), 3. 160—185° (4 g) und 4. ein krystallinischer Rückstand.

Die zweite Fraktion siedete nach zweimaliger Destillation bei 112—114° (14 mm); Ausbeute 2 g, was 50% der theoretischen Ausbeute ausmacht. Es war Methyl-diisoamyl-carbinol.

0.1536 g Sbst.: 0.4352 g CO<sub>2</sub>, 0.1880 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O. Ber. C 77.33, H 14.07

Gef. » 77.29, » 13.70.

Die dritte Fraktion war Benzhydryl-acetat.

Der krystallinische Rückstand wurde durch Krystallisation aus Ligroin gereinigt; feine Nadelchen vom Schmp. 69—70°; Benzhydrol.

#### Benzhydryl-acetat und Propyl-magnesiumjodid.

Es wurde aus 2.4 g Magnesium und 18 g Propyljodid in 70 ccm Äthyläther das Propylmagnesiumjodid dargestellt. Zu der mit Eiswasser gekühlten Lösung wurden 11 g Benzhydrylacetat, in 30 ccm Äthyläther gelöst, hinzugefügt. Dabei entwickelte sich kein Gas. Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Wasserbade 5 Stunden gekocht. Beim Kochen wurden 598 ccm (15° und 750 mm) Gas gesammelt.

	Gas . . .	99.6 ccm	
nach Absorpt. in KOH . . .		99.6 »	
» » » Br <sub>2</sub> u. KOH		94.8 »	
» » » Pyrogallol		82.2 »	
Verbrennung in der Platinecapillare:			
	Gas . . .	33.0 ccm	
	Sauerstoff . . .	58.4 »	
nach Verbrennung . . .		73.6 »	
» Absorpt. in KOH . . .		57.0 »	
» » » Pyrogallol		38.2 »	
» » » Cu <sub>2</sub> O . . .		38.2 »	

Beim Kochen entwickelten sich 29 ccm Propylen und 82.5 ccm Propan (15° und 750 mm); dabei entwickelte sich auch Wasserstoff, aber in sehr geringer Menge; diese Entstehung von Wasserstoff kann man durch Einwirkung von Feuchtigkeit erklären.

Das Reaktionsprodukt wurde unter Abkühlen mit Wasser zerlegt; dabei entwickelte sich kein Gas. Die nach der Zerlegung erhaltene ätherische Lösung gab 1.4 g Tetraphenyl-äthan, 1.2 g Di-

benzhydryl-äther, 1.3 g Benzhydrol, 3.5 g des bei 80—150° (175 mm) siedenden Produkts und 3.5 g des bei 147—153° (12 mm) siedenden Öles.

Das Tetraphenyl-äthan wurde durch Krystallisation aus Eisessig gereinigt; Nadelchen vom Schmp. 208°, analysiert.

Der Dibenzhydryläther wurde aus Äthyläther umkrystallisiert; Schmp. 108—109°, analysiert.

Das Benzhydrol war durch Krystallisation aus Ligroin gereinigt; die erhaltene Substanz schmolz bei 69—70°; eine Mischprobe schmolz bei derselben Temperatur.

Die Fraktion 80—150° (170 mm) gab nach zweimaliger Destillation 2.5 g Methyl-dipropyl-carbinol, was 40 % der theoretischen Ausbeute ausmacht; das Carbinol siedete bei 159—161° (755 mm)<sup>1)</sup>.

0.1815 g Subst.: 0.4872 g CO<sub>2</sub>, 0.2223 g H<sub>2</sub>O.

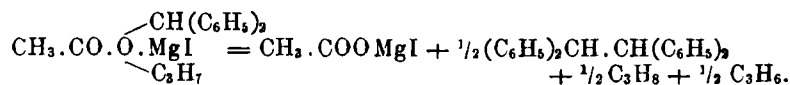
C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 73.73, H 13.96.

Gef. » 73.22, » 13.74.

Die Natur der Fraktion 147—153° (12 mm) konnte nicht aufgeklärt werden.

Diese Reaktion verläuft also teils in »normaler Weise« (Entstehung von Methyl-dipropyl-carbinol), teils in »anomaler Weise« (Entstehung von Tetraphenyl-äthan).

Das Tetraphenyl-äthan entstand bei dieser Reaktion nicht gemäß dem früher gegebenen Schema (dritte Richtung), sondern nach folgender Gleichung:



Aus dieser Gleichung berechnen sich für 1.4 g Tetraphenyl-äthan 94 ccm Propan; in der Tat wurden 82 ccm dieses Gases bei der Reaktion gesammelt. Die geringe Ausbeute an Propylen kann man dadurch erklären, daß dieses ungesättigte Gas bei einer andren Reaktion verbraucht wurde.

Mit diesen Komponenten wurde eine zweite Reaktion unter denselben Bedingungen durchgeführt: 4.8 g Magnesium, 36 g Propyljodid, 140 ccm Äthyläther und 20 g Benzhydrylacetat wurden zur Reaktion gebracht. Beim Kochen wurden 1230 ccm (14° und 755 mm) Gas erhalten.

<sup>1)</sup> Vergl. Gortaloff und Saytzev, J. pr. [2] 33, 204.

Gas . . . . .	100.0 ccm	
nach Absorpt. in KOH . . . . .	100.0 »	
» » » Br <sub>2</sub> u. KOH . . . . .	91.8 »	
» » » Pyrogallit . . . . .	83.8 »	
Explosion Gas . . . . .	17.0 »	Beim Kochen entstanden:
Sauerstoff . . . . .	62.5 »	100.8 ccm Propylen und
nach Explosion . . . . .	65.5 »	280.4 » Propan (14° u. 755 mm)
KOH. . . . .	51.8 »	

Nach der Zerlegung mit Wasser wurden aus der ätherischen Lösung erhalten:

1. 4.8 g Tetraphenyl-äthan, Schmp. 208—209° (aus Eisessig) (analysiert).

2. 10.8 g Benzhydrol, Schmp. 69—70° (aus Ligroin) (analysiert).

3. 5 g Methyl-dipropyl-carbinol, Sdp. 159—161° (760 mm).

Auch bei diesem Versuche entstand das Tetraphenyl-äthan nach der beim ersten Versuche gegebenen Gleichung; gemäß dieser Gleichung muß man bei 4.8 g Tetraphenyl-äthan die Entstehung von 321 ccm Propan erwarten; in der Tat wurden 280 ccm dieses Gases bei der Reaktion erhalten.

#### Benzhydriyl-acetat und *n*-Butyl-magnesiumjodid.

Butylmagnesiumjodid wurde aus 4.8 g Magnesium und 37 g Butyljodid in 140 ccm Äthyläther dargestellt. Zu der mit Eiswasser gekühlten Lösung wurden 22 g Benzhydriylacetat, in 30 ccm Äthyläther gelöst, hinzugefügt. Dabei entwickelte sich kein Gas. Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Wasserbade 4 Stunden gekocht; dabei wurden 550 ccm (13° und 756 ccm) Gas erhalten.

Gas . . . . .	100.0 ccm	
nach Absorption in KOH . . . . .	100.0 »	
» » » Br <sub>2</sub> u. KOH . . . . .	96.8 »	
» » » Pyrogallol . . . . .	86.4 »	
Verbrennung in Platincapillare:		
I Gas . . . . .	27.0 ccm	II. 44.8 ccm
Sauerstoff . . . . .	44.3 »	39.8 »
nach Verbrennung . . . . .	65.0 »	74.4 »
nach Absorption in KOH . . . . .	58.8 »	64.3 »
» » » Pyrogallol . . . . .	—	45.6 »
Cu <sub>2</sub> O . . . . .	—	45.6 »

Es sind also beim Kochen des Reaktionsgemisches 17.6 ccm Butylen und 26.4 ccm Butan (13° und 756 mm) entstanden; dabei entstand auch Wasserstoff, aber in sehr geringer Ausbeute (ca. 7 ccm).

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser zerlegt; dabei entwickelte sich kein Gas.

Die nach der Zerlegung mit Wasser erhaltene ätherische Lösung gab folgende Produkte:

Tetraphenyl-äthan (6 g) war durch Krystallisation aus Eisessig gereinigt; Schmp. 208—209° (analysiert).

Benzhydrol (8.6 g), durch Krystallisation aus Ligroin gereinigt; Schmp. 69—70° (analysiert).

Methyl-dibutyl-carbinol (7 g), Sdp. 84—85° bei 10 mm).

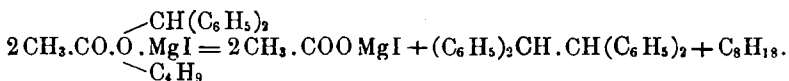
0.1610 g Subst.: 0.4470 g CO<sub>2</sub>, 0.1976 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 75.84, H 14.04.

Gef. » 75.73, » 13.73.

Die Natur des bei 150—160° (12 mm) siedenden Produkts konnte nicht aufgeklärt werden.

Bei diesem Versuche entstand das Tetraphenyl-äthan fast ausschließlich nach folgender Gleichung:



#### Benzhydril-acetat und Phenyl-magnesiumbromid.

Phenylmagnesiumbromid wurde aus 4.8 g Magnesium und 32 g Brombenzol in 200 ccm Äthyläther dargestellt. Zu dieser mit Eiswasser gekühlten Lösung wurden 22 g Benzhydrilacetat hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei 0° und dann 14 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Am andren Tage wurde das Reaktionsgemisch 4 Stunden auf dem Wasserbade gekocht.

Die nach der Zerlegung mit Wasser erhaltene, ätherische Lösung gab nach dem Abdampfen des Äthers einen Rückstand, welcher nach der Umarbeitung mit Methylalkohol 7.6 g Dibenzhydriläther (Schmp. 106—108°) ausschied.

Die methylalkoholische Lösung gab nach dem Abdampfen des Alkohols einen öligen Rückstand, welcher durch Destillation bei 9 mm in folgende Fraktionen zerlegt wurde: 1. 80—130° (0.2 g), 2. 130—145° (14.8 g), 3. 145—195° (2.3 g) und 4. ein harziger Rückstand.

Der harzige Rückstand wurde in siedendem Äthylalkohol gelöst; nach dem Erkalten schied die Lösung harzige Tropfen aus; die Lösung wurde von harzigen Tropfen abgegossen. Am andren Tage schied die Lösung ein krystallinisches Produkt (1.35 g) aus.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol schmolz die Substanz bei 121—122°; sie löste sich leicht in Äther, ziemlich schwer in kaltem Äthylalkohol, Methylalkohol und Eisessig; in den drei letzten Flüssigkeiten löste sich die Substanz in der Hitze sehr leicht. Nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmilzt die Sub-

stanz bei 121—122°; nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig schmilzt die Substanz bei derselben Temperatur.

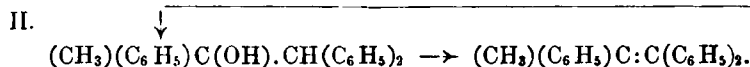
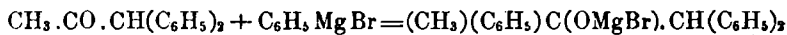
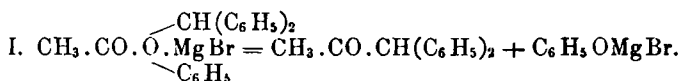
0.1351 g Sbst.: 0.4611 g CO<sub>2</sub>, 0.0792 g H<sub>2</sub>O. — 0.1610 g Sbst.: 0.5487 g CO<sub>2</sub>, 0.0943 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 93.27, H 6.72.  
Gef. » 93.10, 92.96, » 6.56, 6.55.

Bei dieser Reaktion kann man die Entstehung von Diphenyläthylen, Triphenylmethan und Tetraphenyläthan erwarten, welche Kohlenwasserstoffe praktisch dieselbe Zusammensetzung wie auch die analysierte Substanz haben; aber die Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe stimmen gar nicht mit denjenigen der erhaltenen Substanz überein, was man aus folgender Zusammenstellung sehen kann:

Diphenyläthylen, flüssig (Schmp. 8—9°),  
Triphenylmethan, Schmp. 94—95°,  
Tetraphenyläthan, » 208—209°.

Daher ist die bei 121—122° schmelzende Substanz Methyltriphenyläthylen, (CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)C:C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Die Entstehung dieses Kohlenwasserstoffs kann man durch folgendes Schema ausdrücken:



Die Natur der bei 130—145° (9 mm) siedenden Substanz ist nicht aufgeklärt.

Diesen Versuch will ich mit einer großen Menge Benzhydrylacetat wiederholen.

#### Benzoesaures Benzyl und Phenylmagnesiumbromid.

Das Phenylmagnesiumbromid wurde aus 9 g Magnesium und 60 g Brombenzol in 300 ccm Äthyläther dargestellt. Zu der erhaltenen Grignardschen Lösung wurden 40 g benzoesaures Benzyl ziemlich schnell hinzugefügt; das Reaktionsgemisch wurde von Zeit zu Zeit mit Eiswasser derartig gekühlt, daß die Reaktionsmasse nicht in stürmisches Sieden geriet. Nach der Beendigung des Siedens wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade 10 Stunden gekocht.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser zerlegt und dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die wäßrige Schicht wurde abgetrennt und die ätherische mit wäßriger Natronlauge gewaschen.

Die saure und die alkalische Lösung wurden zusammengebracht, auf dem Wasserbade eingengt und dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert.



Das ausgeschiedene Öl wurde mit Äther ausgezogen; nach dem Abdampfen des Äthers bei gewöhnlicher Temperatur in einem Glas sammelte sich ein krystallinisches Produkt an den Wänden des Glases; am Boden aber hinterließ die ätherische Lösung ein öliges Produkt.

Das ölige Produkt wurde nach dem Geruch und den Reaktionen mit Eisenchlorid und Chlorkalk mit dem Phenol identifiziert.

Das krystallinische Produkt schmolz nach dem Abpressen und Waschen mit Benzin auf einem Tonteller bei 120–121°; es war also Benzoesäure.

Die nach der Zerlegung mit Wasser erhaltene ätherische Lösung wurde auf dem Wasserbade abgedampft, und der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Im Anfang destillierte ein öliges Produkt (erste Fraktion); dann fing an ein krystallinisches Produkt zu destillieren (zweite Fraktion). In dem Destillationskolben blieb ein krystallinisches Produkt, welches bei der Destillation mit Wasserdampf nicht schmolz.

Erste Fraktion. Das ölige Produkt wurde mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat entwässert. Der nach dem Abdampfen des Äthers erhaltene Rückstand siedete bei 190–210°; in dem Destillationskolben blieb eine krystallinische Substanz, welche nach Umkrystallisieren aus Ligroin bei 71–72° schmolz (Ausbeute 0.15 g). Die bei 190–210° überdestillierte Substanz siedete bei der zweiten Destillation bei 203–208°; es war also Benzylalkohol.

Zweite Fraktion. Das krystallinische Produkt wurde mit Äther ausgezogen und nach dem Abdampfen des Äthers mit dem Produkt vom Schmp. 71–72° aus Ligroin umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen bei 72–73°. Die Substanz wurde noch einmal aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert; dabei wurden feine Schüppchen mit dem Schmp. 72–73° erhalten. Ausbeute 0.55 g.

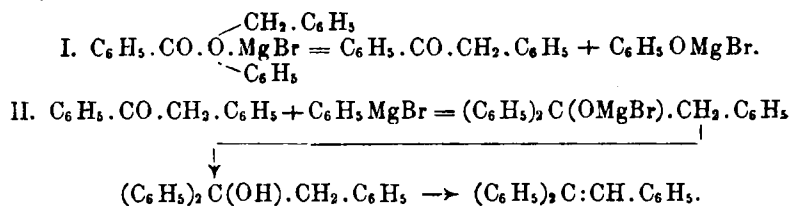
0.1241 g Sbst.: 0.4247 g CO<sub>2</sub>, 0.0736 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 93.70, H 6.30.

Gef. » 93.34, » 6.64.

Es war also Triphenyl-äthylen; dieser Kohlenwasserstoff schmilzt nach H. Staudinger und N. Kon<sup>1)</sup> bei 72°.

Das Triphenyl-äthylen entstand bei dieser Reaktion gemäß dem folgenden Schema:



<sup>1)</sup> A. 384, 38.

Die Anwesenheit von Phenol in den Reaktionsprodukten kann man als eine Stütze des angeführten Schemas betrachten.

Das in dem Destillationskolben gebliebene krystallinische Produkt wurde aus Äthylalkohol umkrystallisiert; dabei wurden 35.6 g Triphenyl-carbinol (dasselbe schmolz nach zweimaliger Krystallisation aus Äthylalkohol bei 164—165°, analysiert), was 75% der theoretischen Ausbeute entspricht, und ein nicht näher untersuchtes öliges Produkt (Ausbeute 6 g) erhalten.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

Odessa, Mai 1914.

### 300. E. Wedekind und H. Rheinboldt: Adsorption durch Zirkonoxydhydrat.

(Eingegangen am 12. Juni 1914.)

Das in der Kälte gefällte Zirkonhydroxyd sieht schleimig und gequollen aus, ähnlich wie Kieselsäurehydrat oder Zinnsäuregel. Es war daher zu erwarten, daß das Zirkonhydroxyd, das den Charakter eines Hydrogels hat, auch adsorbierende Eigenschaften besitzt. Inwie weit das der Fall ist, scheint bisher kaum untersucht zu sein<sup>1)</sup>.

Zunächst wurde qualitativ geprüft, auf welche Stoffe sich die Adsorption durch Zirkonoxydhydrat erstreckt. Von hauptsächlichem Interesse sind die folgenden: Jod, Brom, ferner Ammoniak, Borsäure, Phosphorsäure, kolloides Eisenhydroxyd, Molybdänblau, kolloide Metalle, sowie viele organische Farbstoffe, welche kolloiden Charakter haben.

Wichtiger war die quantitative Untersuchung, um zu sehen, wie stark die Adsorption der einzelnen Stoffe ist, bezw. ob diese der allgemeinen Adsorptionsgleichung folgt oder nicht.

Das erforderliche Zirkonoxydhydrat wurde hergestellt durch Fällen einer kaltgesättigten Auflösung von reinem Zirkonoxychlorid mit Ammoniak in der Kälte; es wurde über Leinwand koliert und unter häufigem Umrühren bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gründlich gewaschen. Die letzten Reste des Ammoniaks können nur durch

<sup>1)</sup> Arth. Müller (vergl. Z. a. Ch. 52, 321 [1907] hat Zirkonsalze als Adsorptionsverbindungen angesprochen; s. a. Abeggs Handbuch d. anorgan. Chemie III, 2, 507, 889, sowie W. Biltz und W. Mecklenburg, Z. Ang. 74, 215 [1912]; Zirkonhydroxyd selbst ist nach J. M. van Bemmelen (vergl. »Die Adsorption«, S. 495 ff.) eine Adsorptionsverbindung von Zirkonoxyd mit Wasser.