

138. Heinrich Wieland: Einige Notizen über Triphenylmethyl.

(Eingegangen am 9. Juni 1915.)

Durch eine kleine Änderung an dem zurzeit wohl zweckmäßigsten Schmidlin¹⁾-Schlenk²⁾schen Darstellungsverfahren für den wichtigen Kohlenwasserstoff wird seine Gewinnung weiterhin vereinfacht. Man verwendet an Stelle von Benzol Ligroin als Lösungsmittel, aus dem das Hexaphenyläthan in der Kälte schön krystallisiert und rein herauskommt. Damit kann man sich bei einer Ausbeute von ca. 70% der Theorie das immerhin umständliche Eindampfen der Lösung sparen.

10 g reines Triphenylchlormethan werden in dem von Schmidlin angegebenen Apparat in einem gewöhnlichen Fraktionierkolben, in 60 ccm über Natrium getrockneten Ligroins (Sdp. 70—90°) mit 20 g Kupferbronze $\frac{3}{4}$ Stunden lang in CO₂-Atmosphäre unter Rückfluß gekocht. Die heiße Lösung filtriert man durch ein Soxhlet-Filter in einen Fraktionierkolben von 100 ccm, der wie gewöhnlich vorher mit Kohlensäure gefüllt und nach dem Filtrieren durch einen Schraubhahn vorne verschlossen wird. Unter Kohlendioxiddruck läßt man dann die klare Lösung durch Einstellen des Kolbens in Eis krystallisieren; nach einer halben Stunde ersetzt man zur Erhöhung der Ausbeute das Eis durch ein Kältegemisch. Das Hexaphenyläthan krystallisiert in schönen, schwach gelblich gefärbten Rosetten aus. Wenn es nicht auf ganz besondere Reinheit des Präparates ankommt, was meistens nicht erforderlich ist, filtriert man auf folgende einfache Weise ab. An das seitliche Ansatzrohr des zweiten Fraktionierkolbens setzt man einen zweiten Kohlensäureapparat, der luftgefüllte Raum des Schlauchstückes wird zuvor mit Äther gefüllt. Jetzt hebt man den Stopfen ab und gießt die Ligroinlösung langsam, während seitlich Kohlendioxid eintritt, aus. Sie wird durch das halbe Volumen absoluten Äthers ersetzt, unter dem man die Krystalle mit einem Kupferdraht loslöst und dann mit einem breiten Glasstab zerdrückt. Dann saugt man die fast farblose Krystallisation auf einer Filterplatte ab, der Trichter wird von einem starken Kohlensäurestrom gespült, der am Kolben angebrachte Kipp ist natürlich auch dauernd in Tätigkeit. Luft darf durch die Substanz nicht durchgesogen werden, man hält sie immer mit wenig Äther überdeckt, in dem Hexaphenyläthan sehr schwer löslich ist. Nachdem man genügend gewaschen, bringt man rasch in einem offenen Stopfenglas ins Vakuum. Das trockne Präparat ist viel weniger luftempfindlich, man kann es ruhig

B. 41, 423 [1908].

²⁾ A. 372, 17 [1910].

kurze Zeit zum Abwägen und Unfüllen an der Atmosphäre lassen. Für alle Versuche muß es jedoch frisch dargestellt verwendet werden. Das Präparat, das man nach der angegebenen einfachen Methode erhält, ist frei von nachweisbaren Mengen Peroxyd, es löst sich klar in kaltem Benzol.

Im organischen Praktikum lasse ich Hexaphenyläthan nach dieser Methode im Anschluß an Triphenylchlormethan darstellen und vor allem mit ihm den grundlegenden Versuch von Schmidlin ausführen. Weiter kann man auf sehr einfache Weise die Erscheinung demonstrieren, daß mit zunehmender Verdünnung auch die Dissoziation des farblosen Hexaphenyläthans in gelbes Triphenylmethyl zunimmt (Piccards »colorimetrisches Verdünnungsgesetz«¹⁾). Man löst in einem Reagensglas, in das man Kohlensäure einleitet, einige Körnchen Hexaphenyläthan unter Zerréiben mit einem Glasstab in 2—3 ccm Benzol vollständig auf. Verdünnt man nun die bekannte gelbe Lösung mit 8—10 ccm Benzol, so wird sie, senkrecht zur Achse des Glases betrachtet, fast völlig entfärbt; sie gehorcht anfangs dem Beerschen Gesetz, büßt also ihre Farbe proportional der Konzentrationsverminderung ein. Aber schon nach einigen Sekunden vertieft sich die Farbe zu einem lebhaften Gelb. Es stellt sich jetzt das Dissoziationsgleichgewicht in der verdünnten Lösung ein, das die Vermehrung der gelben Triphenylmethyl-Moleküle auf Kosten des farblosen Hexaphenyläthans fordert. Da dessen Dissoziation, wie schon der Schmidlinsche Fundamentalversuch zeigt, verhältnismäßig recht langsam verläuft, so kann man mit Hilfe der geringen Geschwindigkeit Beersches wie Piccardsches Gesetz im gleichen Versuch sehr leicht anschaulich machen. Die parallele Anordnung, wie sie für einen analogen Fall in der vorstehenden Abhandlung (S. 1093) beschrieben ist, empfiehlt sich auch hier.

Schließlich kann man noch die Abhängigkeit der Dissoziation von der Art des Lösungsmittels in derselben Weise (S. 1092) durch Verdünnen zweier gleich konzentrierter Benzollösungen, einmal mit Benzol, das andre Mal mit Ligroin zeigen. Dabei muß man aber gleiche Substanzmengen auf einer feinen Handwage abwägen und während des Versuches für strengen Luftausschluß Sorge tragen.

¹⁾ A. 381, 347 [1911].