

schluss gelangt. Die Ausbeuten an der dabei entstehenden, festen Säure sind im Ganzen sehr gering und die Reinigung derselben mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. — Das Bleisalz der bei der Oxydation sich bildenden Säure, welches durch fraktionirte Fällung ganz rein in Form eines farblosen Niederschlages erhalten wurde, ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Zusammensetzung des pyridindicarbonsauren Bleies entsprechen:

| | Gefunden | Berechnet |
|----|-----------|------------|
| C | 22.20 | 22.58 pCt. |
| H | 1.13 | 0.8 - |
| Pb | 55.5—55.9 | 55.6 - |

Ebenso gut stimmt eine Bestimmung des Silbersalzes auf die Formel: $C_5H_3N(CO_2Ag)_2$. Gefunden 56.79 pCt., berechnet 56.69 pCt. Silber. Dennoch müssen wir die Säure ihren Eigenschaften nach für nicht identisch mit der Pyridindicarbonsäure halten, vielmehr für ein Polymeres derselben, Dipyridintetracarbonsäure, ansprechen. In heissem Wasser ist die Säure leicht löslich und krystallisiert daraus in nadelförmigen Krystallchen, welche bei 96° (uncorr.) schmelzen — doch möchten wir diese Zahl noch mit Vorbehalt geben; in Aether ist sie wohl schwerlöslich, doch durchaus nicht unlöslich und hinterbleibt beim Eindunsten dieser Lösung in Form eines gelben Harzes, welches beim Umkristallisiren aus heissem Wasser wieder die bei 96° schmelzenden Nadelchen giebt. — Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Freiburg i. Br., den 13. August 1881.

373. **Emil Fischer und Otto Fischer:** Darstellung des Triphenylmethans.

(Eingegangen am 16. August.)

Vor Kurzem beschrieb Hr. H. Schwarz (diese Berichte XIV, 1516) ein angeblich neues Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethan aus Chloroform und Benzol mit Hülfe von Aluminiumchlorid, hat dabei jedoch übersehen, dass dasselbe längst bekannt ist.

Die Methode wurde vor 4 Jahren von den HH. Friedel und Crafts¹⁾ als ein treffendes Beispiel für die allgemeine Anwendbarkeit Ihrer schönen Synthesen angegeben.

Wir haben dieselbe bald nachher zur Darstellung grösserer Mengen des Kohlenwasserstoffs benutzt und unsere Erfahrungen aus-

¹⁾ Compt. rend. 1877, 1450. Jahresbericht 1877, 821.

führlich mitgetheilt¹⁾), weil das Triphenylmethan durch die Beziehungen zum Rosanilin inzwischen ein grösseres Interesse erhalten hatte.

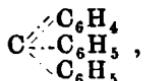
Unsere Angaben, welche nur als Ergänzung der kurzen Mittheilung von Friedel und Crafts dienen sollten, sind in jeder Beziehung zweckmässiger und vollständiger, als die Beobachtungen des Hrn. Schwarz, welcher z. B. die Bildung des Diphenylmethans ganz übersehen hat.

Die einzige neue, aber ziemlich nebensächliche Thatsache, welche Hr. Schwarz festgestellt hat, ist die Entstehung von kleinen Mengen Tetraphenyläthylen.

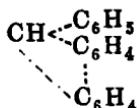
Die nachfolgende Beschreibung der Triphenylmethanderivate bringt ebenfalls fast nur bekannte Dinge, jedoch zum Theil in einer Form dargestellt, dass man ohne genauere Kenntniss der Literatur dieselben leicht für neue Beobachtungen des Hrn. Schwarz halten könnte.

Dies gilt von der Verbindung des Triphenylmethans mit Benzol, welche von Kekulé und Franchimont²⁾ ausführlich genug beschrieben ist, ferner von der Umwandlung des Bromids durch Wasser in Carbinol, wodurch Hemilian³⁾ das letztere zuerst erhielt und endlich von der Krystallform des Carbinols, welche vor Hrn. Rumpf an dem Präparate von Hemilian zuerst von Hintze⁴⁾ untersucht und neuerdings von P. Groth⁵⁾ nochmals genauer bestimmt wurde.

Den aus dem Bromid durch trockene Destillation entstehenden Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{14}$ betrachtet Hr. Schwarz noch immer als ein Diphenylphenylenmethan



obschon seine Identität⁶⁾ mit dem aus Fluorenalkohol entstehenden Diphenylenphenylenmethan



längst bekannt ist. Zu berichtigen ist ferner noch die Angabe des Hrn. Schwarz für den Siedepunkt des Triphenylmethans 330° .

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 252. Jahresbericht 1878, 478 und Richter, Lehrbuch der organischen Chemie 1880, 705.

²⁾ Diese Berichte V, 907.

³⁾ Diese Berichte VII, 1206.

⁴⁾ Diese Berichte VII, 1207.

⁵⁾ Zeitschrift für Krystallographie V, 5, 1881.

⁶⁾ E. und O. Fischer, diese Berichte XI, 618 und W. Hemilian, diese Berichte XI, 887.

Derselbe liegt nach Kekulé und Franchimont¹⁾ bei ungefähr 355°, was mit unseren Beobachtungen in Einklang steht. Genauer sind noch die Angaben von Crafts²⁾, welcher mit seinem neuen Luftthermometer den Siedepunkt des sogenannten Tetraphenylmethans 1—2° unter dem Siedepunkt des Quecksilbers fand.

Da das Tetraphenylmethan inzwischen als identisch mit dem Triphenylmethan erkannt worden ist, so gilt die Bestimmung von Crafts für das letztere selbst.

Was endlich die Darstellung des Triphenylcarbinols betrifft, für welche Hr. Schwarz die Zersetzung des Bromids mit Eisessig besonders empfiehlt, so wird dieselbe nach unseren Erfahrungen am bequemsten durch direkte Oxydation mit Chromsäure ausgeführt.

Man löst den Kohlenwasserstoff in der fünffachen Menge Eisessig und fügt unter Erwärmung auf dem Wasserbade allmählich einen Ueberschuss von Chromsäure zu, bis eine mit Wasser gefällte Probe sofort Krystalle abscheidet, welche beim Kochen nicht mehr schmelzen.

Die Oxydation ist bei Mengen von 10 — 15 g im Laufe von 1 — 1½ Stunden beendet. Durch Fällen mit Wasser erhält man 85 — 90 pCt. fast reines Carbinol.

374. B. Brauner: Zur Frage über das Vorkommen und die Bildungsweise des freien Fluors.

(Eingegangen am 17. August.)

In neuester Zeit ist die Frage über die Existenz des Fluors in freiem Zustande von verschiedenen Chemikern berührt worden. Hr. Varenne³⁾ erhielt bei der Behandlung des von ihm beschriebenen Ammoniumfluochromats mit Schwefelsäure ein eigenthümlich riechendes Gas, welches er für freies Fluor hält. Vor kurzer Zeit hat Hr. Löw⁴⁾ die Ansicht ausgesprochen, dass das riechende Gas im Flussspath von Wölsendorf Fluor sei. Ohne auf die Frage einzugehen, ob das Gas wirklich Fluor ist oder nicht, will ich nur die Hypothese erwähnen, durch welche Hr. Löw die Entstehungsweise des Fluors zu erklären gesucht hat. Er nimmt an, dass es durch Zersetzen des im Fluorcalcium eingeschlossenen Ceriumfluorids entstanden ist, das sich durch Einwirkung der Hitze in Ceriumfluorür und Fluor gespalten

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Annal. de Chim. et Phys. 14, 409 ff. und Jahresbericht 1878, 67.

³⁾ Varenne, Compt. rend. 91, 989; diese Berichte XIV, 106.

⁴⁾ Löw, diese Berichte XIV, 1145.