

entstand mit derselben Leichtigkeit *s*-Xylenol vom Siedepunkte 220—221° und Schmelzpunkte 64°, aus welchem durch Brom das Tribrom-*s*-xylenol von 165° Schmelzpunkt erhalten wurde.

Die Einwirkung von Brom auf die Keto-*R*-hexene ist besonders geeignet, die bisherige Ansicht über ihre Constitution zu befestigen. Als Ketone wurden diese Körper früher schon von Hagemann und auch von mir durch ihr Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin charakterisirt; ihre ungesättigte und ihre ringförmige Natur ist am besten durch das beschriebene Verhalten gegen Brom erwiesen.

Die Umsetzungen, welche diese Keto-*R*-hexene durch Brom erleiden, erinnern an die Einwirkung von Jod auf Campher, wobei das dem Campher entsprechende Phenol, das Carvacrol, sich bildet.

Ich hoffe bald unter Anderem auch darüber berichten zu können, wie sich Brom gegen ein Isomeres des Camphers, das von mir dargestellte 3-Methyl-5-isopropyl- Δ_2 -keto-*R*-hexen¹⁾ verhält.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

373. Heinrich Biltz: Ueber die Einwirkung von Chloral auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Einwirkung von Chloral auf Benzol scheint je nach den Versuchsbedingungen zu verschiedenen Resultaten zu führen. Alph. Combes²⁾ erhielt auf Zusatz von Aluminiumchlorid zu einem Gemisch von Chloral mit viel Benzol eine Verbindung eines Moleküls Phenyl-dichloracetaldehyd mit einem Molekül Salzsäure als ölige Flüssigkeit, die sich im Vacuum unzersetzt destilliren liess³⁾. Eine Wiederholung der Versuche, bei der ich durch Hrn. Rottmann unterstützt worden bin, ergab in der That bei der Fractionirung ein dickes, schwach gelbliches Oel, das bei einem Druck von 12 mm bei 160—165° siedete. Die Analyse, die bei der Schwerverbrennlichkeit der Substanz grosse Schwierigkeiten machte, ergab Werthe, die auf die Combes'sche Formel deuteten. Da sich bei der Reaction jedoch be-

¹⁾ Diese Berichte 26, 1085.

²⁾ A. Combes, Compt. rend. 98, 678.

³⁾ Der bei weiterer Behandlung des hieraus isolirten Phenyl-dichloracetaldehyds mit Benzol und Aluminiumchlorid erhaltene Körper vom Schmelzpunkt 205° ist höchst wahrscheinlich nicht Triphenyläthan sondern Tetraphenyläthan: einmal sind keine Reactionen des Körpers, die für ein Triphenyläthan sprechen, angegeben, es spricht der hohe Schmelzpunkt dagegen, dass das nächst höhere Homologe des Triphenylmethan vorliegt, und schliesslich entsteht, wie die folgenden Zeilen zeigen, Tetraphenyläthan leicht aus Chloral und Benzol.

trächtliche Mengen von öligen, nicht durch Fractionirung trennbaren Nebenproducten, die auch von der Fraction 160—165° nicht ganz zu entfernen waren, bildeten, wurde die Einwirkung von Chloral auf Benzol unter anderen Bedingungen studirt.

Nicht viel besser waren die Resultate, als eine Lösung von Chloral in Benzol zu dem Gemisch von Aluminiumchlorid mit der Hauptmenge Benzol tropfte. Aus dem durch Destillation vom Benzol befreiten Reactionsproduct krystallisirte etwas Tetraphenyläthan. Aus den Fractionsproducten der hiervon abgesaugten Mutterlauge konnte etwas Triphenylmethan gewonnen und durch Schmelzpunkt, Analyse und Fuchsinprobe identificirt werden.

Als günstigste Reactionsbedingungen wurden nach vielen, zum grossen Theil vergeblichen Versuchen die folgenden erkannt. In ein Gemisch von 1000 g Benzol, 300 g Schwefelkohlenstoff, 60 g Chloral, welches auf etwa 60° C. erwärmt ist, werden 60 g reines, aus Aluminium bereitetes, fein gepulvertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen von je 3—5 g nach und nach eingetragen. Hierbei tritt zunächst Rothfärbung auf, die jedoch zuerst beim Umschütteln verschwindet, später aber bleibt; bald geht die Farbe in Braunroth und Braun über. Die Operation wird im offenen Kolben auf dem Hofe vorgenommen. Nach etwa 15—20 Minuten ist ein Drittel des Aluminiumchlorids eingetragen; nun wird der Kolben $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss mässig erwärmt, wobei starke Salzsäureentwicklung auftritt. Jetzt wird wieder ein Drittel des Aluminiumchlorids portionsweise eingetragen und so fortgefahren, bis alles Aluminiumchlorid hinzugesetzt ist; dies dauert etwa eine Stunde. Schliesslich wird eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Die dunkelbraune Masse wird nach dem Abkühlen im Scheidetrichter mit dem gleichen Volumen Wasser durchgeschüttelt, wobei sich die Farbe in Gelbbraun aufhellt, es werden die Schichten getrennt, die benzolige Lösung getrocknet und auf dem Wasserbad auf etwa 100—130 ccm eingeengt. Das abdestillirende Benzol-Schwefelkohlenstoffgemisch kann durch zweimalige Fractionirung einigermaassen getrennt und zu weiteren Versuchen verwandt werden.

Beim Stehen über Nacht scheiden sich aus der Lösung etwa 15 g prächtiger, wohlausgebildeter, gelblicher Krystalle, die im Wesentlichen aus Tetraphenyläthan¹⁾ bestehen. Die Mutterlauge wird aus einer

¹⁾ Das Auftreten von Tetraphenyläthan bei der Einwirkung von Chloral auf Benzol scheint der neuesten Auflage des Beilstein'schen Handbuchs zufolge (pg. 929) auch anderweitig beobachtet zu sein, doch war es mir nicht möglich, die betreffende Originalabhandlung zu finden. Da in der im Handbuch erwähnten Arbeit eine Reihe von Nebenproducten angeführt sind, die ich nicht habe finden können, die von mir gefundenen aber nicht beobachtet sind, so müssen die Versuchsbedingungen verschiedene sein.

Retorte fractionirt, wobei namentlich zu Anfang eine starke Salzsäureentwicklung sich bemerkbar macht. Hierbei fängt man zwischen 200 und 340° uncorr. wesentlich einen Körper vom Schmelzpunkt 80° (Diphenyldichloräthylen) und zwischen 340 und 355° wesentlich einen Körper vom Schmelzpunkt 136° (Triphenylvinylalkohol) auf. Aus den um 400° siedenden letzten Destillationsproducten kann ein wenig einer Substanz vom Schmelzpunkt 232—233° gewonnen werden. Die von diesen auskrystallisirenden Substanzen abgesogenen Mutterlaugen wogen etwa 15 g bei jedem Versuch; aus ihnen konnte ausser etwas Diphenyldichloräthylen durch fractionirte Destillation bisher kein einheitliches Product gewonnen werden. Nach Entfernung des Diphenyldichloräthylens sind sie chlorfrei.

Tetraphenyläthan, Schmp. 207.5°.

Das Tetraphenyläthan krystallisirt aus dem eingeengten Reactionproduct in grossen, gelblichen, benzolhaltigen Krystallen, die durch Absaugen und Auswaschen mit Benzol von der Mutterlauge getrennt werden. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Benzol, Destillation in nicht zu grossen Portionen und Krystallisiren aus Eisessig erhält man ein farbloses reines Präparat vom Schmelzpunkt 207.5° uncorr. Aus der beim Umkrystallisiren erhaltenen benzoligen Mutterlauge schiessen beim starken Einengen niedriger schmelzende Antheile an, aus denen sich durch geeignetes Umkrystallisiren einige Gramm Triphenylmethan, das durch sein Aeusseres, Schmelzpunkt, Analyse, Benzolverbindung, Fuchsinreaction erkannt wurde, isoliren liessen. In einigen Fällen kamen auch höher schmelzende Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in schönen, stark lichtbrechenden, monoklinen Krystallen mit Pinakoïd, Prisma und Domenflächen, geringem Auslöschungswinkel und stumpfem Bisectrixaustritt auf der Hauptquerfläche [D] erhalten werden können. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 220° uncorr. Die Analyse ergab 94.33 pCt. C und 5.93 pCt. H. Die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes ist noch nicht erkannt worden.

Der Körper vom Schmelzpunkt 207.5° krystallisirt aus Eisessig in langen farblosen Nadeln, die sich im polarisirten Licht als rhombisch erweisen, mit Achsenaustritt auf einem Pinakoïd. Andeutung prismatischer Spaltbarkeit. Absonderung senkrecht der Längsachse, wahrscheinlich pinakoïdal. Beobachtete Formen: Prisma, Pinakoïd, und flaches Doma. Hoher Brechungscoefficient [D].

Die Analyse ergab 93.28 und 93.19 pCt. C, 6.65 und 6.40 pCt. H, während für Tetraphenyläthan 93.41 pCt. C und 6.59 pCt. H berechnet sind. Der Siedepunkt wurde mit Hülfe eines unter Stickstoffdruck gefüllten Thermometers bei 358—362° C. uncorr. gefunden. Da

Anthrachinon vom Siedepunkt 383° ¹⁾ unter den gleichen Bedingungen bei 362° siedete, so liegt der corrigirte Siedepunkt des Tetraphenyläthan bei $379-383^{\circ}$ C. Tetraphenyläthan krystallisirt mit einem Molekül Krystallbenzol. Ein nach beschriebener Methode aus Chloral gewonnenes Präparat dieser Krystallbenzolverbindung wurde von Hrn. Prof. Cohen krystallographisch optisch untersucht und mit einer nach der Anschütz'schen²⁾ Methode aus Stilbendibromid dargestellten Probe für identisch befunden. Beide zeigten in gleicher Weise eine schwache Auslöschung und besaßen genau denselben charakteristischen Habitus. Die Oxydation wurde in essigsaurer Lösung mit Chromsäure vorgenommen und lieferte aus 0.4 g Tetraphenyläthan etwas mehr als 0.3 g Benzophenon, das an seinem Geruch und sonstigen Verhalten und dem Schmelzpunkt des daraus gewonnenen Phenylhydrazons 136° erkannt wurde. Hierdurch ist, wie Anschütz ausgeführt hat, bewiesen, dass die Benzolkerne im Tetraphenyläthan symmetrisch sich auf die beiden Aethankohlenstoffatome vertheilen. Die Untersuchung von Derivaten, über die später berichtet werden soll, bestätigte diese Ergebnisse.

Diphenyldichloräthylen, Schmp. 80° .

Die zwischen 200 und 340° übergehenden dicköligen, gelben oder gelbbräunlichen Destillationsproducte geben nach mehrtägigem Stehen in der Kälte schöne, theilweise sehr gut ausgebildete, tafelförmige Krystalle, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Hierbei schied sich zuerst ein wenig des bei 136° schmelzenden Körpers aus, und erst aus dem Filtrat erhält man am besten durch Einimpfen mit fertigen Krystallen Diphenyldichloräthylen in grossen, gut ausgebildeten Krystallen, welche durch ein nochmaliges Umkrystallisiren zu reinigen sind. Die Krystalle bestehen aus sehr flachen Tafeln, die aus zahlreichen über einander liegenden, optisch verschiedenen orientirten Lamellen sich zusammensetzen und in der Regel complicirte Achsenbilder liefern. In dünnen einheitlichen Blättchen liess sich das Achsenbild als zur geeigneten Dispersion gehörig bestimmen [D]. Die Analyse ergab 28.41 pCt. Cl, 67.44 pCt. C und 4.17 pCt. H, während sich für Diphenyldichloräthylen 28.46 pCt. Cl, 67.52 pCt. C, 4.02 pCt. H berechnen. Der Schmelzpunkt liegt bei 80° C. Hiernach ist nicht zu zweifeln, dass das aus Diphenyltrichloräthan von von Baeyer⁴⁾ durch Kochen mit alkoholischem Kali, von Goldschmidt⁵⁾ ebendaraus durch Destillation erhaltene Diphenyldichloräthylen,

¹⁾ Schweitzer, Ann. d. Chem. 264, 195.

²⁾ Anschütz, Ann. d. Chem. 235, 212.

³⁾ Anschütz, Ann. d. Chem. 235, 225.

⁴⁾ v. Baeyer, diese Berichte 6, 223.

⁵⁾ G. Goldschmidt, diese Berichte 6, 987.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CCl}_2$, vorliegt. Der Siedepunkt liegt bei 315° (uncorr.) bzw. 336° (corr.). Wird eine Probe mit concentrirter Schwefelsäure im Reagenzrohr stark erwärmt, so tritt eine interessante Farbenreaction auf. Die Masse färbt sich erst gelb, dann schön dunkelgrün, später durch Violett schwarz und schliesslich bleibt, nahe dem Siedepunkt der Schwefelsäure, ein mattes Braunroth. Es lässt sich leicht ein Brom- und Chloradditionsproduct darstellen, welche sich als identisch erwiesen mit den entsprechenden Derivaten eines nach von Baeyer's Vorschrift dargestellten Diphenyldichloräthylens.

Diphenyldichlordibromäthan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BrC}.\text{CBrCl}_2$.

Wird Diphenyldichloräthylen mit einem Ueberschuss von Brom gemischt und auf dem Wasserbad der Ueberschuss abgeraucht, so hinterbleibt genanntes Bromadditionsproduct, welches sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt: prächtige, doppeltbrechende Blättchen, seidglänzend, ohne Achsenaustritt auf der grossen Fläche [D]. Der Schmelzpunkt liegt bei $120-120.5^\circ\text{C}$. Die Analyse ergab 41.48 pCt. C und 2.48 pCt. H, während sich 41.15 pCt. C und 2.45 pCt. H berechnen. Diese Substanz zeigt eine hübsche Farbenreaction: wenn man einige Blättchen auf eine Lösung von wenig Kaliumchromat in concentrirter Schwefelsäure stäubt, so färben sich die Blättchen schwach rosa, die Farbe geht bald in ein prächtiges Fuchsinroth über und theilt sich auch der Schwefelsäure mit.

Diphenyltetrachloräthan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ClC}.\text{CCl}_3$.

In eine Lösung von Diphenyldichloräthylen in Chloroform wurde trockenes Chlor eingeleitet und nach $\frac{1}{2}$ stündigem Einleiten auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abdampfen des Chloroforms hinterbleibt eine ölige Masse, die nach mehrtägigem Stehen aus Alkohol krystallisirt. Durch Einimpfen mit fertigen Krystallen kann man jederzeit schnell eine alkoholische Lösung zur Krystallisation veranlassen. Die Krystalle haben zwei verschiedene Ausbildungsformen: theils nadlig-prismatisch, theils tafelförmig nach einer Fläche (Pinakoid). Die prismatischen Krystalle enden oben mit zwei domatischen Flächen; Krystallsystem asymmetrisch. Die Winkel zwischen den vorherrschenden Tetartoprismen $60^\circ 21'$, Auslöschungsschiefe auf den Prismenflächen 53° resp. 40° gegen die Prismenkante. [D.] Der Schmp. liegt bei 85°C .

Analyse: Ber. Procente; Cl 44.30, C 52.57, H 3.13.

Gef. » » 44.07, » 52.91, » 3.10.

Ein Jodadditionsproduct konnte nicht dargestellt werden.

Die Bildung von Diphenyldichloräthylen erklärt sich offenbar in der Weise, dass sich zunächst unter Wasseraustritt zwei Phenylreste an den Chloralrest anlagern und sich Diphenyltrichloräthan bildet. Dieses wurde aber aus den öligen Reactionsproducten nicht

selbst gewonnen, sondern zerlegte sich bei der Destillation in Salzsäure und Diphenyldichloräthylen. Hierdurch erklärt sich die gerade zu Anfang der Destillation lebhaft entwickelte Salzsäureentwicklung, die in den späteren Phasen ganz aufhört. Das Aluminiumchlorid spielt hierbei also wesentlich eine wasserabspaltende Rolle. Diese Reaction ist für das Verständniss der Tetraphenyläthanbildung von Bedeutung: es geht ein Theil des Chlorals unter Wasserabspaltung mit Benzol in Reaction, während zugleich noch Chlor durch Phenyl ersetzt wird und sich so vielleicht ein Tetraphenylmonochloräthan bildet, welches aber durch Nebenreactionen zu Tetraphenyläthan reducirt wird; ein fertiges Diphenyltrichloräthan reagirt mit Benzol nicht unter Tetraphenyläthanbildung. Auf jeden Fall ist die wasserabspaltende Wirkung des Aluminiumchlorids, die sich in der Bildung von Diphenyldichloräthylen zeigte, auch für die Bildung von Tetraphenyläthan von Einfluss.

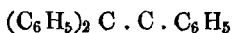
Triphenylvinylalkohol (Schmp. 136°).

Der Körper vom Schmp. 136° findet sich nur in geringer Menge im Reactionsproduct. Um ihn zu gewinnen, krystallisirt man die über 340° siedenden Antheile des Reactionsproductes zusammen mit den zuerst auskrystallisirten, bei 120—135° schmelzenden Antheilen der niedriger siedenden Fraction zusammen aus Alkohol um. Es scheidet sich der neue Körper ziemlich rein aus, indem das Diphenyldichloräthylen nur schwer zum Krystallbilden zu veranlassen ist und ohne ein Einimpfen in der Mutterlauge bleibt. Durch ein zweites Umkrystallisiren erhält man den Körper chlorfrei und, falls bei der Destillation die höchstsiedenden Antheile zurückgehalten sind, auch rein; andernfalls enthält er noch etwas von dem Körper Schmp. 233°. Hiervon überzeugt man sich am einfachsten durch die Untersuchung der Krystalle im Polarisationsmikroskop: etwa vorhandene Krystalle der hochschmelzenden Verunreinigung würden in verschiedenfarbigen feinen Nadelchen den grösseren Krystallen des Körpers (Schmp. 136°) eingebettet sein. Um die Substanz von dieser Verunreinigung zu befreien, destillirt man sie noch einmal aus einer kleinen Retorte und lässt die höchstsiedenden Antheile zurück. Durch ein nochmaliges Umkrystallisiren erhält man den Körper alsdann vollkommen rein. Da aus den Producten eines Versuches nur etwa 1.4 g reines Präparat gewonnen werden können, ist es vorthellhaft, die Mutterlaugen von etwa 4 Versuchen vereinigt zu verarbeiten.

Der neue Körper krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden monoklinen Krystallen, tafelförmig durch Vorwalten eines Pinakoïd (Klinopinakoïd) und Prisma. Auf dem Pinakoïd Achsenaustritt. Starke Lichtbrechung. [D.] Der Schmp. liegt bei 136° uncorr. In Chloroform ist der Körper sehr leicht, leicht in Benzol, schwer in kaltem, leichter in siedendem Alkohol löslich. Die Analyse ergab,

87.96 und 88.00 pCt. C, 6.00 und 5.81 pCt. H. Hieraus würde sich die Formel $C_{20}H_{16}O$, die 88.22 pCt. C und 5.88 pCt. H fordert, berechnen. Das Moleculargewicht wurde nach der ebullioskopischen Methode in Benzollösung bestimmt und sprach ebenfalls für die angegebene Formel: gef. 289 und 282 statt 272.

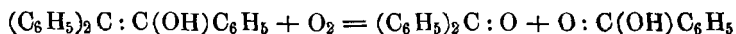
Die naheliegende Vermuthung, dass der gesuchte Triphenylacetaldehyd, $(C_6H_5)_3C \cdot CHO$, vorläge, erwies sich als unwahrscheinlich, da nach den verschiedensten Methoden weder ein Oxim, noch ein Phenylhydrazon gewonnen werden konnte. Auch konnte der Körper weder durch Behandeln mit ammoniakalischer Silberlösung noch anderen Oxydationsmitteln zu der wohlbekannten Triphenylessigsäure oxydirt werden. Widerlegt wurde diese Annahme durch das Resultat der Oxydation. Beim Schütteln mit einer stark alkalischen wässrigen Permanganatlösung wurde, wie eine quantitative Bestimmung ergab, etwa ein Drittel des Körpers zu Benzophenon und Benzoëssäure, die zu gleichen Molekülen entstanden, oxydirt. Auch bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig, die reichlicher und schneller als mit Kaliumpermanganat vor sich geht, wurde viel Benzophenon gefunden und durch Ueberführung in sein Phenylhydrazon vom Schmp. 136° nachgewiesen. Die bei der Oxydation auftretende Benzoëssäure wurde aus Wasser umkrystallisirt, krystallographisch und optisch als mit Benzoëssäurekrystallen identisch befunden; der Schmp. lag bei 120° , das Silbersalz zeigte einen Gehalt von 46.91 pCt. Silber statt 47.09 pCt. Silber. Hieraus geht hervor, dass die drei Phenylgruppen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen sitzen, dass das Skelett der Formel also



ist. Es wäre zum Nachweis der Constitution also nur noch der Platz eines Atomes Wasserstoff und eines Atomes Sauerstoff festzustellen.

Zu denselben Resultaten und zu weiterer Aufklärung führte das Verhalten des Substanz beim Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge, oder besser mit alkoholischem Natrium. 1 g des Körpers wurde mit einer Auflösung von 5 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sofort Gelbfärbung auftrat. Alsdann wurde mit Wasser verdünnt und der Alkohol abdestillirt. Beim Verdunsten des alkoholischen Destillates im Vacuum über Schwefelsäure hinterblieben 0.46 g Diphenylmethan, welches schon an seinem Geruch leicht erkenntlich, durch die Ueberführung in Benzophenon und dessen Hydrazon nachgewiesen wurde. Der Rückstand von der Destillation wurde ausgeäthert, dann angesäuert und nochmals ausgeäthert. Die erste Aetherschicht gab 0.15 g halbfester Masse, die noch Spuren unveränderter Substanz zu enthalten schien, die zweite Aetherschicht gab 0.35 g Benzoëssäure. Die Reactionsproducte sind also Benzoëssäure und Diphenylmethan, die durch Addition von

Wasser aus dem Ausgangsmaterial entstanden sind. Dieser leichte Zerfall macht es wahrscheinlich, dass eine Doppelbindung vorliegt, dass der Körper also ein Triphenylvinylalkohol ist von der Formel $(C_6H_5)_2C:C(OH)C_6H_5$.



Die Gegenwart einer Hydroxylgruppe konnte allerdings bisher noch nicht nachgewiesen werden: beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge trat keine Reaction ein; ebensowenig bildete sich beim Erwärmen der benzoligen Lösung mit Phenylcyanat weder bei 170° noch bei 200° ein Additionsproduct. Demnach wäre auch die isomere Formel eines phenylirten Desoxybenzoins, $(C_6H_5)_2CH$

$CO \cdot C_6H_5$ nicht ausgeschlossen, gegen die allerdings das Fehlen eines Oxims und Phenylhydrazons zunächst spricht, zumal diese Verbindung ihrer Constitution nach nicht in die Klasse derjenigen Ketone gehören würde, von denen keine Oxime ¹⁾ zu erhalten sind.

Die Spaltung beim Kochen mit alkoholischem Kali ist ein Analogon der Säurespaltung des Acetessigesters.

Der nächste Verwandte meines Körpers ist der von Breuer und Zinke ²⁾ aufgefundene, von Claisen ³⁾ als Vinylverbindung erkannte Diphenylvinylalkohol, $(C_6H_5)_2C:C<\overset{H}{OH}$, der bei der Oxydation Benzophenon, beim Kochen mit alkoholischem Kali Diphenylmethan giebt.

Die Bildung eines Triphenylvinylalkohols würde sich durch Ersatz zweier Chloratome des Chlorals durch Phenylgruppen, Salzsäureabspaltung und Anlagerung eines Benzolmoleküls an die Aldehydgruppe erklären:



Einige weitere Umsetzungen dieser interessanten Substanz, die ebenfalls für seine Auffassung als Triphenylvinylalkohol sprechen, sind schon ausgeführt worden und sollen nach Abschluss im Zusammenhang publicirt werden.

Der Körper (Schmp. 233°).

Die höchstsiedenden Antheile erstarren nach der Destillation sofort und werden nach dem Abpressen aus einem Gemisch von wenig Aether, worin sie sehr leicht löslich sind, und viel Alkohol krystallisirt. So erhält man den Körper in feinen seideglänzenden Nadeln, die parallel auslöschen, so dass sie rhombisch zu sein

¹⁾ Diese Berichte 23, 2772.

²⁾ Breuer und Zinke, Ann. d. Chem. 189, 182.

³⁾ L. Claisen, diese Berichte 25, 1781.

scheinen. Der Schmp. liegt bei 233°. Die Analyse ergab 94.21 pCt. und 94.28 pCt. C, 5.71 und 5.83 pCt. H.

Bei der Oxydation erhält man ein aus Alkohol in farblosen Kristallen anschliessendes Product vom Schmp. 166—167°, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löst.

Der Kohlenwasserstoff findet sich bei der Chloral-Benzolreaction nur in ganz geringer Menge: aus den vereinigten Mutterlaugen von 4 Versuchen wurden etwa 0.4 g gewonnen. In etwas besserer Ausbeute entsteht er bei der Einwirkung von Diphenyltrichloräthan auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und soll im Anschluss an diese Reaction näher untersucht werden.

Ganz wesentlich bin ich bei diesen Versuchen durch die kristallographisch-optischen Untersuchungen der HHrn. Prof. Cohen und Prof. Deecke [D] unterstützt worden, wofür ich den Herren auch an dieser Stelle zu danken nicht unterlassen möchte.

Greifswald. Universitäts-Laboratorium.

374. Heinrich Biltz: Ueber die Aluminiumchloridsynthese.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Gattermann¹⁾ hat mit verschiedenen seiner Schüler unlängst eine Reihe von Versuchen publicirt, aus denen die Ueberlegenheit eines reinen, aus Aluminiummetall und Salzsäuregas bereiteten Aluminiumchlorids für die Friedel-Crafts'sche Synthese vor dem bisher verwandten »käuflichen« Präparat hervorgeht. Hieraufhin scheint sich das reine Präparat eingebürgert zu haben und wird voraussichtlich das bisher benutzte binnen Kurzem verdrängen, um so mehr, als es auch in verschiedenen chemischen Fabriken²⁾ zu einem gegen das bisherige Präparat nur wenig erhöhten Preise käuflich zu haben ist.

Es scheint mir daher am Platze zu sein, auch auf gewisse Bedenken, die gegen die allgemeine Verwendung des reinen Aluminiumchlorids vorliegen, aufmerksam zu machen. Bei Verwendung desselben erhält man in einzelnen Fällen viel geringere Ausbeuten, als man mit dem bisher benutzten weniger reinen Präparat erzielte, ja

¹⁾ Diese Berichte 25, 3521.

²⁾ C. A. F. Kahlbaum, 1 kg Mk. 28, während das bisher benutzte Präparat Mk. 15 kostete.

K. Richter, Freiburg i. B., 1 kg Mk. 20, zweimal sublimirt Mk. 25, von geringerer Qualität Mk. 15.