

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 Kry-stallen anschissendes 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 Aus-beute entsteht er bei der Einwirkung von Diphenyltrichlorätban 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 kry-stallographisch-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 bis-her 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 Be-denken, die gegen die allgemeine Verwendung des reinen Aluminium-chlorids vorliegen, aufmerksam zu machen. Bei Verwendung des-selben 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.

es können Versuche mit ihm vollkommen resultatlos verlaufen, die sonst gute Resultate geben.

Recht auffällig zeigt sich dieser schädliche Einfluss der reinen Substanz bei der Darstellung von Tetraphenyläthan aus Stilbendibromid und Benzol, wobei man den ausführlichen Anschütz'schen¹⁾ Angaben zufolge fast theoretische Ausbeute erhalten kann. Als ich jedoch reines, frisch aus Aluminium bereitetes Aluminiumchlorid verwandte, sank die Ausbeute an Tetraphenyläthan, die ich aus 7.5 g Stilbendibromid erhielt, auf 1.1 g, während etwa 7 g zu erwarten waren; in einem anderen Falle, bei dem ein aus der Kahlbaum-schen Fabrik bezogenes Präparat verwandt wurde, erhielt ich nur 0.2 g des Kohlenwasserstoffs. Offenbar leitet die aggressive Wirkung des reinen Aluminiumchlorids die Reaction in andere Bahnen und verhindert die Bildung des normalen Reactionsproductes²⁾. In einigen Parallelversuchen wurde das alte käufliche Aluminiumchlorid, bei anderen ein durch 1—2ständiges Stehen an der Luft unter Wasseranziehung geschwächtes reines Präparat verwandt; in diesen Fällen wurde stets eine genügende Ausbeute von über 50 pCt. erzielt; die theoretische Ausbeute, die Anschütz erhielt, konnte ich nicht erreichen.

Als vortheilhaft erwies sich die Verwendung des reinen Aluminiumchlorids bei der Darstellung von Triphenylmethan nach der Vorschrift von Friedel und Crafts. Bisher gewann man bei Verarbeitung von 1000 g Benzol, 200 g Chloroform und 300 g Aluminiumchlorid etwa 150 g Triphenylmethan³⁾. Die gleiche oder ein wenig bessere Ausbeute erhält man unter Anwendung des reinen Aluminiumchlorides nach folgender Vorschrift, die wohl zugleich die wohlfeilste Darstellungsmethode des Triphenylmethans ausmacht. Zu einem Gemisch der angegebenen Menge Chloroform und Benzol, welches mit Chlorcalciumstückchen durch ein etwa 12ständiges Stehen getrocknet ist, werden 100 g Aluminiumchlorid in etwa acht Portionen binnen 30—40 Minuten eingetragen. Durch Umschütteln wird die Lösung des Aluminiumchlorids beschleunigt. Nach dem Eintragen der ersten Portionen wartet man, bis die Masse unter starker Erwärmung und lebhafter Salzsäureentwicklung in Reaction getreten ist, wobei es gut

¹⁾ Anschütz, Ann. d. Chem. 235, 207.

²⁾ Schon Anschütz weist (Ann. d. Chem. 235, 303) gelegentlich der Untersuchung der zwischen Aethylidenchlorid oder -bromid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid vor sich gehenden Reaction darauf hin, dass ein durch Sublimation im Salzsäurestrom gereinigtes Präparat ihm eine geringere Ausbeute gab als ein oxydhaftiges.

³⁾ G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers. I. 190.

ist, durch directes Sonnenlicht oder schwaches Erwärmen die Umsetzung einzuleiten. Während dessen ist der Kolben mit einem Rückflusskühler und dieser mit einem Ableitungsrohr und Auffangvorrichtung für die entweichenden Gase und Dämpfe versehen. Nach Zusatz der angegebenen Menge Aluminiumchlorid lässt man die Mischung eine Stunde sieden, schüttelt nach dem Erkalten mit Wasser durch, wobei sich die dunkle benzolige Schicht hell grünlichbraun färbt, trocknet, destillirt das überschüssige Benzol ab und trennt in üblicher Weise durch eine Destillation des Rückstandes das gebildete Diphenylmethan vom Triphenylmethan und beide von einem nicht destillirenden Rückstand, und krystallisiert das Triphenylmethan aus Benzol um. Eine Vermehrung der Aluminiumchloridmenge verbessert die Ausbeute nicht, eine Verminderung giebt schlechtere Ausbeuten; das Gleiche ist der Fall, wenn das Gemisch länger als eine Stunde im Sieden erhalten wird, weil sich dabei Diphenylenphenylmethan vom Schmp. 145° , $\text{C}_6\text{H}_4 > \text{CH C}_6\text{H}_5$, bildet, dieses aber vom Triphenylmethan nur durch ein langwieriges Umkrystallisiren zu trennen ist.

Als praktische Regel würde sich für das Arbeiten mit Aluminiumchlorid aus diesen Versuchen ergeben, dass bei neuen Reaktionen stets mehrere Versuche anzustellen sind und zwar einmal mit reinem Aluminiumchlorid und ferner mit einem käuflichen oder durch ein mehrstündiges Liegen an der Luft gemilderten Präparat.

Bei der Durchführung vorstehender Versuche bin ich von mehreren Praktikanten des Laboratoriums, den Hrn. Rottmann, Grimm und Wilde, unterstützt worden.

Greifswald, Universitätslaboratorium.

375. Amé Pictet und E. Patry: Ueber Phenanthridon.

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

In einer vor einiger Zeit erschienenen Abhandlung von Pictet und Ankersmit über Phenanthridin¹⁾ wurde über eine Synthese dieser Base aus *o*-Diphenylcarbonsäure berichtet. Dieselbe beruht darauf, dass die Säure nitrirt wird, wobei ein Gemenge isomerer Nitroprodukte entsteht, welches direct in alkalischer Lösung reducirt wird. Neben verschiedenen Amidosäuren, bildet sich dabei ein neutraler, in Alkalien und Säuren unlöslicher Körper, welcher über Zinkstaub destillirt glatt Phenanthridin liefert.

¹⁾ Ann. d. Chem. 266, 138.