

dafür, dass der Gehalt des Kohlenoxyds an Nickelcarbonyl noch nicht 5 pCt. betragen kann. Denn soviel enthält noch das Kohlenoxyd, das bei dem Mond'schen Verfahren nach der Condensation des Nickelcarbonyls im Gasometer aufgefangen wird. Wollte man daher die von mir angegebene Bildungsweise zur Darstellung benutzen, so müsste man das Gas erst durch ein Lösungsmittel für Nickelcarbonyl, wie Benzol, Alkohol etc. leiten, es dann hieraus durch Erhitzen wieder entbinden, um es durch den Condensationsapparat zu leiten.

In der Vorlage des Apparates sammelt sich eine aus Kohlensäure-ester und Ligroïn bestehende Flüssigkeit an, die noch Nickelcarbonyl gelöst enthält. Erhitzt man sie vorsichtig in einem nicht über 60° C. heissen Wasserbade, so entweicht dasselbe unzersetzt. Ueber diese Temperatur hinaus erwärmt findet aber eine plötzliche Zersetzung des noch gelösten Gases statt, wobei sich das Nickel in Form eines schwarzen Pulvers ausscheidet.

Die gewonnenen Resultate regten mich zu der Hoffnung an, dass es auf diesem Wege möglich sein würde, zur Darstellung von Carbonylverbindungen anderer Metalle zu gelangen. Sie ging leider nicht in Erfüllung. Denn alle dahinzielenden Versuche, die in der mannigfachsten Weise vorgenommen wurden, ergaben ein negatives Resultat. Selbst bei Eisen, für das Mond und Quincke¹⁾ mit Sicherheit die Existenz einer Carbonylverbindung nachgewiesen haben, versagten sie, trotzdem durch den Umstand, dass Eisenchlorid in Aether löslich ist, die Möglichkeit geboten war, das Natrium auf eine in Lösung befindliche Halogenverbindung einwirken zu lassen.

Leipzig, Oktober 1895.

500. Hg. Frey: Neue Bildungsweisen und Darstellungsmethoden von Triphenylcarbinol.

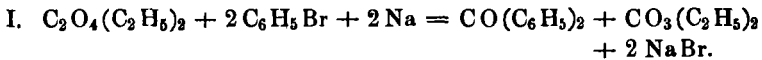
(Eingegangen am 12. October.)

Die in vorstehender Abhandlung geschilderte Bildungsweise von Nickelcarbonyl legte den Versuch nahe, die Carbonylgruppe $\cdot\text{CO}\cdot$ in gleicher Weise an organische Radicale anzulagern, indem man die Zersetzung²⁾ des Diäthylxalesters durch Natrium in Gegenwart von organischen Halogenverbindungen vor sich gehen lässt. Einige vorläufige Versuche zeigten jedoch bald, dass die Reaction, wenn man das Ausgangsmaterial in unverdünntem Zustand anwendet und den Process durch äussere Wärmezufuhr einleitet, eine so tiefgehende ist, dass man wenig Hoffnung hatte, den gesuchten Körper auf diesem

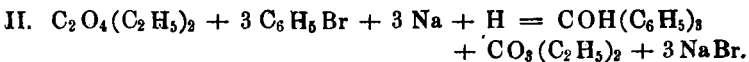
¹⁾ Diese Berichte 24, 224.

Wege zu gewinnen. Da jedoch festgestellt werden konnte, dass eine Zerlegung des Oxalesters durch Natrium in Kohlenoxyd und $\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ auch bei gewöhnlicher Temperatur in ätherischer Lösung, wenn auch nur sehr langsam, stattfindet, so wurde ausschliesslich in dieser Weise gearbeitet. Um zunächst den Verlauf der Reaction an einem voraussichtlich ziemlich glatt verlaufenden Process näher kennen zu lernen, wurden Verbindungen angewandt, die selbst ziemlich beständig sind und ein Reactionsproduct erwarten lassen, das die gleiche Eigenschaft besitzt.

Ich versuchte deshalb, aus Oxalester und Monobrombenzol das Benzophenon darzustellen und zwar auf Grund nachstehender Gleichung:



Trotzdem die Reaction sehr ruhig verlief, denn zu ihrer Durchführung bedurfte es eines Zeitraums von 14 Tagen, war wider alles Erwarten der entstandene Körper nicht das gesuchte Benzophenon, sondern ein tertiärer Alkohol und zwar Triphenylcarbinol. Nebenbei hatten sich nicht unerhebliche Mengen Benzoëssäure gebildet. Die Vermuthung, dass der zur Erzeugung des Triphenylcarbinols nothwendige Wasserstoff aus dem noch nicht ganz wasserfreien Aether stammte, erscheint ausgeschlossen: denn dieser war über Natrium destillirt und längere Zeit in einer Flasche aufbewahrt worden, die mit diesem Metall in Drahtform angefüllt war. Selbst solcher, der Monate lang über Natrium gestanden hatte, änderte in keiner Weise den Gang der Reaction ab. Ein zweiter, in einer verschlossenen, mit Gasableitungsrohr versehenen Flasche angestellter Versuch zeigte, dass während seines Verlaufs eine fortwährende, wenn auch nur schwache Gasentwicklung stattfindet (in der Minute ungefähr zwei Blasen), und dass das Gas aus einer Mischung von Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht. Dasselbe wurde in mit ammoniakalischer Silberlösung gefüllten Probirgläsern aufgefangen. Jede aufsteigende Gasblase verursachte sofort eine Ausscheidung von schwarzem, pulverförmigem Silber, während sich das über der Flüssigkeit ansammelnde, unabsorbirte Gas als Wasserstoff erwies. Hieraus geht hervor, dass das Natrium ausser der Zerlegung des Oxalesters und der Bindung des Broms noch eine tiefer eingreifende Wirkung ausübt, die Reaction daher nicht in der durch die oben aufgestellte Gleichung I. angegebenen Weise erfolgen kann. Berücksichtigt man nur das eine Endproduct — Triphenylcarbinol — so kann man sie durch nachstehende Gleichung definiren:



In Wirklichkeit scheint jedoch, wie später nachgewiesen wird, der Process anders zu verlaufen, indem als Zwischenproduct zuerst Benzaldehyd gebildet wird, aus dem dann weiter das Triphenylcarbinol entsteht.

Zur Darstellung desselben verfährt man am Besten in folgender Weise:

Man löst $14\frac{1}{2}$ Theile Diäthyl-oxalester und 47 Theile Monobrombenzol in 150 Theilen wasserfreiem Aether, der sich in einer starkwandigen Flasche befindet. Hierzu fügt man $18\frac{1}{2}$ Theile Natrium, entweder in Drahtform oder in kleine Stücke zerschnitten. Obgleich nach den obigen Auseinandersetzungen die Anwendung wasserfreien Aethers überflüssig erscheint, empfiehlt es sich doch nicht, hierauf zu verzichten. Bei Verabreichung gewöhnlichen Aethers hat man nur den Nachtheil, dass man mehr Natrium gebraucht und dadurch in dem sich bildenden Niederschlag weitere Mengen Natriumhydrats anhäuft, die bei der späteren Verarbeitung hinderlich sind. Denn die Hauptarbeit des Natriums besteht anfänglich doch nur in der Entwässerung des Aethers.

Für Natriumäthylat ist von Crauston und Dittmann¹⁾ nachgewiesen, dass 1 Mol. C_2H_5ONa im Stande ist, bis zu 4 Mol. $C_2O_4(C_2H_5)_2$ in CO und $CO_3(C_2H_5)_2$ zu zerlegen, während für Natrium allein nähere Angaben fehlen. Jedenfalls kann man aber mit der Gewichtsmenge eines Atoms Natrium mehr als 1 Mol. Oxalester zerlegen. Nimmt man aber der Sicherheit wegen an, dass man zur Zersetzung von 1 Mol. Ester 1 Atom Natrium nöthig hat und dass das zur Bildung des tertiären Alkohols nöthige Atom Wasserstoff durch die Wirkung eines zweiten Atoms Natrium entsteht, so würde, wenn man die Gleichung II der Reaction zu Grunde legt, für die oben angegebenen Gewichtsmengen nur 11.5 Theile Natrium gebraucht werden. Weiter unten werden wir jedoch sehen, warum es vortheilhaft ist, mit einem so grossen Ueberschuss des Metalls zu arbeiten.

Die in angegebener Weise beschickte Flasche stellt man anfänglich in ein grösseres Gefäss mit kaltem Wasser. Die Reaction beginnt alsbald mit einer schwachen Gasentwicklung, während das Natrium sich mit einer braunen Haut bedeckt, die sich später ablöst und im Laufe der Zeit einen lehmfarbenen Niederschlag liefert. Gleichzeitig entstehen in der Flüssigkeit auch weisse Flocken, die später gelblich werden. Nach einigen Tagen nimmt man die Flasche aus dem Wasser heraus, um die fernere Reaction bei gewöhnlicher Zimmertemperatur unter zeitweiligem Umschütteln vor sich gehen zu lassen. Nach ungefährl. 14 Tagen ist sie dann beendet.

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1870, 4.

Da eine Trennung des Niederschlags von der ätherischen Lösung durch Filtration nicht möglich ist, weil die Poren des Filters sich sehr bald verstopfen, so wird diese vorsichtig von jenem abgegossen und er selbst noch mehrere Male mit gewöhnlichem Aether ausgezogen. Zu den in einem Scheidetrichter vereinigten ätherischen Lösungen giesst man dann so viel Wasser, als zur Lösung der in demselben noch suspendirten, feinen Theilen des Niederschlags erforderlich ist. Nach tüchtigem Durchschütteln sondert sich dann der Inhalt des Trichters in zwei Flüssigkeitsschichten, deren obere ätherische eine hellgelbe Farbe besitzt, während die untere rothbraun ist. Nach Trennung beider schüttelt man die wässrige Lösung noch 3 bis 4 Mal mit Aether aus. Den Aether destillirt man im Wasserbade ab, spült den im Kolben zurückbleibenden syrupartigen Rest in ein Becherglas, das man längere Zeit wieder auf dem Wasserbade erhitzt. Der Inhalt erstarrt dann beim Erkalten zu einem braun-gefärbten Krystallbrei, von dem nach dem Absaugen der Mutterlauge auf unglasirten Porzellantellern hellgelbe Krystalle zurückbleiben. Wäscht man sie dann noch einige Male auf dem Saugfilter mit ganz wenig Petroleumäther, so nehmen sie eine gelblichweisse Farbe an. Man löst sie dann in Alkohol, kocht sie mit etwas Thierkohle und setzt dann zu dem siedenden, alkoholischen Filtrat Wasser bis zur eintretenden Trübung. Diese letztere Prozedur wiederholt man so lange, bis die ausgeschiedenen Krystalle vollständig farblos sind und bei langsamem Erhitzen zwischen 162 und 162.5° C. schmelzen. Gewöhnlich genügt 2—3maliges Umkrystallisiren. Sie besitzen dann alle Eigenschaften des Triphenylcarbinols. Sie haben ein seidenglänzendes Aussehen, schmelzen bei der oben angegebenen Temperatur und sieden bei ca. 380° C. unzersetzt. (Die Bestimmung wurde mittels eines mit Stickstoff gefüllten Quecksilberthermometers gemacht.)

Aus Alkohol krystallisirt, haben die Krystalle unter dem Mikroskop die Form sechseitiger Täfelchen. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit intensiv gelber Farbe, aus der sie dann bei Zusatz von Wasser wieder in unverändertem Zustand herausfallen. Zwei Verbrennungen ergaben:

Analyse: Ber. für $\text{COH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Procente: C	87.6 ⁹ ,	H	6.16,	O	6.15.
Gef. »	» 87.68,	»	6.49,	»	6.43.

Zur weiteren Identificirung wurde noch sein Verhalten gegen Phosphorpentachlorid untersucht, das besonders charakteristisch ist. Es entsprach ganz dem von Hemilian hierüber Gesagten¹⁾. Der aus dem Triphenylcarbinolchlorid mittels absoluten Alkohols erhaltene

¹⁾ Diese Berichte 7, 1201.

Aethyläther des Triphenylcarbinols zeigte bei langsamem Erhitzen einen Schmelzpunkt von $82.5 - 83^{\circ}$ C. Bei einer Verbrennung ergab er:

Analyse: Ber. für $C \left\langle \begin{array}{l} (C_6H_5)_3 \\ O C_2H_5 \end{array} \right.$

Procente: C 87.50, H 6.94, O 5.56.

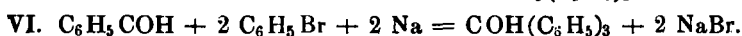
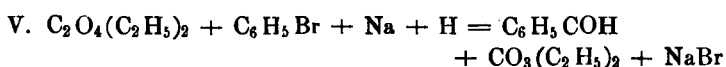
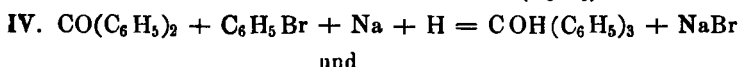
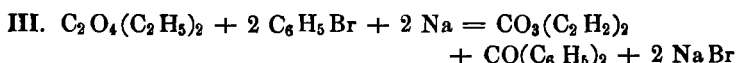
Gef. » » 87.44, » 6.96.

Zur Verarbeitung der unteren wässrigen Lösung im Scheidetrichter und des in der Reactionsflasche gebildeten Niederschlags vereinigt man beide, indem man vorher noch unangegriffenes Natrium auf mechanische Weise soviel wie möglich entfernt. Alsdann fügt man soviel Wasser hinzu, als zur Erzielung einer vollständigen Lösung nöthig ist. Dieselbe ist getrübt durch harzartige Beimengungen, besitzt eine gelbbraune Farbe und eine stark alkalische Reaction. Bei Zusatz von Säuren braust sie nur schwach auf, ein Beweis, dass die alkalische Reaction hauptsächlich von Natronhydrat herrührt. Sie wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und dann nach vorhergegangener Filtration durch Eindampfen concentrirt bis zur beginnenden Krystallisation. Beim Uebersättigen mit Schwefelsäure schied sich nun ein reichlicher, hellgefärbter Niederschlag aus, der sich durch Destilliren im Dampfströme aus der Flüssigkeit leicht entfernen liess. Das so gewonnene Destillat, in dem Krystallflocken schwimmen, war milchig-trübe und von saurer Reaction. Nach der Neutralisation mit Kalilauge dampfte man es auf ein kleines Volumen ein. Diese Lösung zeigte alle Reactionen der neutralen benzoësauren Salze. Beim Zusatz von Salzsäure schied sich dann aus ihr ein weisser Krystallbrei aus, der nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser glänzende, weisse Krystalle gab, ganz von dem Aussehen reiner Benzoësäure. Neben dem bei $121 - 121.5^{\circ}$ C. liegenden Schmelzpunkt besitzen sie alle Eigenschaften dieser Säure.

Die Menge des erhaltenen unreinen Triphenylcarbinols beträgt ungefähr $\frac{1}{4}$ der theoretischen Ausbeute. Das Gewicht der gewonnenen rohen Benzoësäure ist fast so gross, wie das des Carbinols. Dieses beweist deutlich, dass die Reaction nicht so glatt verläuft, wie in Gleichung II angenommen worden ist. Da durch die Einwirkung von Natrium auf Oxalester auch Ameisensäure gebildet wird, so ergeben sich für die Bildungsweise der Benzoësäure verschiedene Möglichkeiten. Da ich jedoch nicht im Stande bin, dieselben durch Thatsachen zu unterstützen, so unterlasse ich es, hierüber etwas zu sagen. Arbeitet man in der angegebenen Weise, so scheinen sich keine anderen Körper neben dem Carbinol und der Benzoësäure zu bilden, wenigstens nicht in nennenswerther Menge.

Bei den zuerst angestellten Versuchen jedoch, die, weil sie zur Synthese des Benzophenons nach Gleichung I führen sollten, mit

wesentlich geringeren Mengen Natriums unternommen waren, besaßen die zuerst sich ergebenden unreinen Krystalle einen stark aromatischen Geruch, der unzweifelhaft die Anwesenheit von Benzaldehyd anzeigte, aber auch die des Benzophenons nicht ausschloss. Möglicherweise konnten sich beide oder eine dieser beiden Verbindungen als Zwischenproduct gebildet haben. Der Verlauf der Reaction würde sich dann durch folgende Gleichungen wiedergeben lassen:



Da etwa vorhandenes Benzophenon wegen der Schwierigkeit, mit der es krystallisirt, jedenfalls in der syrupartigen Mutterlauge zu suchen war, so wurde der Krystallbrei sammt Mutterlauge in absolutem Alkohol gelöst und dann nach der von E. Fischer angegebenen Methode ¹⁾ mittels Phenylhydrazin auf Benzophenon geprüft. Das Resultat war ein negatives.

Zum Nachweise des Benzaldehyds wurde der Rückstand, der nach dem Abdestilliren des Aethers im Kolben verbleibt, sofort mit Wasser übergossen. Der Inhalt des Kolbens wurde abermals der Destillation unterworfen, jedoch nun im Dampfströme. Mit den ersten Dämpfen ging sofort ein stark lichtbrechendes Oel über, das schwerer als Wasser war und neben einem ätherartigen einen deutlichen Geruch nach Benzaldehyd hatte. Der Gehalt hiervon war jedoch sehr gering. Denn die Reaction mit Natriumbisulfit war nicht sehr scharf. Erst bei Anwendung von Phenylhydrazin nach E. Fischer ²⁾ erhielt man einen deutlichen Niederschlag. Der Rest des Oeles wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Es begann bei 85° C. zu sieden, das Thermometer stieg dann stetig, aber langsam, am langsamsten zwischen 120 und 130° C. (Siedepunkt des Kohlensäureesters 125° C.). Bei 170° C. wurde mit der Destillation aufgehört und der geringe Rückstand, der einen ausgesprochenen Geruch nach Benzaldehyd aufwies, abermals mit Natriumbisulfit und Phenylhydrazin geprüft. Man erhielt jetzt in beiden Fällen einen Niederschlag. Man darf daher wohl annehmen, dass die Reaction in der Weise verläuft, dass sich zuerst Benzaldehyd bildet nach Gleichung V, der dann unter dem Einflusse des Natriums sich mit Brombenzol nach Gleichung VI zu Triphenylcarbinol umsetzt. Ist dieses richtig, so

¹⁾ Diese Berichte 17, 526.

²⁾ A und O, 534.

ist auch zu vermuthen, dass man durch Anwendung grösserer Mengen Natriums nicht nur ein von Benzaldehyd freies Reactionsproduct, sondern auch eine grössere Ausbeute erzielen würde. Der Versuch bestätigte beides und dieses ist der Grund, weshalb man vortheilhaft mit einem so grossen Ueberschuss von Natrium arbeitet.

Diese Ergebnisse erzeugten von selbst die Frage, ob es nicht möglich sei, aus Benzaldehyd und Benzophenon in gleicher Weise direct Triphenylcarbinol darzustellen. Beides erschien von vornherein sehr wahrscheinlich, da bekanntlich Benzaldehyd durch nascirenden Wasserstoff in Benzylalkohol und Benzophenon in Diphenylcarbinol umgewandelt wird. Der Versuch beantwortete diese Frage für beide Körper in bejahendem Sinne.

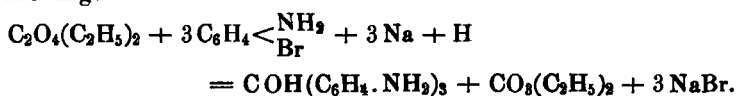
Zur Darstellung aus Benzaldehyd wurden 13 g gewöhnlicher Benzaldehyd, 31 g Monobrombenzol in 100 g wasserfreiem Aether gelöst und nun 7 g fein zertheiltes Natrium hinzugefügt. Im übrigen wurde ganz so verfahren, wie oben angegeben. Auch hier findet nur schwache Gasentwicklung statt, selbstverständlich aber nur von Wasserstoff. Die Gewichtsmenge der erhaltenen Krystalle betrug nach dem Absaugen der Mutterlauge auf unglasirtem Porzellanteller ca. 15 g, also 58 pCt. der theoretischen Ausbeute, die 26 g erfordert. Benzoësäure hatte sich auch bei diesem Process gebildet und zwar in einer Menge von ca. 4 g in rohem Zustande. Durch diesen Versuch erhält die Annahme, dass die Bildung von Triphenylcarbinol aus Oxalester und Monobrombenzol in Wirklichkeit nach Gleichung V und VI vor sich geht, eine weitere Stütze.

Ein noch günstigeres Resultat, sowohl hinsichtlich der Menge als auch der Reinheit des Productes, ergab die Verarbeitung des Benzophenons. Man nahm 18.2 g Benzophenon, 15.7 g Monobrombenzol, 5 g Natrium und 100 g wasserfreien Aether und verfuhr ganz so wie oben. Auch hier findet eine schwache Gasentwicklung von Wasserstoff statt. Der Niederschlag aber, der sich auf dem Boden der Flasche ablagert, hat hier eine tief indigoblaue Farbe, die jedoch an der Luft sofort in Gelbbraun umschlägt. Nach dem Abdestilliren des Aethers erstarrt der Restinhalt des Kolbens sofort zu einer fast trocknen, nur wenig gefärbten Krystallmasse. Das Gewicht betrug 28 g gegenüber einer theoretischen Ausbeute von 26 g reinen Triphenylcarbinols. Die Umsetzung verläuft also fast quantitativ. Aber auch hier findet eine Bildung von Benzoësäure statt, wenn auch nur in geringer Menge. Das Gewicht der unreinen Säure betrug 0.6 g.

Der überaus glatte Verlauf dieser Reaction machte die Hoffnung rege, dass man in gleicher Weise auch tertiäre Alkohole der aliphatischen Reihe würde herstellen können. Ich versuchte daher durch Einwirkung von Natrium auf Aceton und Methyljodid, die in mit Wasser gesättigtem Aether gelöst waren und der durch weiteren Zu-

satz von Wasser immer in diesem Zustand erhalten wurde, Trimethylcarbinol zu gewinnen. Nach Beendigung der Reaction zeigte der Flascheninhalt deutlich den charakteristischen Geruch dieses Alkohols. Durch fractionirte Destillation erhielt man endlich eine verhältnissmässig nur geringe Menge eines Destillats, das zwischen 78—86° C. siedete und die oben erwähnte Eigenschaft in verstärktem Maasse besass. Trotzdem bestand es der Hauptsache nach aus Isopropylalkohol, der bekanntlich mit Trimethylcarbinol den gleichen Siedepunkt 82.9° C. hat. Trotz mannichfacher Variation der Versuchsbedingungen gelang es nicht, günstigere Resultate zu erzielen. Eine Bildung von Trimethylcarbinol findet daher auf diesem Wege wohl statt, jedoch ist die Menge so gering, dass er sich nicht zu seiner Darstellung eignet.

Darf man das *p*-Rosanilin als *p*-Triamidotriphenylcarbinol ansprechen, so konnte man erwarten, dass es sich auch bilden würde, wenn man die Zerlegung des Oxalesters durch Natrium in Gegenwart von *p*-Bromanilin vor sich gehen liesse und zwar nach folgender Gleichung:



Die Versuche entschieden jedoch trotz mannichfacher Abänderungen einstweilen in verneinendem Sinne, ein Resultat, das durch die Versuche von Claus¹⁾ vielleicht seine Erklärung findet. Man erhält zwar zwei verschiedene stickstoffhaltige Körper von hohem Schmelzpunkt und grosser Beständigkeit, aber von ganz anderen Eigenschaften als die des Rosanilins, die daher noch einer näheren Untersuchung bedürfen.

Ich bin jetzt damit beschäftigt, die Frage einer Prüfung zu unterziehen, ob die angegebenen Darstellungsmethoden für Triphenylcarbinol allgemein gültig sind in der aromatischen Reihe, sich also auch zur Gewinnung der höheren Homologen, dieses tertiären Alkohols anwenden lassen.

Leipzig, October 1895.

¹⁾ Diese Berichte 16, 305.