

516. M. Gomberg: Triphenylmethyl, ein Fall von dreiwertbigem Kohlenstoff.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung vom 8. October von Hrn. R. Stelzner.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> veröffentlichte ich eine Methode zur Darstellung von Tetraphenylmethan,  $(C_6H_5)_4C$ , aus Triphenylmethan-azobenzol,  $(C_6H_5)_3C.N:N.C_6H_5$ . Die Ausbeute war leider sehr gering, sodass ich gezwungen war, die Eigenschaften, die Zusammensetzung, das Molekulargewicht und die Nitroderivate des Kohlenwasserstoffes an nur ungefähr 0.5 g der Substanz zu studiren. Das stereochemische Interesse, welches diese Verbindung beanspruchen darf, veranlasste mich, das Studium derselben, besonders in der Hoffnung, grössere Ausbeuten erzielen zu können, wieder aufzunehmen. Ich habe deshalb die meisten der von Anderen zur Darstellung des Tetraphenylmethans versuchten Methoden durchprobirt. Meine Erfahrungen, obgleich sie in Einzelheiten von denen anderer Forscher abweichen, stimmen doch mit ihnen in der Hauptsache überein, nämlich darin, dass das Tetraphenylmethan auf den üblichen Wegen nicht zu erhalten ist.

Einer meiner Hauptbeweise für die Constitution des Tetraphenylmethans bestand seinerzeit darin, dass der Kohlenwasserstoff ein Tetranitroderivat liefert, welches mit alkoholischem Kali keine Färbung gab, während die meisten der weniger phenylirten Methane letztere Reaction zeigen. Um nun festzustellen, ob diese Probe wirklich zuverlässig ist, entschloss ich mich, das Hexaphenyläthan,  $(C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3$ , zu bereiten. Dieser Kohlenwasserstoff hätte ein Hexanitroproduct geben sollen, in welchem die Aethankohlenstoffatome keinen Wasserstoff gebunden enthalten. Mithin sollte auch dieses Nitroproduct mit Natriumäthylat oder alkoholischem Kali keine gefärbten Salze liefern.

Ich behandelte deshalb Triphenylbrommethan in Benzol mit metallischem Natrium, jedoch ohne Erfolg; auch die Chlorverbindung gab kein besseres Resultat. Als aber das Natrium durch molekulares Silber ersetzt wurde, begann nach mehrstündigem Kochen ein weisser, krystallinischer Körper sich abzuschneiden, und als die heisse Benzollösung filtrirt worden war, krystallisirte beim Abkühlen noch eine erhebliche Menge der gleichen Substanz aus. Sie wurde aus Benzol umkrystallisirt, zeigte dann den constanten Schmelzpunkt  $185^\circ$  und erwies sich als halogenfrei. In ihrem hohen Schmelzpunkt und der nur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2043; Journ. Amer. chem. Soc. 20, 773.

geringen Löslichkeit in den gebräuchlichen organischen Solventien glich die neue Verbindung durchaus dem Tetraphenylmethan. Ich glaubte deshalb, dass Hexaphenyläthan vorlag, doch gab die Elementaranalyse folgendes Resultat:

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>C<sub>2</sub>. Ber. C 93.83, H 6.17.  
Gef. » 87.93, » 6.04.

Der niedrige Kohlenstoffgehalt war überraschend, doch zunächst erklärlich durch die Annahme, dass hier ein besonders schwer verbrennlicher Kohlenwasserstoff vorlag. Die nächste Analyse wurde deshalb von Anfang an im Sauerstoffstrom ausgeführt. Die Substanz wurde im Rohr mit Kupferoxyd gemischt und gegen das Ende der Verbrennung äusserst stark erhitzt. Hierbei ergab sich:

C 87.74, H 6.46.

Nunmehr wurde eine neue Menge Substanz dargestellt. 10 g Triphenylchlormethan und 10 g Silber gaben nach mehrstündigem Kochen 4 g desselben vermuthlichen Kohlenwasserstoffs. Dieser wurde zweimal aus Benzol und zweimal aus Chloroform umkrystallisirt; er war dann völlig halogenfrei und schneeweiss. Sein Schmelzpunkt lag bei 185—186°. Die Verbrennung wurde wiederum im Sauerstoffstrom ausgeführt, doch an Stelle des Kupferoxyds Bleichromat genommen. Gefunden wurde:

C 87.77, H 6.23.

Die nächste Analyse wurde im Bajonnetrohr ausgeführt und das Rohr mit feinem Kupferoxyd zu vier Fünfteln seiner Länge angefüllt, um die Verbrennung von Methan zu sichern, das sonst vielleicht hätte unverbrannt entweichen können. Die Verbrennung wurde sehr langsam ausgeführt und gegen das Ende derselben eine möglichst hohe Temperatur angewendet. Das Ergebniss war:

C 88.23, H 6.34.

Alsdann wurden noch mehrere neue Substanzproben theils aus Chlor-, theils aus Brom-Triphenylmethan dargestellt und durch successives Umkrystallisiren aus Benzol, Chloroform, Essigester und Schwefelkohlenstoff gereinigt. Sie alle ergaben dieselben und unter einander übereinstimmenden Resultate. Die Verbrennung wurde ferner in Porzellanröhren vorgenommen, welche der directen Hitze des Ofens ausgesetzt wurden, und schliesslich auch auf nassem Wege mit Chromsäure in concentrirter Schwefelsäure<sup>1)</sup>, jedoch mit keinem besseren Resultat. Ich kam deshalb zu dem Schluss, dass die in Rede stehende Verbindung kein einfacher Kohlenwasserstoff, sondern sauerstoffhaltig sein müsste. Der Sauerstoff konnte aus zwei Quellen stammen: 1. das molekulare Silber konnte sauerstoffhaltig gewesen

<sup>1)</sup> Fritzsche, Ann. d. Chem. 294, 79.

sein, und 2. die atmosphärische Luft konnte auf den Kohlenwasserstoff eingewirkt haben.

Da nur molekulares Silber, nicht aber das fein gepulverte Metall in diesem Fall einzuwirken schien, so wurde eine sehr reine Probe des Ersteren dargestellt. Das feuchte Silber, wie es durch Reduction des Chlorids mit Zink gewonnen wird, wurde einen Tag lang mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, dann durch Decantiren völlig ausgewaschen, mit Ammoniak mehrere Stunden behandelt, wiederum mit Wasser ausgewaschen und dann mit Alkohol, absolutem Alkohol, Aether und schliesslich mit Benzol abgespült. Diese Probe Silber gab indessen ebenfalls Resultate, welche von den obigen nicht abwichen. Um Gewissheit darüber zu erlangen, dass der Sauerstoff nicht aus dem Silber stammte, wurde Letzteres durch andere Metalle ersetzt. Quecksilber und Zink erwiesen sich als gleich gut, wenn nicht als noch besser verwendbar, denn die Ausbeuten an der Sauerstoffverbindung waren mit beiden Metallen sogar grösser, als die mit Silber erzielten. Ein anderer, grosser Vortheil besteht bei der Anwendung von Zink und Quecksilber darin, dass sich die Umsetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht. Für die Demonstration dieser Reaction ist besonders das Quecksilber gut geeignet. Wird eine Benzollösung von Triphenyl-Chlor- oder -Brom-Methan im Reagensglas wenige Minuten mit etwas metallischem Quecksilber geschüttelt und dann rasch filtrirt, so beginnt im Filtrat alsbald die Ausscheidung der unlöslichen Verbindung in Folge der Absorption von Sauerstoff aus der Luft.

Ich habe nunmehr zunächst nachgewiesen, dass es wirklich der Sauerstoff der Luft ist, welcher den Kohlenwasserstoff oxydirt. Arbeitet man in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre, so scheidet sich keine unlösliche Verbindung ab, selbst wenn die Halogenkörper Wochen und Monate lang in Benzollösung mit Silber, Zink oder Quecksilber behandelt werden.

Nach einer langen Reihe von Versuchen erkannte ich schliesslich das Zink als das beste Mittel zur Durchführung der Reaction. Gewöhnliches, granulirtes Zink, Zinkspähne, sowie Zinkstaub wirken alle auf die Halogenverbindungen ein. Bei meinen weiteren Versuchen verwendete ich sogen. gepulvertes Zink, welches von Zinkstaub durch Absieben befreit war. In dieser Form kann das Metall leicht frei von Oxyd erhalten werden, ist gut zu handhaben, bietet eine grosse Oberfläche dar und stellt dem Abfiltriren aus der Benzollösung keine Schwierigkeiten entgegen. An Stelle der Bromverbindung wurde stets Triphenylchlormethan, dessen Bereitung in der vorangehenden Mittheilung beschrieben ist, benutzt.

Eine erfolgreiche Darstellung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs erfordert die absolute Abwesenheit von Sauerstoff in den Apparaten.

Korke müssen vermieden werden und selbst Gummistopfen werden, der Einwirkung der Benzoldämpfe ausgesetzt, nach einiger Zeit porös. Ich habe mir deshalb für die Zwecke dieser Arbeit einen Apparat construirt, mit Hülfe dessen die Reaction, falls nöthig, mehrere Wochen und Monate hindurch ausgeführt werden kann. Zink, Benzol und Triphenylchlor-methan werden zunächst die gewünschte Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, dann wird die Flüssigkeit in einen Destillirkolben filtrirt und das Zink mit neuen Antheilen Benzol nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden unter vermindertem Druck bei 30° eingedampft; der hierbei zurückbleibende, feste, krystallisirte Rückstand, welcher den ungesättigten Kohlenwasserstoff enthält, kann alsbald auf seine Löslichkeit in verschiedenen Solventien geprüft und in jeder anderen Weise untersucht werden. Der Apparat ist so eingerichtet, dass alle diese Operationen in einer Atmosphäre von trockenem Kohlendioxyd ausgeführt werden können; er enthält nur Glasschliffe und soll in einer späteren Mittheilung beschrieben werden.

#### I. Die quantitative Abspaltung des Chlors aus dem Triphenyl-chlor-methan mittels Zink

erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Chlorzink scheidet sich als dunkelgelber, dicker Syrup ab, indem wahrscheinlich eine Verbindung desselben mit Benzol entsteht, welche den Aluminiumchlorid-Doppelverbindungen ähnlich ist. Dies ist von grossem Vortheil, da hierdurch stets frische, blanke Metalloberflächen für die weitere Einwirkung zur Verfügung stehen. Aus diesem Grunde vollzieht sich, wenn man das Benzol durch Tetrachlorkohlenstoff ersetzt, die Reaction nur äusserst langsam und kommt schliesslich fast ganz zum Stillstand. Bei Anwendung von 20 g Triphenylchlor-methan, 100 g Benzol und 25 g Zink vollendet sich die Umsetzung in 5—6 Tagen. Nach Abtrennung der Benzollösung und Waschen des Zinks mit Benzol wurde das Chlorzink in Wasser gelöst und das Chlor in gewohnter Weise bestimmt.

	Triphenyl- chlor-methan g	Dauer der Einwirkung Tage	Chlor als Chlorzink gef.	Chlor ber.
I	5	12	12.61	12.75
II	20	5	12.25	12.75
III	20	20	12.41	12.75

#### II. Der ungesättigte Kohlenwasserstoff.

Die klar filtrirte Lösung, welche den ungesättigten Kohlenwasserstoff enthält, wird unter vermindertem Druck bei einer Temperatur

von 30—35° concentrirt, während ein langsamer Strom von Kohlendioxyd eingeleitet wird, um dem Stossen zu begegnen. Sobald alles Benzol abdestillirt ist, lässt man einen starken Gasstrom durch den gelben dicken Syrup gehen und erhöht gleichzeitig die Temperatur auf ungefähr 40°. Beim Abkühlen erstarrt der Rückstand zu einem krystallinischen Kuchen, welcher selbst bei 60° noch nicht schmilzt. Auch nach mehrwöchigem Stehen löst sich die Masse leicht in Benzol wieder auf, unter Hinterlassung geringer Mengen der Sauerstoffverbindung, deren Bildung auf unvermeidliche Undichtigkeiten der Hähne zurückzuführen ist. Der Kohlenwasserstoff ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, weniger in Tetrachlorkohlenstoff. Bleibt eine concentrirte Lösung desselben 3 oder 4 Wochen stehen, so scheiden sich einige grosse, durchsichtige Krystalle ab. Als der Versuch gemacht wurde, dieselben zu isoliren und mit Petroläther zu waschen, war schon vor Beendigung der Operation die zur Bildung des unlöslichen Derivates genügende Menge Sauerstoff absorbirt worden, doch hoffe ich noch, im Stande zu sein, den Kohlenwasserstoff selbst in reinem Zustande isoliren zu können.

Der Körper zeigt in höchstem Maasse die Eigenschaften einer ungesättigten Verbindung. Seine Lösung in Benzol oder Schwefelkohlenstoff absorbirt Sauerstoff mit grösster Begierde unter Bildung des unlöslichen Sauerstoffderivates. Auch Chlor, Brom und Jod nimmt der Kohlenwasserstoff mit Leichtigkeit auf, während er sich mit Kohlenmonoxyd <sup>1)</sup> nicht vereinigt.

### III. Triphenylmethyl-Peroxyd, $(C_6H_5)_3C.O.O.C(C_6H_5)_3$ .

Die krystallinische Verbindung, welche bei der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf den ungesättigten Kohlenwasserstoff entsteht, ist das Peroxyd des Triphenylmethyls. Man stellt dasselbe am besten dar durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff in eine Benzollösung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs. 20 g der Halogenverbindung liefern ungefähr 12 g des Peroxydes. Mit den von der Formel  $(C_6H_5)_3C.O.O.C(C_6H_5)_3$  geforderten Werthen stimmen auch die oben angeführten Analysenzahlen völlig überein.



Ber. C 88.03,

H 5.79.

Gef. » 87.93, 87.74, 87.77, 88.22, 87.60, » 6.04, 6.46, 6.23, 6.34, 6.09.

Die Verbindung ist durch sehr geringe Löslichkeit charakterisirt. Nur schwierig und nicht ganz ohne Zersetzung wird sie von heissem Benzol und Toluol gelöst; sie ist unlöslich in Aether, Alkohol, Wasser, lässt sich aber aus Chloroform oder, besser, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiren. 1 g des Peroxydes erfordert ungefähr 150 ccm

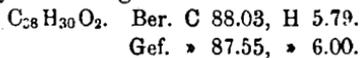
<sup>1)</sup> Vergl. Nef, Ann. d. Chem. 270. 267.

beissen Schwefelkohlenstoffs zur Lösung. Durch Anwendung dieses Lösungsmittels habe ich sehr schöne, regelmässige, sechsseitige Krystalle von hohem Brechungsindex erhalten, welche bei 185—186° schmolzen.

Das Peroxyd ist völlig luftbeständig, zersetzt sich aber allmählich beim Erhitzen seiner Lösungen. Aus diesem Grunde sind niedrig siedende Solventien für das Umkrystallisiren vorzuziehen.

#### Darstellung mittels Natriumperoxyd.

Als Triphenylchlormethan mit käuflichem Baryumperoxyd mehrere Tage in Benzol erhitzt wurde, bildeten sich nur kleine Mengen des Triphenylmethylperoxyds, und als die Umsetzung mit einer Probe der gereinigten Substanz wiederholt wurde, trat die Reaction überhaupt nicht ein. Ich nahm deshalb meine Zuflucht zum Natriumperoxyd, mit welchem es mir stets gelang, das Peroxyd zu erhalten. Ich stellte eine 10-procentige Lösung von Natriumsuperoxyd in Eiswasser her, löste 3—4 g Triphenylchlormethan in der eben hinreichenden Menge Benzol, vermischte die beiden Lösungen mit einander und leitete so lange einen Strom Kohlendioxyd-freier Luft ein, bis alles Benzol verdampft war. Der Luftstrom erhält die beiden Flüssigkeiten in constanter Bewegung und sorgt dafür, dass immer neue Quantitäten zur Umsetzung gelangen. Die Lösung wird schliesslich filtrirt und der Niederschlag von unverändertem Chlorproduct sowie dem entstandenen Carbinol mittels Aether befreit. Das ungelöst Gebliebene wird mit einer grossen Menge Schwefelkohlenstoff aufgeköcht, worauf die filtrirte Flüssigkeit beim Einengen auf ein kleines Volumen die charakteristischen Krystalle des Peroxydes abscheidet. Das Verfahren wurde mehrere Male — theils mit, theils ohne Zusatz von Benzol — wiederholt; die Ausbeute betrug stets 5—10 pCt. der berechneten Menge Peroxyd. Der grösste Theil des Chlorids wird bei dieser Reaction in das Carbinol verwandelt, wie es regelmässig geschieht, wenn das Chlorid — besonders in Gegenwart von Alkalien — mit Wasser in Berührung kommt. Das auf diesem Wege gewonnene Peroxyd war identisch mit dem oben beschriebenen, was auch die Analyse bestätigte.



Dass die Bildung des Peroxydes wirklich der Gegenwart von Natriumsuperoxyd und nicht etwa einer Oxydation des Chlorides, bezw. Carbinols durch den Luftsauerstoff zu verdanken ist, zeigt der folgende Versuch. In 10 ccm Benzol gelöst, wurden 3 g des Chlorides zu 100 ccm einer 10-procentigen Natronlange hinzugefügt; dann wurde, genau wie bei der Anwendung von Natriumsuperoxyd, Luft durch den Kolben geleitet. Beim Aufarbeiten des Productes fand sich in demselben keine Spur Triphenylmethylperoxyd.

## Molekulargewicht des Superoxyds.

Die Versuche einer genauen Bestimmung des Molekulargewichtes waren nicht so erfolgreich, wie ich es gewünscht hätte. Das Peroxyd ist in den gebräuchlichen organischen Solventien nur sehr wenig löslich; deshalb konnte nur eine geringe Erhöhung des Siedepunktes (etwa um  $0.003-0.150^{\circ}$ ) erwartet werden. Es gelang mir auch nicht, ein für die Gefrierpunktmethode geeignetes, flüssiges oder niedrig schmelzendes Lösungsmittel zu finden. Bei Anwendung der Siedepunktmethode musste ein so niedrig als möglich siedendes Solvens genommen werden, da das Peroxyd bei höheren Temperaturen Zersetzung erleidet. Zuerst wurde Schwefelkohlenstoff versucht. Da die Löslichkeit des Peroxyds in diesem Mittel nur ungefähr 1 g in 150 ccm beträgt, so durfte als Maximum der Temperaturerhöhung nur etwa  $0.040^{\circ}$  erwartet werden. Ich habe mir deshalb einen Apparat construirt, welcher dem von Jones <sup>1)</sup> beschriebenen ähnlich ist. Mit Hülfe desselben konnten für eine einzige Bestimmung 100 — 200 g Lösungsmittel verwendet werden. Hierdurch liess sich der Einfluss des absoluten Fehlers, der von den Wägungen, dem Verdampfen des Lösungsmittels u. s. w. herrührt, erheblich reduciren. Der Apparat erwies sich als sehr zuverlässig, denn die Lösungsmittel konnten in ihm 1 Stunde im Sieden erhalten werden, ohne dass die Temperaturschwankungen  $0.002^{\circ}$  überstiegen. Bei der Probe mit Triphenylmethan ergab der Apparat, als 1.2862 g Substanz und 113 g Lösungsmittel angewendet wurden, das Molekulargewicht 252 (berechnet 244). Die Temperaturerhöhung betrug  $0.107^{\circ}$ .

## Triphenylmethylperoxyd.

I. Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff;  $K = 2370$ .

Schwefelkohlenstoff: 121.7 g. — Peroxyd: 0.7300 g. — Erhöhung des Siedepunktes:  $0.035^{\circ}$ .

Mol.-Gewicht Ber. 518. Gef. 406.

Die Temperatur blieb ungefähr 15—20 Minuten constant; darauf begann sie langsam zu steigen, und zwar um ungefähr  $0.001^{\circ}$  in je 10 Minuten. Der Versuch wurde unterbrochen, als  $0.045^{\circ}$  erreicht waren. Die Lösung war alsdann gelblich gefärbt, was auf eine geringe Zersetzung des Peroxydes hindeutet.

II. Lösungsmittel: Benzol;  $K = 2770$ .

Benzol: 66 g. — Peroxyd: 0.853 g. — Erhöhung des Siedepunktes:  $0.09^{\circ}$ .

Mol.-Gewicht Ber. 518. Gef. 448.

Die Temperatur blieb ungefähr 10 Minuten constant; hierauf stieg sie langsam an, bis nach 1 Stunde  $0.185^{\circ}$  erreicht war. Die Flüssigkeit war dann deutlich gelb gefärbt.

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 19, 581.

Aethylenbromid wurde ebenfalls versucht, doch siedet dasselbe schon höher und die Zersetzung tritt schneller ein. Die Resultate stimmten im Wesentlichen mit denen überein, die bei Anwendung von Benzol gewonnen wurden.

Der einzige Schluss, welcher mit Sicherheit aus diesen Resultaten zu ziehen ist, wäre der, dass hier eine Substanz mit einem Molekulargewicht von mindestens 400 vorliegt. Die Formel des Peroxyds erfordert 518.

#### Umwandlung des Peroxyds in Triphenylcarbinol.

Das Peroxyd löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Bildung einer gelben Lösung, die bald dunkel, schliesslich fast schwarz wird. Die Schwefelsäure bewirkt jedoch keine Explosion der Substanz, wie es bei den meisten organischen Peroxyden der Fall ist. Verdünnt man mit Wasser, so fällt Triphenylcarbinol als dunkler, flockiger Niederschlag aus.

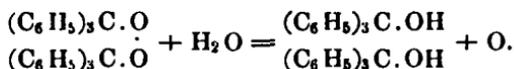
2.85 g des reinen Peroxyds wurden in 25 ccm Schwefelsäure gelöst. Am anderen Tage wurde die Lösung auf Eis gegossen, der Niederschlag abfiltrirt und in Aether aufgenommen. Die dunkle Aetherlösung wurde wiederholt mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, bis ihre Farbe nur noch hell gelblich war. Hierauf wurde die Aetherlösung getrocknet, auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Petroläther vermischt. Es schieden sich bei 159—160° schmelzende, schon fast reine Krystalle von Triphenylcarbinol ab; ihre Menge betrug 1.948 g, d. h. 70 pCt. des angewandten Peroxyds. Die Mutterlauge gab beim Concentriren noch 0.215 g, und weitere 0.050 g liessen sich aus dem dritten Krystallanschluss isoliren, sodass die Gesamtausbeute fast 80 pCt. erreichte. Die fehlenden 20 pCt. waren vermuthlich von dem frei gewordenen Sauerstoff oxydirt oder vielleicht sulfonirt worden, da das Natriumhydroxyd, wie erwähnt, der Aetherlösung färbende Bestandtheile entzog.

0.2910 g Sbst.: 0.9330 g CO<sub>2</sub>, 0.1654 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C.OH. Ber. C 87.69, H 6.15.

Gef. » 87.44, » 6.31.

Die Analyse weist also das Vorliegen von Triphenylcarbinol nach; dem zu Folge darf die Reaction durch folgende Gleichung dargestellt werden:



Hexanitrotriphenylmethylperoxyd,  
 $(C_6H_4.NO_2)_3C.O.O.C(C_6H_4.NO_2)_3$ .

Brodie<sup>1)</sup>, Vanino<sup>2)</sup> und Nef<sup>3)</sup> haben nachgewiesen, dass Superoxyde von Säureradicalen mittels rauchender Salpetersäure nitritrt werden können. Auch das hier beschriebene Superoxyd zeigt diese Reaction, und zwar giebt es leicht ein Hexanitroderivat. Die Ausbeute betrug 1.375 g Nitroverbindung aus 1 g Peroxyd, während die Theorie 1.555 g erfordert. Die Nitroverbindung ist nahezu unlöslich in den gebräuchlichen organischen Solventien; 1 g derselben war in 500 ccm siedendem Eisessig noch nicht völlig löslich. Am besten reinigt man die Substanz, indem man sie in Nitrobenzol bei 120–130° aufnimmt und mittels Petroläther wieder abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 210°.

$C_{36}H_{24}O_{14}N_6$ . Ber. C 57.87, H 3.05, N 10.65.

Gef. » 57.55, » 3.31, » 11.03, 10.94.

IV. Triphenyl-jod-methan,  $(C_6H_5)_3C.J$ .

Der ungesättigte Kohlenwasserstoff, welcher bei der Herausnahme des Halogens aus dem Triphenylchlormethan entsteht, verbindet sich nicht nur mit Sauerstoff, sondern auch mit Chlor, Brom und Jod. Die Reaction mit Chlor und Brom besteht indessen nicht nur in einer Addition; der Kohlenwasserstoff ist so reactionsfähig, dass selbst bei  $-10^{\circ}$  gleichzeitig Addition und Substitution stattfindet. Wird der völlig von Benzol befreite Kohlenwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, so entwickeln sich bei Zugabe der Halogene stets kleine Mengen von Chlor- und Bromwasserstoff. Triphenyl-Chlor- und -Brom-Methan finden sich unter den Reactionsproducten, doch ist es nicht leicht, sie von den nebenher entstandenen Substitutionsproducten zu trennen. Die Reaction wird noch weiter verfolgt werden.

Jod wird von dem Kohlenwasserstoff ebenso leicht absorbirt wie die beiden anderen Halogene. Wird die Schwefelkohlenstofflösung des Triphenylmethyls mit einer Lösung von Jod im gleichen Solvens bei 0° behandelt, so wird Letztere sofort entfärbt. Die Endreaction ist völlig scharf. In einem Fall wurden, als mit dem Product aus 20 g Triphenylchlormethan gearbeitet wurde, 6 g Jod absorbirt, die 12 g Triphenylmethyl äquivalent sind; ein anderes Mal, als 25 g der Chlorverbindung angewendet wurden, betrug der Jodverbrauch 8 g. Die Isolirung der sehr unbeständigen Jodverbindung erfordert beträchtliche Vorsicht. Am besten ist es, in einer Atmosphäre von trockenem Kohlendioxyd zu arbeiten, doch vermag ich noch nicht zu sagen, ob

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem., Suppl. III, 209.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2004; 33, 1045.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 298, 287.

der Sauerstoff oder die Feuchtigkeit der Luft die neue Substanz am meisten angreifen; wahrscheinlich ist es die Letztere. Die Lösung der Jodverbindung wurde filtrirt, um eine geringe Menge Peroxyd und eines Perjodides<sup>1)</sup> zu entfernen, das klare Filtrat mit Petroläther vermischt und in Eis gekühlt. Nachdem sich einige Krystalle abgeschieden hatten, wurde die Flüssigkeit in ein anderes Gefäss übergefüllt und von Neuem abgekühlt, wobei eine grossere Menge Substanz auskrystallisirte. Dieser letzte Anschuss wurde durch Losen in Schwefelkohlenstoff und Fällen mit Petroläther umkrystallisirt. Die Krystalle wurden mehrmals mit Petroläther gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Das Jod wurde bestimmt durch Behandeln einer abgewogenen und in Alkohol gelösten Substanzprobe mit Ammoniak und Zinkstaub. Die heisse, alkoholische Flüssigkeit wurde filtrirt und der Rückstand gut mit heissem Alkohol sowie mit Wasser ausgewaschen. Die alkoholischen Waschflüssigkeiten wurden besonders aufgefangen, verdampft und der Rückstand mit Wasser erschöpft. Das ungelöst Gebliebene wurde mit Aether gereinigt und als Triphenylcarbinol erkannt. Wahrscheinlich in Folge der Anwesenheit von Triphenylmethan schmolz das Product zunächst bei 153°, aber nach zweimaligem Umlosen aus Alkohol hob sich der Schmelzpunkt auf 157—159°. Die Ausbeute betrug 0.383 g, während die berechnete Menge aus 0.602 g Triphenyljodmethan 0.422 g ist. Die Waschwässer wurden vereinigt und in ihnen das Jod in der üblichen Weise bestimmt.

0.0020 g Sbst.: 0.3704 g AgJ.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C. J. Ber. J 31.29. Gef. J 33.23.

Das Jodid färbt sich sehr leicht dunkel und verliert Jod. Es ist sehr instabil und schmilzt annähernd bei 135° unter Zersetzung. Wasser, besonders in Gegenwart von Alkalien, wandelt es in Triphenylcarbinol um, eine Reaction, welche dem Verhalten der analogen Chlor- und Brom-Derivate entspricht. Alkohol jedoch verhält sich in diesem Fall abweichend. Kocht man das Jodid mit demselben, so werden grosse Quantitäten Jod in Freiheit gesetzt, während durch Reduction Triphenylmethan entsteht. [Beim Triphenyl-Chlor- und Brom-Methan bildet sich unter diesen Verhältnissen der Triphenylcarbinol-äthyläther. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.<sup>2)</sup>] Das Triphenylmethan liess sich von kleinen Mengen nicht reducirten Esters durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol trennen; es wurde identificirt durch die charakteristische Form seiner Krystalle, welche Krystall-Benzol enthielten und bei 77° schmolzen; beim Liegen an der Luft verloren die Krystalle das Benzol und schmolzen nunmehr bei 92°.

<sup>1)</sup> Vergl. das Perjodid des Triphenylbrommethans, Journ. Am. chem. Soc. 20, 790.

<sup>2)</sup> Hemilian, diese Berichte 7, 1208.

V. Triphenylmethyl,  $(C_6H_5)_3C$ .

Die oben mitgetheilten experimentellen Ergebnisse zwingen mich zu der Annahme, dass in dem »ungesättigten Kohlenwasserstoff« das Radical Triphenylmethyl,  $(C_6H_5)_3C$ , vorliegt. Nur unter dieser Annahme sind die beschriebenen Resultate verständlich und ungezwungen zu erklären. Die Wirkung des Zinks auf das Triphenylchlormethan besteht demgemäss, wie es mir scheint, lediglich in der Entziehung des Halogens, wobei das freie Radical hinterbleibt:



Das so entstandene Radical ist anscheinend stabil, denn es kann sowohl in Lösung als auch in trockenem, krystallisirtem Zustand wochenlang aufbewahrt werden. Es verbindet sich nicht mit einem zweiten seiner Art (d. h. polymerisirt sich nicht) und stellt so eine auffällige Ausnahme von allen ähnlichen Radicalen dar. Man könnte vielleicht einwenden, dass es sich zu Hexaphenyläthan,  $(C_6H_5)_6C_2$ , polymerisirt, und dass dieser Kohlenwasserstoff so instabil wäre, dass schon der Sauerstoff der Luft im Stande ist, ihn auseinander zu brechen. Eine derartige Annahme erscheint mir jedoch weniger haltbar zu sein, als diejenige der Existenz eines freien Radicals. Hexaphenyläthan müsste, gemäss Allem, was wir zur Zeit vom Wesen der Valenz wissen, eine gesättigte Verbindung sein; doch der in Rede stehende Kohlenwasserstoff ist sicherlich ein ungesättigter. Wir kennen bis jetzt keine bessere Probe darauf, ob ein Kohlenwasserstoff gesättigt ist oder nicht, als seine Aufnahmefähigkeit für Halogene. Vielleicht würden Chlor und Brom, wenn Hexaphenyläthan vorläge, diesen Kohlenwasserstoff angreifen und zersetzen, aber sicherlich würde eine verdünnte Jodlösung bei 0° dies kaum zu thun vermögen. Ich glaube überdies, dass Hexaphenyläthan, sobald es erst einmal dargestellt wäre, sich als ein ganz beständiger Körper erweisen würde. Man darf dies mit Recht aus verschiedenen analogen Reactionen schliessen, bei welchen ein viertes schweres Radical mit Erfolg in das Methan eingeführt wurde, wie es z. B. der Fall ist beim Triphenyl-thiophyl-methan,  $(C_6H_5)_3C.C_4H_5S^1)$ , Tetraphenylmethan,  $(C_6H_5)_4C^2)$ , der Triphenylessigsäure,  $(C_6H_5)_3C.COOH^3)$  u. s. w. Es wäre dies eine Erscheinung, wie sie in V. Meyer's Esterificirungsgesetz der diorthosubstituirten, aromatischen Säuren zum Ausdruck kommt. Es ist zwar sehr schwierig, ein Alkyl in die Carboxylgruppe derartiger Säuren mit Hülfe der gewöhnlichen Esterificirungsmethoden

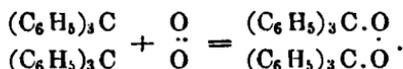
<sup>1)</sup> Weisse, diese Berichte 28, 1538.

<sup>2)</sup> Gomberg, diese Berichte 30, 2043.

<sup>3)</sup> E. und O. Fischer, Ann. d. Chem. 194, 260; Heyl und V. Meyer, diese Berichte 28, 2782.

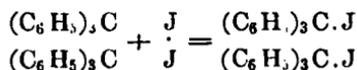
einzuführen, ist dies aber einmal gelungen, so ist es auch ebenso schwer, das Alkyl wieder zu entfernen.

Nimmt man einmal die Existenz des freien Triphenylmethyls an, so werden alle Reactionen des ungesättigten Körpers sofort verständlich. Sauerstoff lagert sich bei der Bildung des Peroxydes als ganzes Molekül an:



Diese Anlagerung eines Moleküls Sauerstoff steht ganz in Uebereinstimmung mit den neueren Untersuchungen von M. Traube, van't Hoff, Engler, Manchot, Bach, Baeyer und Villiger, sowie Nef; sie ist ferner eine vortreffliche Illustration zu Engler's Theorie<sup>1)</sup>, dass die »Autoxydation« in erster Linie in der Bildung von Superoxyden besteht.

Die Einwirkung der Halogene auf den ungesättigten Körper ist ebenfalls primär eine Additionsreaction; so giebt z. B. das Jod Triphenyljodmethan:



Dass der ungesättigte Kohlenwasserstoff nicht das Resultat irgend einer complicirten Reaction zwischen Triphenylchlormethan, Benzol und im Verlauf des Versuchs entstandene Chlorzink ist, liess sich wie folgt zeigen: 5 g der Halogenverbindung, gelöst in 100 ccm Schwefelkohlenstoff, wurden mit 100 g metallischem Quecksilber zwei Tage behandelt. Als die klar filtrirte Lösung der Luft ausgesetzt wurde, lieferte sie 3.8 g Triphenylmethylperoxyd. 5 g Triphenylchlormethan, der 4-tägigen Einwirkung von Zink und Benzol ausgesetzt, gaben 3.1 g Peroxyd.

Die Existenz des Triphenylmethyls erfordert naturgemäss — wenigstens in diesem besonderen Fall — die Annahme von dreiwertigem Kohlenstoff. Der Begriff des dreiwertigen Kohlenstoffs ist hier jedoch ein ganz anderer, wie die von Einigen im Benzol oder selbst im Aethylen angenommene Dreiwertigkeit des Kohlenstoffs: in den beiden letztgenannten Substanzen sind es immer zwei benachbarte Kohlenstoffatome, die als dreiwertig, auftreten. Der ungesättigte Charakter derartiger Verbindungen ist bisher auch immer durch die Gegenwart einer Doppelbindung erklärt worden. Im Triphenylmethyl ist aber nur ein Kohlenstoffatom vorhanden, das ungesättigt ist. Die Existenz eines derartigen Körpers zeigt, dass, wenn drei Valenzen eines Kohlenstoffatoms durch drei Phenylgruppen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1669; 33, 1090, 1097.

gesättigt sind, es schwierig, vielleicht unmöglich wird, noch als vierte solch' eine complicirte Gruppe einzuführen, wie es der Rest  $(C_6H_5)_3C$  ist. Nur Atome oder einfach gebaute Gruppen, wie Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Hydroxyl u. s. w., vermögen sich mit einem derartigen Kohlenstoffatom zu vereinigen. Ob dies dem negativen Charakter der drei Phenylgruppen oder der Thatsache zuzuschreiben ist, dass diese Gruppen zu viel des Raumes um ein Kohlenstoffatom beanspruchen und so die Einführung einer weiteren complicirten Gruppe unmöglich machen, ist eine Frage ganz anderer Art und bedarf hier keiner Discussion. Es giebt indessen sehr viele andere Reactionen, welche zeigen, dass der Zahl complicirt gebauter Gruppen, welche mit einem und demselben Kohlenstoffatom auf gewöhnlichem Wege verbunden werden können, eine Grenze gesetzt ist. Einige dieser Reactionen will ich hier anführen: Hemilian<sup>1)</sup>, Friedel und Crafts<sup>2)</sup>, E. und O. Fischer<sup>3)</sup>, Magati<sup>4)</sup>, Schwartz<sup>5)</sup>, V. Meyer<sup>6)</sup>, Weisse<sup>7)</sup>, Waga<sup>8)</sup>, sowie Meissel<sup>9)</sup>, haben versucht, Tetraphenylmethan darzustellen, aber in allen Fällen resultirte nur Triphenylmethan. Selbst die Darstellung der relativ einfacheren Verbindungen  $(C_6H_5)_3C \cdot C_2H_5$ <sup>10)</sup> und  $(C_6H_5)_3C \cdot CH_3$ <sup>11)</sup> gelang nicht mit Hülfe von Reactionen, nach welchen die Bildung derselben a priori erwartet werden durfte. Die Abneigung des Kohlenstoffs, mehr als drei complicirte Gruppen aufzunehmen, wird auch sehr deutlich durch die ausgedehnten Untersuchungen von Anschütz<sup>12)</sup> über das Tetraphenyläthan illustriert. Eine grosse Zahl von Methoden, welche das unsymmetrische Derivat  $(C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  hätten liefern sollen, ergab stets das symmetrische  $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5)_2$ . Des Weiteren ist auch das abnorme Verhalten des Tetraphenyläthylens, welches Biltz<sup>13)</sup> beobachtet hat, in demselben Sinne beweisend. Tetraphenyläthylen addirt kein Brom, sondern wird von demselben substituirt, obwohl in dem Körper  $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$  eine doppelte Bindung vorhanden ist. Diese und andere Thatsachen zeigen sehr deutlich, dass, wenn drei Valenzen des Kohlenstoffs durch so complicirt gebaute oder grosse Gruppen wie Phenyl abgesättigt sind, die vierte Valenz für gewöhnlich nur durch Atome oder Reste von einfachem Bau abgesättigt werden kann. } Wird nun aus

1) Diese Berichte 7, 1209.

2) Ann. chim. phys. 1884, 1, 497

3) Ann. d. Chem. 194, 254.

4) Diese Berichte 12, 1168.

5) Diese Berichte 14, 1523.

6) Diese Berichte 28, 2792.

7) Diese Berichte 28, 1538; 29, 1402.

8) Ann. d. Chem. 282, 330.

9) Diese Berichte 32, 2422.

10) E. und O. Fischer, Ann. d. Chem. 194, 259.

11) Biltz, Ann. d. Chem. 296, 253.

12) Ann. d. Chem. 235, 203.

13) Ann. d. Chem. 296, 231.

dem Triphenylchlormethan das Halogen durch Zink in Benzol oder durch Quecksilber in Schwefelkohlenstoff herausgenommen, so sieht sich die vierte Valenz des Methankohlenstoffs gezwungen, entweder die complicirte Gruppe  $(C_6H_5)_3C$  aufzunehmen oder ungesättigt zu bleiben, wodurch das Kohlenstoffatom dreierwerthig erscheint. In diesem Fall tritt anscheinend das Letztere ein.

Zum Schluss möge erwähnt sein, dass die Einwirkung von Metallen auf Triphenylhalogenmethane schon vor mir studirt worden ist. Elbs<sup>1)</sup> liess auf Triphenylbrommethan Natrium, Magnesium und Kupfer einwirken. Anschütz<sup>2)</sup> behandelte ein Gemisch von Triphenylbrommethan und Benzylchlorid mit Natrium. Nef<sup>3)</sup> behandelte Triphenylbrommethan in absolut-ätherischer Lösung mit Natrium, granulirtem Zink und Quecksilber bei 65—150°. Die Reaction verlief unter Abspaltung von Bromwasserstoff, wobei rothe harzige Producte und Triphenylmethan entstanden. Die Einwirkung von Metallen auf Diphenyl- und Monophenyl-Brom-Methan ist ebenfalls studirt worden. Während Diphenyl-dichlormethan hierbei das gesammte Halogen verliert und Tetraphenyläthylen liefert, spalten Verbindungen der Typen  $\begin{matrix} R \\ >C < \\ R \end{matrix} \begin{matrix} H \\ < \\ Cl \end{matrix}$  und  $\begin{matrix} R \\ >C < \\ H \end{matrix} \begin{matrix} H \\ < \\ Cl \end{matrix}$  Halogenwasserstoff ab. So giebt z. B. Benzylchlorid, wenn es mit Zink<sup>4)</sup> oder dem Zink-Kupfer-Paar<sup>5)</sup> behandelt wird, Polymere und Reductionsproducte des Phenylmethylens. Neuerdings hat Nef<sup>6)</sup> Aluminiumchlorid auf Benzylbromid reagiren lassen, in der Hoffnung, Bromwasserstoff abspalten und so das freie Radical Phenylmethylen,  $C_6H_5.CH\cdot$ , darstellen zu können. Es gelang ihm auch, die Entstehung des Letzteren als Zwischenproduct wahrscheinlich zu machen, doch erwies sich die Isolirung als unmöglich, weil es einer raschen Polymerisation anheimfiel.

Die Untersuchung wird fortgeführt, und ich bitte, mir dieses Arbeitsgebiet für die nächste Zeit überlassen zu wollen.

Chem. Laborat. der Universität von Michigan. August 1900.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 700.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 235, 226.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 309, 169.

<sup>4)</sup> Zincke, Ann. d. Chem. 159, 368.

<sup>5)</sup> Gladstone und Tribe, Journ. chem. Soc. 45, 151; 47, 448.

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 298, 248.