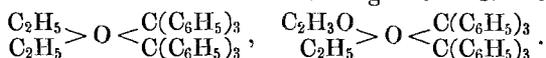


297. M. Gomberg: Ueber das Triphenylmethyl.

[IV. Mittheilung.]¹⁾

(Eing. g. am 5. Mai 1902; mitg. in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

In den über diesen Gegenstand früher von mir veröffentlichten Mittheilungen wurde berichtet, dass durch die Einwirkung von verschiedenen Metallen auf Triphenylchlormethan ein stark ungesättigter Kohlenwasserstoff erhalten wird. Es wurde gefunden, dass dieser Kohlenwasserstoff sich nicht nur mit dem atmosphärischen Sauerstoff, sondern auch mit verschiedenen Sauerstoffverbindungen, wie Aethyläther, Essigester etc., vereinigt. Die einfache Sauerstoffverbindung des Kohlenwasserstoffs, die durch Anlagerung von molekularem Sauerstoff an den Letzteren gebildet wird, wurde als Triphenylmethylperoxyd erkannt. Das Peroxyd ist ein schön krystallisirender, in den üblichen organischen Solventien nur sehr wenig löslicher Körper und verhält sich in jeder Hinsicht wie eine gesättigte Verbindung. Die Aether- und Ester-Verbindungen sind, im Gegentheil, als ungesättigt zu betrachten, indem sie, wie der Kohlenwasserstoff selbst, die Fähigkeit, mit Sauerstoff und Jod Additionsproducte zu liefern, in hohem Maasse besitzen. Diese Verbindungen bestehen, wie sich bei den Analysen herausgestellt hat, aus einem Mol. Aether oder Ester und zwei Mol. Kohlenwasserstoff. Als vorläufige Hypothese nahm ich an, dass hier vielleicht Derivate des vierwerthigen Sauerstoffes vorlagen:



Versuche in dieser Richtung haben denn auch ergeben, dass dies eine ganz allgemeine Reaction ist: Versuche mit Methylpropyl-, Aethylpropyl-, Methylbenzyl-Aether, mit Essigester und anderen Estern ergaben analoge Verbindungen. Als ich zuerst diese Hypothese aufstellte, waren die Experimentalthatsachen in Bezug auf die Existenz des vierwerthigen Sauerstoffes sehr mangelhaft. Eine solche Theorie begünstigen unter anderem die physiko-chemischen Studien Brühl's²⁾, die Untersuchungen von Collie und Tickle³⁾ über die Oxoniumsalze des Dimethylpyrons und Kehrman's⁴⁾ Azoxoniumbasen. Seitdem sind mehrere, sehr wichtige Abhandlungen über den vierwerthigen Sauerstoff erschienen. Die eingehenden Untersuchungen von Baeyer und Villiger⁵⁾, die von Werner⁶⁾, Walden⁷⁾, Bülow und

¹⁾ Erste Mittheilung diese Berichte 33, 3150 [1900]; zweite Mittheilung Am. Chem. Journ. 25, 317; dritte Mittheilung diese Berichte 34, 2726 [1901].

²⁾ Diese Berichte 28, 2847, 2866 [1895].

³⁾ Journ. Chem. Soc. 75, 710 [1899].

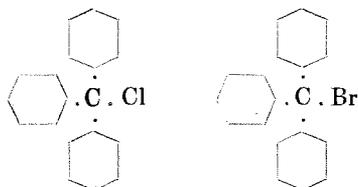
⁴⁾ Diese Berichte 32, 2610 [1899]; 34, 1623 [1901].

⁵⁾ Diese Berichte 34, 2679, 3612 [1901]; 35, 1201 [1902].

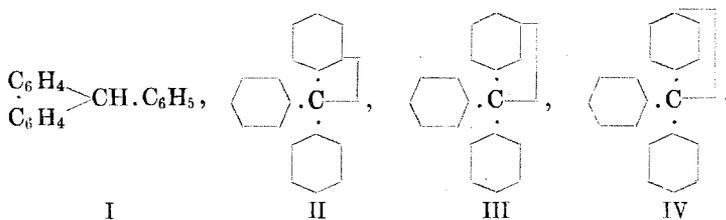
⁶⁾ Diese Berichte 34, 3300 [1901]. ⁷⁾ Diese Berichte 34, 3916 [1901].

Sicherer ¹⁾, sowie von Kehrman²⁾ rechtfertigen es, die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs als begründet anzunehmen. Diese Thatsache könnten wir jetzt zur Bestätigung der von mir vorgeschlagenen Constitutionsformeln der Aether- und Ester-Verbindungen des Triphenylmethyls verwerthen und damit auch indirect in Bezug auf die Constitution des Triphenylmethyls selbst. Trotzdem bin ich noch immer der Ansicht, dass es zweckmässiger ist, die Constitution des ungesättigten Kohlenwasserstoffs unabhängig von irgend einer anderen Theorie festzustellen. Und nachdem die Existenz des Triphenylmethyls ganz sicher begründet worden ist, wird es möglich sein, diesen Körper als Reagens für die Prüfung der Vierwerthigkeit des Sauerstoffs, sowie auch für diejenige einer Valenzvermehrung in anderen Elementen zu gebrauchen.

Dass dem Triphenyl-Chlormethan und -Brommethan wirklich die Constitution



zukommt, ist wiederum kürzlich von Kehrman³⁾ bestätigt worden. Wenn also Metalle in diesen Körpern die Abspaltung von Halogenwasserstoff verursachen, dann sollte dem resultirenden Kohlenwasserstoff eine der folgenden Constitutionsformeln entsprechen:



Ein Körper von der Zusammensetzung I wurde schon von Hemilian⁴⁾, sowie von E. und O. Fischer⁵⁾ durch Erhitzen von Triphenylchlormethan auf eine Temperatur von 250° erhalten. Es ist ein beständiger Körper und ganz verschieden von dem Triphenylmethyl. Die Formeln II, III und IV⁶⁾ liefern gar keine passende Erklärung, warum der Körper überhaupt unbeständig ist. Aus diesen

¹⁾ Diese Berichte.

²⁾ Diese Berichte 34, 1623 [1901].

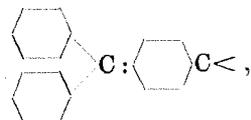
³⁾ Diese Berichte 34, 3815 [1901].

⁴⁾ Diese Berichte 11, 837 [1878].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 194, 257 [1878].

⁶⁾ Norris, Am. Chem. Journ. 25, 122 [1901].

Gründen bin ich schon vor mehr als einem Jahre ¹⁾ zu dem Schlusse gekommen: »sollte es in der Zukunft bewiesen werden, dass die Metalle eine Abspaltung nicht von Halogen, sondern thatsächlich von Halogenwasserstoff verursachen, dann würde sich das Verhalten dieses Kohlenwasserstoffes am besten durch die modificirte Formel von Nef,



erklären«. Ich habe aber auf's Ausführlichste bewiesen, dass absolut kein Grund vorliegt, eine Abspaltung von Halogenwasserstoff anzunehmen. Jedoch hat Kehrman ²⁾ sich kürzlich für die den zweiwerthigen Kohlenstoff enthaltende Formel ausgesprochen. Da aber gar keine neuen Experimentalergebnisse zu Gunsten dieser Auffassung von ihm beigebracht werden, so bleibt die Sache gerade wie vorher. Es scheint mir, dass Kehrman's schöne Resultate in Bezug auf die Doppelsalze des Triphenylchlormethans kaum eine Basis geben, um über die Constitution des Triphenylmethyls entscheiden zu können. In einer anderen Abhandlung wird gezeigt werden, dass man ähnliche Verbindungen auch aus Triphenylmethanderivaten, in denen die Parastellung besetzt ist, erhalten kann.

Einer der Hauptgründe, die mich annehmen liessen, dass dreiwertiger Kohlenstoff in dem Triphenylmethyl vorhanden sei, war die Thatsache, dass mittels Jod ein Körper von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_3CJ$ erhalten wurde. Die Ausbeute an dieser Substanz war sehr wenig befriedigend, und es wurden seiner Zeit unter diesen Umständen nur eine Analyse und nur wenige qualitative Versuche gemacht. Das Studium dieses wichtigen Körpers wurde daher jetzt wiederum aufgenommen, und in der vorliegenden Abhandlung theile ich die Ergebnisse mit.

I. Das Titriren mittels Jod.

Darstellung des Kohlenwasserstoffes.

20 g Triphenylchlormethan werden in einem luftleeren Kolben in Benzol gelöst, und Zink, entweder granulirt, gepulvert, oder in Streifen, eingebracht. Die Lösung wird sofort gelb, und das Metall wird mit kleinen, syrupartigen Tröpfchen bedeckt, die sich allmählich zusammenballen und am Boden des Gefässes ablagern. Diese harzige Masse ist eine Doppelverbindung von in der Reaction entstehendem Chlorzink mit dem noch unveränderten Triphenylchlormethan. In 5—15 Tagen

¹⁾ Am. Chem. Journ. 25, 334 [1901].

²⁾ Diese Berichte 34, 3819 [1901].

kommt die Reaction zu Ende. Ungefähr $\frac{3}{4}$ des angewandten Triphenylchloromethans werden zum Triphenylmethyl reducirt, während das Uebrige sich als ein unlösliches Doppelsalz ausscheidet. Die abgetrennte Benzollösung wird unter vermindertem Druck eingedampft. Wenn man nun den dicken Rückstand mit Aether behandelt, so krystallisirt die Aetherverbindung des Triphenylmethyls bald aus. Durch Zugabe von Essigester oder anderen Estern erhält man die entsprechenden Esterverbindungen des Kohlenwasserstoffes. Wenn aber der Rückstand mit Aceton behandelt wird, so scheidet sich das Triphenylmethyl selbst aus, vorausgesetzt, dass alles oder fast alles Benzol abdestillirt wurde; im anderen Falle erhält man öfters eine Benzolverbindung des Kohlenwasserstoffes. Die Neigung dieses Körpers mit Benzol in Verbindung zu treten, wurde mehrmals auch in anderen Fällen bemerkt, z. B. wenn die Benzollösung des Triphenylmethyls mit Propyläther behandelt wurde. Diese Benzol-Verbindung habe ich in grossen, ausgezeichneten, ganz farblosen Krystallen erhalten. Wie die Aether- und Ester-, verliert auch die Benzol-Verbindung den flüchtigen Bestandtheil schon beim Erhitzen auf $80 - 90^{\circ}$.

0.3790 g Sbst.: 1.2930 g CO_2 , 0.2250 g H_2O .

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}$. Ber. C 93.56, H 6.44.

Gef. » 93.00, » 6.59.

Die beim Erwärmen entweichenden Dämpfe (13 pCt.) wurden in einer Kältemischung condensirt und durch Schmelz- und Siede-Punkt, sowie auch durch Elementaranalyse als Benzol erkannt. Für die unten angegebenen Versuche wurde das Triphenylmethyl in der Weise dargestellt, dass der Kohlenwasserstoff vom Benzol durch Verdampfen des Letzteren ganz befreit und der trockne Rückstand mehrmals mit reinem Aceton ausgekocht wurde. Die unlösliche krystallinische Masse wurde dann in einem Kohlendioxidstrom getrocknet. Die so dargestellte Verbindung erleidet keinen Verlust an Gewicht beim Erhitzen über 100° .

0.3070 g Sbst.: 1.1310 g CO_2 , 0.1851 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}$. Ber. C 93.74, H 6.24.

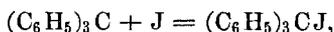
Gef. » 93.28, » 6.22.

Das Triphenylmethyl ist im trocknen Zustande ein ziemlich beständiger Körper; man kann ihn der Luft für kurze Zeit aussetzen, ohne Oxydation befürchten zu brauchen. Er ist anfangs farblos, wird aber schnell gelb. Die Aether-, Ester- und Benzol-Verbindungen sind ebenfalls farblos; die Lösungen des Kohlenwasserstoffes, sowie auch die seiner oben genannten Verbindungen sind alle gelb. Diese wichtige Thatsache wurde durch eine Reihe von Versuchen bestätigt. Das Triphenylmethyl ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich, und nur wenig in Alkohol, Aether, Essigester und

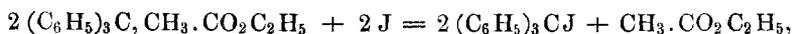
Chlorkohlenstoff. Die Lösungen des Kohlenwasserstoffes sind beständig, so lange sie gegen Zutritt von Sauerstoff geschützt sind; der Luft ausgesetzt, bilden sie sofort das unlösliche Triphenylmethylperoxyd; die gelbe Lösung wird dabei entfärbt.

Das Titriren.

Triphenylmethyl vereinigt sich mit Begierde mit Jod. Infolge der leichten Zersetzbarkeit des Triphenylmethyljodmethans, ist es mir nicht gelungen, diese Reaction zu einer streng quantitativen Methode für die Bestimmung des Kohlenwasserstoffes zu verwenden; nur annähernd quantitative Resultate wurden erhalten. Aus der Gleichung:



folgt, dass der Kohlenwasserstoff 52.17 pCt. seines Gewichtes an Jod absorbiren sollte. Die Essigester-Verbindung sollte, demgemäss,



44.20 pCt. Halogen verbrauchen, und die Benzolverbindung 45 pCt. Zum Zwecke des Titrirens wurde die Substanz in einem kleinen, luftleeren Kölbchen mit Benzol, Schwefelkohlenstoff oder Ligroin versetzt, und eine $\frac{n}{10} - \frac{n}{2}$ -Jodlösung, in demselben Lösungsmittel, allmählich zugegeben. Anfangs wird das Jod sofort aufgenommen. Nachdem aber 75 pCt. der theoretischen Menge des Jods zugefügt worden sind, vollzieht sich die Reaction langsamer, und nach Zugabe von 80 - 85 pCt. entfärbt sich die Lösung nicht mehr, sodass es sich schwer entscheiden lässt, ob die Reaction wirklich zu Ende gekommen ist. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse mehrerer Versuche zusammengestellt.

	Verbindung	Lösungsmittel	Menge der Substanz g	Menge des aufgenommenen Jods g	Jod absorbirt Procente	berechnete Procente	Procente der berechneten Menge absorbirt
1	Essigesterverb.	Benzol	5.1200	1.8132	35.41	44.20	80.10
2	»	»	2.9500	0.9967	33.78	44.20	76.50
3	»	»	2.8500	1.0015	35.21	44.20	80.00
4	Benzolverb.	»	1.3640	0.4760	34.70	45.00	77.50
5	»	Schwefelkohlenstoff	2.0900	0.8252	39.00	45.00	86.70
6	»	»	1.6900	0.6310	37.33	45.00	83.80
7	Triphenylmethyl	Benzol	1.7380	0.6955	40.00	52.17	76.70
8	»	»	2.0540	0.8620	42.00	52.17	80.40
9	»	»	1.5150	0.6275	41.41	52.17	80.00
10	»	Schwefelkohlenstoff	1.5650	0.6874	43.92	52.17	84.10
11	»	»	1.7060	0.7275	42.65	52.17	81.70

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen 80 pCt. des vorhandenen Kohlenwasserstoffs direct mittels einer Jodlösung titirt werden können. Alle in der Tabelle erwähnten Lösungen des so erhaltenen Triphenyljodmethans wurden sogleich verarbeitet, und in jedem Falle wurden messbare Mengen von Triphenylmethylperoxyd erhalten, was auf das Vorhandensein von noch untitirtem Triphenylmethyl hindeutete. Man darf also schliessen, dass wir es hier mit einer umkehrbaren Reaction zu thun haben. Das Gleichgewicht stellt sich ein, wenn ungefähr 80 pCt. des ungesättigten Kohlenwasserstoffs in die Halogenverbindung verwandelt sind. Diese Erklärung gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man die leichte Zersetzbarkeit des Triphenyljodmethans, wie sie unten besprochen werden wird, in Erwägung zieht.

II. Die Umsetzung mit Ammoniak und Aminen.

Elbs¹⁾, sowie Hemilian und Silberstein²⁾ haben die Umsetzung des Triphenylbrommethans mit Ammoniak und mit verschiedenen Aminen zuerst studirt und eine Reihe von Basen dargestellt, in denen die stickstoffhaltigen Gruppen den Wasserstoff des Methans vertreten. Nauen³⁾ hat diese Reaction mit Ammoniak für das Triphenylchlormethan durchgeführt. Das Triphenyl-Jodmethan verhält sich durchweg in einer dem -Chlormethan und -Brommethan ganz ähnlichen Weise und setzt sich mit verschiedenen Aminen in demselben Sinne um. In mehreren Fällen verläuft die Reaction quantitativ. Für die Ausführung der Versuche wurde das Triphenyljodmethan nur in Lösung, durch Titriren des Kohlenwasserstoffs mittels einer Jodlösung, dargestellt. Die zugegebene Menge des Halogens wurde vermerkt und eine etwas grössere als die dieser Menge entsprechende Quantität des Amins zugefügt. Die Ausbeute an gewonnenen Basen wurde nach der Menge des verbrauchten Jods berechnet, da diese allein die für die Reaction anwendbare Quantität des Triphenyljodmethans bedingt.

Triphenyl-amido-methan.

4 g der Essigesterverbindung des Triphenylmethyls in Benzol absorbirten 1.496 g Jod. In die durch Eiswasser gekühlte Benzollösung wurde trocknes Ammoniak eingeleitet, bis der sich bildende Niederschlag von Jodammonium sich nicht mehr vermehrte. Die klar filtrirte Lösung wurde unter vermindertem Druck eingedampft, und der ölige Rückstand mit ein wenig Alkohol versetzt, wobei die Base sich in krystallinischer Form ausschied. Behufs Trennung von einer kleinen Menge beigemischten Triphenylmethylperoxyds wurde nun die

¹⁾ Diese Berichte 17, 701 [1884].

²⁾ Diese Berichte 17, 741 [1884].

³⁾ Diese Berichte 17, 442 [1890].

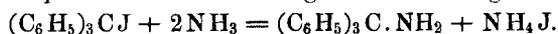
Substanz in Aether gelöst und der durch Verdampfen des Aethers erhaltene Rückstaud aus Alkohol umkrystallisirt. Die auf diese Weise erhaltene Base, 2.6 g (was 85 pCt. der Theorie entspricht), war ganz rein, schmolz bei 103° und stimmte in allen Eigenschaften mit der aus Triphenylchlormethan zum Vergleich dargestellten Amidobase überein. In einem zweiten Versuche verbrauchten 2.09 g der Benzolverbindung des Triphenylmethyls 0.825 g Jod und lieferten 1.95 g der Amidobase, während die berechnete Menge 2.0 g betrug.

0.2090 g Sbst.: 0.6762 g CO_2 , 0.1186 g H_2O . — 0.2825 g Sbst.: 14.9 ccm N (23.5° , 748 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}$. Ber. C 87.97, H 6.63, N 5.41.

Gef. » 88.24, » 6.31, » 5.71.

Behufs fernerer Identificirung wurde das salzsaure Salz dargestellt; dieses ergab durch Kochen mit Wasser Triphenylcarbinol, wie schon Elbs, sowie Hemilian und Silberstein gefunden haben. Auch das Platindoppelsalz erwies sich als vollkommen identisch mit dem Elbs'schen Salz. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass die Umsetzung sich quantitativ nach der folgenden Gleichung vollzieht:



Triphenylmethyl-Aethylamin.

Aethylamin wirkte auf das Triphenyljodmethan in Benzol schon in der Kälte ein. Die filtrirte Benzollösung wurde eingedampft, wobei sich die Base als ein Oel ausschied. Bei längerem Stehen über Schwefelsäure erstarrte dasselbe zu einem Krystallkuchen. Nach dem Trocknen auf dem Thonteller und nach dem Waschen mit Ligroin wurde die Base in Aether gelöst und mittels trockner Salzsäure in Hydrochlorid verwandelt. Das Salz wurde filtrirt, mit salzsäurehaltigem Aether gewaschen und unter verdünntem alkoholischem Ammoniak fein zerrieben. Das Krystallpulver wurde aus Essigester umkrystallisirt.

0.2995 g Sbst.: 14 ccm N (19° , 745 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}$. Ber. N 4.91. Gef. N 5.34.

Die Base wurde mit dem Reactionsproducte, das durch die Umsetzung des Triphenylchlormethans mit Aethylamin erhalten wurde, verglichen und erwies sich als absolut identisch damit. Die Substanz zeigte eine ausserordentliche Neigung, sich als Oel aus den Lösungen auszuschcheiden. Der Schmelzpunkt liegt bei $75-77^{\circ}$.

Triphenylmethyl-Propylamin.

Dies wurde in ähnlicher Weise wie die Aethylaminbase dargestellt. Dieser Körper zeigte in noch grösserem Maasse die Neigung, sich als Oel auszuschcheiden. Im Vacuum über Schwefelsäure wird das Oel krystallinisch. Auch hier hat ein Parallelversuch mit

Triphenylchlormethan die identische Base ergeben. Die Verbindung schmilzt bei 70—72°.

0.2229 g Subst.: 11.5 ccm N (27°, 751 mm).

$C_{22}H_{23}N$. Ber. N 4.65. Gef. N 5.06.

Triphenylmethyl-Amylamin.

Amylamin reagirt schon langsamer mit Triphenyljodmethan, aber die Umsetzung ist auch in diesem Falle vollständig. Es ist mir nicht gelungen, diese Base in festem Zustande zu erhalten. Die Verbindung wurde in einer absolut ätherischen Lösung in ein krystallinisches Hydrochlorid verwandelt; beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak wurde die Base als Oel wiedergewonnen. Das über Schwefelsäure mehrere Tage getrocknete Oel ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0.2300 g Subst.: 9.1 ccm N (25°, 740 mm).

$C_{24}H_{27}N$. Ber. N 4.25. Gef. N 4.29.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren gab das Oel reines Triphenylcarbinol, das schon ohne Weiteres bei 159—160° schmolz.

Triphenylmethyl-Anilin.

Die Reaction mit Anilin vollzieht sich sehr glatt und fast quantitativ. In mehreren Versuchen wurde auch das gebildete jodwasserstoffsäure Anilin bestimmt, und die ermittelte Menge war in jedem Falle fast genau dieselbe, die von der Quantität des zugefügten Jods verlangt wurde. In einem Versuche wurden 14.5 g der rohen Base erhalten, während die theoretische Menge 16 g betrug. In einem zweiten Versuche absorbirten 12 g der Essigester Verbindung des Triphenylmethyls 4.3 g Jod, und es wurden 9 g der Anilinbase gewonnen. Die Substanz ist leicht in reinem Zustande zu erhalten. Sie wurde aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisirt und zeigte immer denselben Schmelzpunkt, nämlich 149—150°. Da Elbs¹⁾ 146° und Hemilian²⁾ 144.5° als Schmelzpunkt für die von ihnen aus Triphenylbrommethan erhaltene Anilinbase angeben, so habe ich dieselbe aus Triphenylchlormethan dargestellt und fand, dass sie, wie die aus Triphenyljodmethan dargestellte Base, bei 149—150° (uncorr.) schmolz.

0.4607 g Subst.: 1.5010 g CO_2 , 0.2697 g H_2O . — 0.4395 g Subst.: 17 ccm N (22°, 729 mm). — 0.3115 g Subst.: 12.2 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{25}H_{21}N$. Ber. C 89.53, H 6.26, N 4.18.

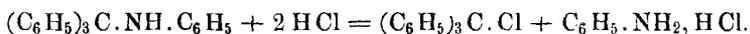
Gef. » 88.98, » 6.40, » 4.25, 4.27.

Das von Elbs beschriebene Nitrosamin wurde auch aus der aus Triphenyljodmethan erhaltenen Base dargestellt und schmolz, wie die Elbs'sche Verbindung, bei 156°.

¹⁾ Diese Berichte **17**, 703 [1884].

²⁾ Diese Berichte **17**, 747 [1884].

Hemilian und Silberstein fanden, dass die Anilinbase schon in der Kälte durch concentrirte Säuren in Triphenylcarbinol und in das betreffende Anilinsalz übergeführt wird. Besonders leicht vollzieht sich die Zersetzung beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Benzollösung des Triphenylmethylanilins. Schon die ersten Blasen der Säure scheiden, nach Hemilian und Silberstein, einen weissen Niederschlag von salzsaurem Anilin aus:



Ich kann diese Angabe vollkommen bestätigen. Aber merkwürdiger Weise tritt fast gar keine Zersetzung ein, wenn man das Benzol mit Aether verdünnt, oder wenn man eine Aetherlösung der Base verwendet; die Base scheidet sich dann als reines salzsaures Salz aus.

Triphenylmethyl-*o*-Toluidin

bildet sich mit Leichtigkeit, wenn das Triphenyljodmethan in Benzol mit der berechneten Menge des *o*-Toluidins versetzt wird. Die Ausbeute an reiner Verbindung war 80–85 pCt. Die Reingewinnung dieses Körpers bietet keine Schwierigkeiten, da er nur spärlich in kaltem Alkohol und Aether löslich ist. Wenn man eine Benzol- oder Chloroform-Lösung der Base mit Alkohol versetzt, so scheidet sie sich in farblosen, bei 140–142° schmelzenden Krystallen aus. Die Verbindung ist identisch mit der von Elbs aus Triphenylbrommethan erhaltenen.

0.2318 g Subst.: 8.9 ccm N (16.5°, 745 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}$. Ber. N 4.01. Gef. N 4.22.

Die Darstellung der Salze des Triphenylmethyl-*o*-Toluidins ist mit Schwierigkeiten verknüpft, da die Base sich sehr leicht unter dem Einflusse von Mineralsäuren zersetzt. Im Gegensatz zu der Anilinverbindung wird die Toluidinbase selbst in einer Aetherlösung mittels trockner Chlorwasserstoffsäure in Triphenylchlormethan und in salzsaures Toluidin quantitativ gespalten.

Triphenylmethyl-*p*-Toluidin.

Die Umsetzung des Triphenyljodmethans mit *p*-Toluidin ist am glattesten und die Resultate zeigen zur Genüge, dass die Reaction sich quantitativ vollzieht. 5.2 g der Essigesterverbindung des ungesättigten Kohlenwasserstoffes verbrauchten 1.813 g Jod. Die Benzollösung wurde mit 5 g *p*-Toluidin versetzt, wobei jodwasserstoffsaures Toluidin sich momentan bildete. Die Menge des Salzes war 3.2 g, während sie der Theorie nach 3.5 g sein sollte. Der aus der Benzollösung erhaltene Rückstand wurde mit Aether behandelt, in welchem das Triphenylmethyl-*p*-Toluidin nur sehr wenig löslich ist. Die Ausbeute an reiner Base war 4.55 g, was 90 pCt. der theoretischen Menge

entspricht. In einem zweiten Versuche war die Ausbeute 91 pCt. Für die Analyse wurde die Verbindung aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem von Elbs für dieselbe Base angegebenen überein, nämlich 177°.

0.3138 g Sbst.: 1.0329 g CO₂, 0.1898 g H₂O. — 0.4496 g Sbst.: 15 ccm N (25°, 735 mm). — 0.4617 g Sbst.: 18.6 ccm N (26°, 716 mm).

C₂₆H₂₃N. Ber. C 89.39, H 6.65, N 4.01.

Gef. » 89.77, » 6.71, » 4.31, 4.25.

III. Die Bildung von Perhaloïden.

Vor einiger Zeit habe ich berichtet¹⁾, dass Triphenylbrommethan, mit Jod versetzt, ein Perjodid giebt, welches den Perjodiden der Alkaloidbasen ähnlich ist. Die Analysenzahlen deuteten auf die Zusammensetzung (C₆H₅)₃C.BrJ₄ hin. Ein Perbromid von der Zusammensetzung (C₆H₅)₃CBr.Br₅, wurde auch von mir beschrieben²⁾. Nef³⁾ berichtete, dass er ein dem Perjodid ähnliches Perbromid erhalten habe. Da Nef keine Analysenzahlen mittheilt, so ist zu schliessen⁴⁾, dass er ein Tetrabromid erhalten hat. Als das aus dem Triphenyljodmethan dargestellte Perjodid analysirt wurde, stellte es sich heraus, dass seine Zusammensetzung (C₆H₅)₃CJ.J₅ ist. Aus diesen Gründen habe ich nochmals die verschiedenen, aus Triphenylmethan sich ableitenden Perhaloïde in den Kreis der Untersuchung gezogen und fand lediglich, dass sie alle Pentahaloïde sind.

Triphenylbrommethan-pentabromid.

Eine möglichst concentrirte Chloroformlösung des Triphenylbrommethans wurde mit der berechneten Menge von Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, versetzt und die Mischung mit Eis gekühlt. Das Perbromid scheidet sich als Oel aus, wird aber beim Kratzen mit einem Glasstabe krystallinisch. Die rothen Krystalle wurden nun schnell abfiltrirt, über Natronkalk eine kurze Zeit getrocknet und sogleich analysirt. Das Gesamtbrom wurde nach der Carius'schen Methode bestimmt. Für die Bestimmung des »Perbroms« wurde die Verbindung mit einer Jodkaliumlösung und mit ein wenig Chloroform versetzt und das ausgeschiedene Jod mittels Thiosulfat titirt.

0.5569 g Sbst.: 0.9835 g AgBr. — 0.2712 g Sbst.: 0.1548 g Br. — 0.3121 g Sbst.: 0.1743 g Br.

C₁₅H₁₅Br.Br₅. Ber. Gesamtbrom 66.39, Perbrom 55.32.

Gef. » 67.23, » 55.04, 55.80.

Die Verbindung verliert an der Luft Brom und hinterlässt einen Rückstand, der aus Triphenylbrommethan besteht. In gut verschlossenen

¹⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 20, 790. ²⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 20, 776.

³⁾ Ann. d. Chem. 308, 304 [1899]. ⁴⁾ Beilstein, Ergänzungsbd. II, 127.

Gefässen kann man das Perbromid längere Zeit aufbewahren, ohne dass es sich verändert.

Triphenylbrommethan-pentajodid.

Diese Verbindung wurde auf mehreren verschiedenen Wegen dargestellt. Am besten verfährt man in der Weise, dass zu einer warmen Benzol- oder Schwefelkohlenstoff-Lösung des Triphenylbrommethans die berechnete Menge Jod, in dem gleichen Lösungsmittel aufgelöst, allmählich zugesetzt wird. Die Ausscheidung des schön krystallinischen Perjodids fängt schon nach Zugabe von wenigen Tropfen der Jodlösung an. Nach dem Filtriren und dem Waschen mit jodhaltigem Benzol ist die Verbindung ganz rein. Die Ausbeute ist 80 pCt. der Theorie. Der Körper kann im Vacuum über Schwefelsäure mehrere Tage aufbewahrt werden, ohne dass er Jod verliert. In ihrem Aussehen und Verhalten erinnert die Verbindung an die Perjodide der organischen Basen. Behufs Bestimmung des Gesamthalogens wurde das mit Wasser und Aether bedeckte Perjodid mittels verdünnter, schwefliger Säure reducirt, die neutralisirte und vom Aether befreite Lösung von dem Carbinol abfiltrirt und in der üblichen Weise mit salpetersaurem Silber behandelt. Das Perjod wurde direct mittels Thiosulfat unter Zugabe von Aether titirt.

Aus Benzol: 0.7895 g Sbst.: 1.1015 g AgBr + AgJ. — 0.6930 g Sbst.: 0.4523 g J. — 0.6068 g Sbst.: 0.3975 g J. — Aus Schwefelkohlenstoff: 0.6550 g Sbst.: 0.9125 g AgBr + AgJ. — 0.5000 g Sbst.: 0.3312 g J. — 0.4210 g Sbst.: 0.2739 g J. — 0.4455 g Sbst.: 0.2917 g J.

$C_{19}H_{15}BrJ_5$. Ber. Br 8.41, J 66.25.

Gef. » 7.90, 7.85, » 65.25, 65.43, 66.20, 65.05, 65.48.

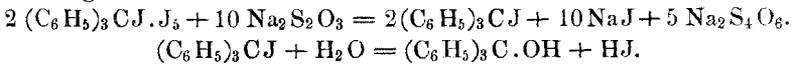
Nur einmal habe ich ein Perjodid vom Schmp. 120° , wie es für das früher beschriebene Tetrajodid angegeben wurde, unter den Händen gehabt. Das Pentajodid schmilzt bei 92° . Bei längerem Erwärmen auf $70-80^{\circ}$ verliert es das Jod, und der graue Rückstand liefert nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn reines Triphenylbrommethan.

Triphenyljodmethan-pentajodid.

Triphenyljodmethan verhält sich dem Jod gegenüber genau wie die entsprechende Bromverbindung. Auch hier gelingt die Reaction am besten, wenn eine frisch bereitete Lösung des Triphenyljodmethans in der Wärme mit einer Benzol- oder Schwefelkohlenstoff-Lösung von Jod versetzt wird. Das Perjodid krystallisirt in glänzenden, schillernenden, kleinen Prismen, und die Ausbeute ist 80—85 pCt. der theoretischen. Das Gesamthalogen wurde nach der bei der Bromverbindung beschriebenen Weise bestimmt und das »Perjod« direct mittels Thiosulfat unter Zugabe von Aether titirt.

0.5470 g Sbst.: 0.7655 g AgJ. — 0.5450 g Sbst.: 0.3592 g »Perjod«. —
 0.4855 g Sbst.: 0.6755 g AgJ. — 0.7340 g Sbst.: 0.4754 g »Perjod«. — 0.7700 g
 Sbst.: 1.0650 g AgJ. — 0.5680 g Sbst.: 0.3651 g »Perjod«.
 $C_{19}H_{15}JJ_5$. Ber. Gesamtjtod 75.79, »Perjod« 63.36.
 Gef. » 75.65, 75.18, 75.10, » 65.91, 64.77, 64.40.

Die oben beigebrachten Analysenresultate sind für die Constitu-
 tionsfrage des Perjodids und folglich für diejenige des normalen
 Jodids von grösster Bedeutung. Es ergibt sich daraus, dass einem
 von den sechs vorhandenen Jodatomen eine Function zugeschrieben
 werden muss, die ganz verschieden von derjenigen der übrigen fünf
 Atome ist. Diese Function entspricht nämlich derjenigen des Brom-
 atoms in dem Triphenylbrommethan. Das Titriren verläuft demnach
 wie folgt:



Ungleich dem normalen Jodid, ist das Perjodid ein ganz bestän-
 diger Körper. Trockne Luft wirkt auf es nicht ein. Im Vacuum
 über Schwefelsäure bleibt es längere Zeit unverändert. Der Schmelz-
 punkt liegt bei 90°.

Es ist aus den angegebenen Zahlen ersichtlich, dass in den
 meisten Fällen zu hohe Resultate für das »Perjod« erhalten wurden.
 Die Ursache dafür wurde nach mehreren mühsamen Versuchen endlich
 in dem Vorhandensein des Aethers bei der Titration gefunden.
 Pinnow¹⁾ hat kürzlich gezeigt, dass verschiedene organische Stoffe
 einen grossen Einfluss auf die photochemische Oxydation des Jod-
 wasserstoffes ausüben. Chinin und Acridin z. B. beschleunigen die
 Oxydation in messbarem Grade. Nun finde ich, dass Aether auch
 einen ausserordentlich beschleunigenden Einfluss auf diese Oxydation
 ausübt. Die Carbinolbildung vollzieht sich bei der Titration des Tri-
 phenylbrommethanperjodids viel langsamer als bei dem Triphenyl-
 jodmethanperjodid, und daher ist die vorhandene Menge des zerset-
 baren Jodwasserstoffes in letzterem Falle auch viel grösser. Andere
 Stoffe, wie Chloroform, Benzol etc., wirken auf die Zersetzbarkeit der
 Jodwasserstoffsäure in demselben Sinne wie Aether. Daraus darf
 man schliessen, dass der Einfluss dieser Stoffe auf den Oxydations-
 process darin besteht, dass sie gute Solventien für das Jod sind, und
 daher wird das Gleichgewicht des Systems Jodwasserstoff-Jod durch
 das Entziehen des Letzteren fortwährend gestört, was zu weiterer
 Oxydation führt.

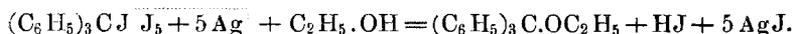
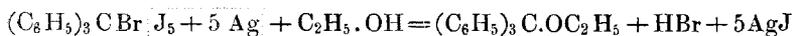
Reactionen der Perjodide.

1. Gegen Wasser verhalten sich die Perjodide des Triphenyl-
 Brom- und -Jod-Methans ganz gleich. In beiden Fällen ist das einzige

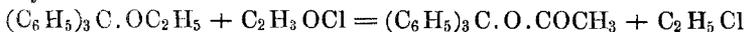
¹⁾ Diese Berichte 34, 2828 [1901].

Reactionsproduct Triphenylcarbinol. Am besten gelingt die Reaction, wenn man das überschüssige Jod mittels schwefliger Säure reducirt. Das aus Aether krystallisirte Carbinol ist analysenrein und schmilzt bei 160—162°.

2. Verhalten gegen Alkohol. Wenn man die Perjodide mit Alkohol auf dem Wasserbade kocht, so erhält man in beiden Fällen, nach dem Waschen des Rückstandes mit einer wässrigen Jodkaliumlösung, reines Triphenylmethan. Die Entstehung des Letzteren ist aber einer secundären Reaction zuzuschreiben. Das Triphenylmethan wird durch die reducirende Wirkung der aus Jod und Alkohol entstandenen Jodwasserstoffsäure erzeugt. Die Bildung der Säure lässt sich aber durch die Zugabe von wenig Zinkstaub vollkommen vermeiden. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich der Aethyläther des Triphenylcarbinols aus, und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Aether oder Ligroïn erhält man es analysenrein. Dass der Zinkstaub nur eine einfache jodentziehende Wirkung hat, geht schon aus dem Umstande hervor, dass man eben so gute Resultate erzielt, wenn man anstatt Zinkstaub molekulares Silber anwendet. Die Reaction lässt sich demnach durch nachstehende Gleichungen veranschaulichen:



Wichtig dabei ist, dass beide Perjodide denselben Aether in der gleichen Ausbeute liefern. Die Verbindung schmilzt scharf bei 82—83°, wie es von Allen und Kölliker¹⁾ angegeben wurde. Behufs fernerer Identificirung wurde versucht, den Aether nach der Methode von Allen und Kölliker²⁾ mittels Acetylchlorid in das Acetylderivat überzuführen.



Obwohl ich auf's Sorgsamste nach der oben citirten Vorschrift verfuhr, ist es mir in keinem Falle gelungen die Aethylchlorid-Entwicklung zu bemerken. Das aus Ligroïn in prachtvollen, durchsichtigen, farblosen Krystallen erhaltene Reactionsproduct schmolz nicht bei 99°, sondern bei 112°. Eine genauere Untersuchung dieses Körpers hat ergeben, dass es gar nicht das gesuchte Acetylderivat, sondern reines Triphenylchlormethan war.

Die Einwirkung des Acetylchlorids verläuft, wie sich aus meinen Versuchen schliessen lässt, wie folgt:



Mammontoff³⁾ hat gezeigt, dass tertiäre Aether, im Gegensatz zu primären und secundären, durch Salzsäure in der Weise gespalten

¹⁾ Ann. d. Chem. 227, 116 [1885]. ²⁾ Ann. d. Chem. 227, 117 [1885].

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 29, 235 [1897].

werden, dass das Halogen an das kohlenstoffreichere Radical sich anlagert. Die spaltende Wirkung des Acetylchlorids ist also derjenigen der Salzsäure parallel.

Das Triphenylmethylacetat lässt sich leicht durch die Einwirkung von Silberacetat auf Triphenylchlormethan schon in der Kälte darstellen. Es mag hier vorläufig bemerkt werden, dass es bei 87—88° schmilzt.

3. Die Einwirkung von Metallen auf jedes der beiden Perjodide regenerirt den ungesättigten Kohlenwasserstoff, das Triphenylmethyl, das aus dem normalen Triphenyl-Chlor- und -Brom-Methan unter denselben Versuchsbedingungen entsteht. Für die Durchführung dieser Reaction bei den Perjodiden verwendet man am vortheilhaftesten Essigester und Zinkstaub. Das Zink entzieht den beiden Perjodiden das gesammte Halogen. Da beide Perjodide denselben ungesättigten Kohlenwasserstoff geben, so müssen sie beide eine ähnliche Constitution haben.

IV. Triphenyljodmethan.

Obwohl das Verhalten der aus dem ungesättigten Kohlenwasserstoff in Benzollösung dargestellten Jodverbindung gegen Amine, sowie auch die Bildung und das Verhalten der Perjodide auf's Schärfste bewiesen, dass hier ein echtes Triphenyljodmethan vorlag, so schien es doch zweckmässig, den Körper selbst im festen Zustande zu isoliren. Nach vielen Vorversuchen ist es mir endlich gelungen, diese interessante Substanz in ganz reinem, krystallinischem Zustande zu erhalten. Für die erfolgreiche Durchführung dieser Reaction ist es unbedingt nothwendig, den atmosphärischen Sauerstoff ganz aus dem Apparate auszuschliessen.

Der ungesättigte Kohlenwasserstoff wurde in einem trocknen Kolben mit Ligroïn bedeckt und unter Wärmezufuhr (60—70°) allmählich mit einer Ligroïnjodlösung versetzt, bis kein Jod mehr absorbirt wurde. Die Jodverbindung löste sich im Entstehungszustande in dem heissen Ligroïn. Bei langsamem Kühlen setzte sich erst ein weisser, pulverförmiger, bei 176—178° schmelzender Niederschlag, der noch nicht näher untersucht wurde, ab; dann schied sich das Triphenyljodmethan in grossen, schönen Krystalldrusen aus. Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit und mehrmaligem Waschen mit kaltem Ligroïn wurde der Rückstand in einem Kohlendioxidstrom getrocknet und das Triphenyljodmethan vorsichtig mit einem Glasstabe von dem weissen Niederschlag abgetrennt. 2.5 g der Essigesterverbindung des Triphenylmethyls lieferten 2.3 g der reinen Jodverbindung.

0.4220 g Sbst.: 0.2982 g HgJ. 0.5040 g Sbst.: 0.3240 g HgJ.

$C_{15}H_{15}J$. Ber. J 34.29. Gef. J 35.05, 34.72.

Die ganz trocknen, frisch bereiteten Krystalle sind gelblich, werden aber schnell dunkelbraun. Die Farbe der Krystalle lässt sich leicht unter absolutem Aether, in welchem die Verbindung nur wenig löslich ist, bemerken. Der Körper kann aus Essigester ohne Veränderung umkrystallisirt werden. Wenn absolut trocken, ist die Substanz mässig beständig, aber in Lösungen zerfällt sie sehr leicht unter Jodausscheidung. Der Schmelzpunkt liegt bei 132° .

Mit Wasser reagirt die Jodverbindung in ähnlicher Weise wie die entsprechende Brom- und Chlor-Verbindung, und giebt ausschliesslich Triphenylcarbinol. Mit Alkohol in der Hitze behandelt, giebt sie Triphenylmethan. Dieser Kohlenwasserstoff ist aber nicht das primäre Umsetzungsproduct, sondern verdankt seine Entstehung der in der Reaction gebildeten Jodwasserstoffsäure, wie es schon bei den Perjodiden besprochen wurde. Wenn das Triphenyljodmethan mit Alkohol unter Zugabe von ein wenig Zinkstaub oder molekularem Silber behandelt wird, so entsteht ganz reiner Aethyläther des Triphenylcarbinols. Mit Metallen behandelt, liefert die Jodverbindung, wie Triphenyl-Brom- und -Chlor-Methan, den ungesättigten, an der Luft das Peroxyd bildenden Kohlenwasserstoff.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten der Lösungen des Triphenyljodmethans, wenn sie der Luft ausgesetzt werden. So bald der Sauerstoff in Berührung mit der Lösung kommt, tritt sogleich eine Zersetzung ein, wobei sich grosse Mengen von Jod ausscheiden. Aus den Zersetzungsproducten wurde unter anderem Triphenylcarbinol neben Triphenylmethylperoxyd isolirt. Es ergiebt sich hieraus, dass Sauerstoff nicht nur an den ungesättigten Kohlenwasserstoff sich zu addiren vermag, sondern dass er sogar in dessen gesättigter Jodverbindung das Halogen ersetzen kann. Dieses Verhalten der Jodverbindung gegenüber dem Sauerstoff erklärt es, warum frühere Versuche, die Jodverbindung darzustellen, erfolglos geblieben sind¹⁾.

Die Einwirkung von Silberchlorid.

Ganz reines Triphenylbrommethan wurde in scharf getrocknetem Benzol mit bei 200° getrocknetem Silberchlorid mehrere Tage in einer Einschmelzröhre unter Schütteln aufbewahrt; es erwies sich, dass sich die Umsetzung absolut quantitativ vollzieht. Das auf diese Weise erhaltene Triphenylchlormethan stellte eine ausserordentlich reine Probe dieser Substanz dar. Diese Umsetzung gelingt auch mit Triphenyljodmethan, ist jedoch minder günstig, in Folge der leichten Zersetzbarkeit der Jodverbindung. Die Ausbeute an Chlor-

¹⁾ Mammontoff, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 29, 238 [1897].

verbindung betrug ungefähr 50 pCt., und es bedurfte mehrmaligen Umkrystallisirens, um sie rein zu erhalten.

0.4410 g Sbst.: 0.1867 g AgCl.

$C_{19}H_{15}Cl$. Ber. Cl 12.75. Gef. Cl 10.45.

V. Die Bildung von Doppelsalzen.

Der salzartige Charakter der Triphenylhalogenmethane, der aus der Neigung dieser Verbindungen, Perjodide — ähnlich deren organischen Basen — zu bilden, ersichtlich ist, tritt noch stärker zu Tage in ihrer Fähigkeit, Doppelsalze mit Halogenmetallen zu liefern. Ein solches Doppelsalz von Aluminiumchlorid mit Triphenylchlormethan wurde von Norris und Sanders¹⁾ beschrieben. Später²⁾ habe ich gezeigt, dass man eine grosse Reihe von solchen Verbindungen erhalten kann. Auch Kehrman n und Wentzel³⁾ haben die Bildung von derartigen Verbindungen beobachtet. Ich habe diese Reaction nun weiter verfolgt und gefunden, dass sie den meisten phenylirten Halogenmethanen eigen ist. Alle mir zur Verfügung stehenden Verbindungen dieses Typus lieferten solche Doppelsalze. Letztere sind alle intensiv gefärbt und durch Wasser und Alkohol zersetzbar.

Benzotrichlorid giebt mit Antimonpentachlorid einen orange-farbigem Niederschlag. Da diese Verbindung auch in Abwesenheit von Benzol zu erhalten ist, so kommt eine möglicher Weise vorangehende Condensation zu Triphenylchlormethan ausser Betracht.

Benzophenonchlorid liefert mit Antimonpentachlorid, sowie mit Zinntetrachlorid rothe Verbindungen.

Diphenylbrommethan reagirt mit Antimonpentachlorid und Zinntetrachlorid, wobei auch hier intensiv gefärbte Verbindungen entstehen.

Triphenylchlormethan und Zinkchlorid geben, wie schon erwähnt, ein dickes, in Benzol vollkommen unlösliches Oel. Alle Bemühungen, dasselbe zum Krystallisiren zu veranlassen, sind erfolglos geblieben.

Mit Zinntetrachlorid giebt Triphenylchlormethan eine schöne, krystallisirte Verbindung. Man erhält sie beim Zusammenbringen von Benzollösungen der beiden Bestandtheile. Beim Kratzen wird die anfangs als ein Oel ausgeschiedene Verbindung krystallinisch. Kehrman n⁴⁾ hat diese Verbindung schon auf anderem Wege erhalten.

0.2535 g Sbst.: 0.3364 g AgCl.

$C_{19}H_{15}Cl + SnCl_4$. Ber. Cl 32.96. Gef. Cl 32.78.

Mit Antimonpentachlorid giebt Triphenylchlormethan einen rothen, krystallinischen Körper.

¹⁾ Am. Chem. Journ. 25, 55 [1901]. ²⁾ Journ. Chem. Soc. 23, 497 [1901].

³⁾ Diese Berichte 34, 3815 [1901]. ⁴⁾ Diese Berichte 34, 3818 [1901].

0.7103 g Sbst.: 0.2264 g Sb_2S_5 . — 0.3261 g Sbst.: 0.4785 AgCl.

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Cl} + \text{SbCl}_5$. Ber. Sb 20.84, Cl 36.94.

Gef. » 19.12, » 36.30.

Triphenyl-Chlor- und -Brom-Methan geben auch mit Quecksilber-salzen gefärbte Verbindungen.

Tritolychlormethan besitzt in ausserordentlichem Grade die Fähigkeit, mit Metallsalzen prächtig krystallisirende Verbindungen zu liefern. Man erhält sie alle sehr leicht durch Zugabe von einer Essig-ester- oder Aether-Lösung der betreffenden Metallsalze zu einer Lösung von Tritolychlormethan.

Das orangefarbige Zinkdoppelsalz ergab die folgenden Zahlen:

0.5108 g Sbst.: 0.0920 g ZnO. — 0.4283 g Sbst.: 0.4038 g AgCl.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$. Ber. Zn 14.31, Cl 23.31.

Gef. » 14.47, « 23.29.

Die Eisenchloridverbindung besteht aus feinen, gelben Kry-stallen.

0.3320 g Sbst.: 0.0772 g Fe_2O_3 , 0.2065 Carbinol.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{Cl} + \text{FeCl}_3$. Ber. Fe 11.74, Carbinol 63.10.

Gef. » 12.13, » 62.60.

Mit Quecksilberchlorid wurde ein prächtig rothes Salz erhalten.

0.3060 g Sbst.: 0.1205 g HgS , 0.1552 g Carbinol.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{Cl} + \text{HgCl}_2$. Ber. Hg 33.84, Carbinol 50.66.

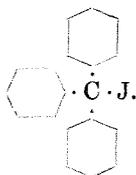
Gef. » 33.88, » 50.82.

Das Triphenyljodmethan theilt nun mit dem entsprechenden Chlor- und Brom-Derivat die Fähigkeit, ähnliche Doppelsalze mit Metall-verbindungen zu bilden. Diese Doppelsalze wurden bis jetzt nur qualitativ untersucht, da ihre Darstellung, infolge der leichten Oxydir-barkeit der Jodverbindung, mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist. Krystallinische Verbindungen wurden mit Zinntetrachlorid und mit Zinkjodid erhalten. Das Zinkdoppelsalz ist ein Oel, das im Gegensatz zu dem entsprechenden Zinksalz des Triphenylchlormethans sich beim Abkühlen lediglich in eine krystallinische, violette Masse verwandelt.

VI. Uebersicht der Resultate.

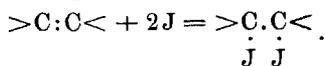
Die in dieser Abhandlung angeführten Thatsachen rechtfertigen die folgenden Schlussfolgerungen:

1. Das aus dem ungesättigten Kohlenwasserstoff sich ableitende Jodadditionsproduct ist wirklich ein dem Triphenyl-Chlor- und -Brom-Methan analoges Derivat, und daher kommt ihm die folgende Con-stitutionsformel zu:

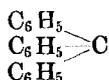


2. Alles beim Titriren zugegebene Jod wird ausschliesslich für die Bildung des Triphenyljodmethans verbraucht, d. h. es addirt sich nur an ein Kohlenstoffatom.

Wie sind nun die oben angeführten Erscheinungen auf Grund der Valenztheorie zu erklären? Wenn wir es hier wirklich mit einem ungesättigten Kohlenwasserstoff zu thun haben, dann liegt in diesem Falle ein Zustand des Ungesättigtseins vor, der ganz verschieden von dem uns gewöhnlich bekannten ist. Man pflegt anzunehmen, dass in ungesättigten Verbindungen zwei Affinitäten unter Bildung einer »Doppelbindung« verbraucht werden. Wenn eine solche Verbindung unter gewissen Umständen durch Halogene gesättigt wird, dann lagert sich, unserer Anschauung nach, an jedes der in Betracht kommenden Kohlenstoffatome ein Halogenatom an,



Aber in dem hier beschriebenen Kohlenwasserstoff addirt sich alles Jod nur an ein einziges Kohlenstoffatom — und daraus muss geschlossen werden, dass der Zustand des Ungesättigtseins sich nur auf ein Kohlenstoffatom erstreckt. Von diesem Gesichtspunkte aus sollte daher dem Kohlenwasserstoff die Constitutionsformel



zugeschrieben werden.

Die zu Gunsten dieser Anschauung in der Fachlitteratur erwähnten Thatsachen wurden in meiner ersten Mittheilung zusammengestellt. Nach Thiele¹⁾ wird die Existenzfähigkeit des Triphenylmethyls auch durch die von ihm begründete Partialvalenztheorie unterstützt. Die von Thiele angegebenen Gründe scheinen mir sehr stichhaltig.

Man könnte die aus dem Triphenylmethyl sich ableitenden Verbindungen ihrer Stabilität nach in dieser Reihenfolge anordnen:

1. Triphenylmethyl, ungesättigt.
2. Die Aether- und Ester-Verbindungen des Triphenylmethyls werden aus 1. durch Addition erhalten; sie verhalten sich wie ungesättigte Körper.
3. Triphenyljodmethan wird aus 1. und 2. durch Addition von Jod erhalten.
4. Triphenylmethylperoxyd wird durch Einwirkung von Sauerstoff auf 1., 2. und 3. erhalten.

Es ist aus dieser Anordnung ersichtlich, dass das Jod sich an einigermaassen gesättigte Verbindungen des Triphenylmethyls anlagern kann, indem es ein viertes Radical (Aether oder Ester) ersetzt. Die

¹⁾ Ann. d. Chem. 319, 134 [1901].

Frage drängt sich nun auf, ob nicht in dem Kohlenwasserstoffe selbst noch eine vierte, sehr locker gebundene Gruppe vorhanden sei. Mit anderen Worten, vielleicht liegt hier eine Verbindung $(C_6H_5)_3C.R$ vor, die sich ähnlich gegen Jod verhält wie Diazoessigester¹⁾ und Diazomethan²⁾. Diese beiden Verbindungen können, obwohl ganz gesättigt, doch mittels Jod quantitativ titirt werden. Für die Annahme eines scheinbaren ungesättigten Zustandes des »Triphenylmethyls« liesse sich anführen, dass diese es erklärlich macht, warum nur 80 pCt. der theoretischen Menge des Jods von dem Triphenylmethyl aufgenommen wurden. Gegen eine solche Annahme sprechen aber mehrere wichtige Thatsachen. Erstens giebt es mehrere ungesättigte Verbindungen, wie z. B. Malein- und Fumar-Säure³⁾, die gar kein Jod (wenigstens in einer Alkohollösung) aufzunehmen fähig sind. Dann sind auch andere ungesättigte Verbindungen bekannt, die nur 10—80 pCt. der theoretischen Menge an Jod aufnehmen. Croton- und Zimmt-Säure addiren nur 8, Styracin nur 43, und Allylalkohol nur 85 pCt. Zweitens wurde durch eine Reihe von Versuchen, bei welchen verschiedene Lösungsmittel für die Einwirkung von Metallen auf Triphenylchlormethan angewandt wurden, festgestellt, dass das hypothetische vierte Radical nicht aus den Lösungsmitteln stammen kann. Drittens haben, wie später ausführlich gezeigt werden wird, quantitative Versuche mit Proben von 20 g Triphenylchlormethan ergeben, dass der ungesättigte Kohlenwasserstoff sich in einer Ausbeute von 85—90 pCt. bildet, was gegen eine etwaige Zersetzung des Triphenylchlormethans, wie sie gewissermaassen nöthig wäre, um das vierte Radical zu liefern, deutlich spricht.

Den angeführten Erwägungen entsprechend ist meiner Anschauung nach die Constitution des ungesättigten Kohlenwasserstoffs am besten durch die Formel $(C_6H_5)_3C$ darzustellen.

Hrn. Hanson, der viele Analysen in Verbindung mit dieser Arbeit für mich ausgeführt hat, spreche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Ann Arbor, Michigan, April 1902.

¹⁾ Curtius, Journ. f. prakt. Chem. 38, 422 [1888].

²⁾ v. Pechmann, diese Berichte 27, 1889 [1894].

³⁾ Lewkowitsch, Analysis of Oils and Fats, II. Edition, 176.