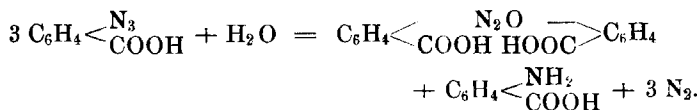


Orthoazidobenzoësäure erleidet also durch Hydroxyionen eine unter Stickstoffabspaltung vor sich gehende Oxydation und Reduction zu Azoxybenzoësäure und Anthranilsäure:



Nebenher finden, wie die Ammoniakentwicklung und die Reaction der direct erhaltenen Anthranilsäure zeigen, noch andere Vorgänge in untergeordnetem Betrage statt. Es scheint, dass sich bei rechtzeitiger Unterbrechung der Reaction ein Zwischenproduct festhalten lässt, das möglicherweise Aufschluss über die Art des Vorgangs geben wird. Vielleicht verwandelt sich die Azidobenzoësäure zunächst in Orthohydroxylaminobenzoësäure.

Der Uebergang der Azidobenzoësäure in Azoxybenzoësäure hat den Einen von uns überrascht, da er bei seinen langjährigen (grossentheils noch unveröffentlichten) Untersuchungen über Azidverbindungen unter den Zersetzungsproducten derselben niemals einen Azoxykörper angetroffen hat; allerdings beziehen sich diese Untersuchungen ausnahmslos auf das Verhalten von Azidokohlenwasserstoffen gegen Mineralsäuren.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

## 76. M. Gomberg: Ueber Triphenylmethyl. Condensation mittels Salzsäure zum Hexaphenyläthan.

[VII. Mittheilung].

(Eingegangen am 17. Januar 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn W. Marckwald.)

In meiner letzten<sup>1)</sup> Abhandlung über Triphenylmethyl habe ich angegeben, dass mittels gechlorter Aether der ungesättigte Kohlenwasserstoff sich zum Hexaphenyläthan condensiren lässt. In der Verfolgung des Problems, in wie weit die Geschwindigkeit der Polymerisation von der Constitution der angewendeten Aether abhängt, habe ich gefunden, dass die Condensationsfähigkeit der gechlorten Aether zum wenigsten zweifelhaft ist, und dass die Condensation lediglich glatt durch Salzsäure hervorgerufen wird. Sodann wurde die verschiedenartig verlaufende Wirkung von Zink auf Triphenylchlormethan,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3914 [1902].

in Eisessig gelöst, aufgeklärt, und die nothwendigen Bedingungen, die zur Bildung des Triphenylmethyls, des Triphenylmethans oder des Hexaphenyläthans führen, mit Sicherheit festgestellt. Die Erkenntniss des Einflusses der Salzsäure auf Triphenylmethyl bot auch eine Gelegenheit, die Richtigkeit der von anderer Seite ausgesprochenen Ansicht, dass Metalle nicht Chlor, sondern Chlorwasserstoff aus Triphenylchlormethan abspalten, experimentell zu prüfen.

### *I. Sind die gechlorten Aether Condensationsmittel?*

Die für diese Versuche benutzten Aether wurden nach der Methode von Favre<sup>1)</sup> dargestellt. Eine Mischung von Formaldehyd (40-proc.) und der entsprechenden Alkohole wurde mit Salzsäuregas unter Kühlung gesättigt, die abgehobene Schicht des Aethers über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Der Chlordimethyläther und der Chlormethyläthyläther wurden unter atmosphärischem Drucke und die höheren Glieder bei 20—30 mm fractionirt. Abgewogene Mengen des Triphenylmethyls, 1—2 g, wurden mit 15 ccm einer Benzollösung der gechlorten Aether, die 15, 25, 50, 75 pCt. der verschiedenen Aether enthielten, bei Zimmertemperatur behandelt. Die gelben Lösungen des Triphenylmethyls entfärbten sich schon nach 3—4 Stunden in den den Chlordimethyläther enthaltenden Röhren, die Geschwindigkeit des Entfärbens war proportional der Menge des vorhandenen Aethers. Das Verschwinden der Farbe zeigte, dass die Polymerisation des ungesättigten Kohlenwasserstoffes eine vollständige ist, wie es sich auch beim Verarbeiten der Reactionsproducte herausstellte. Die Röhren mit Chlormethyläthyläther verlangten zum Entfärben der gelben Lösung mehr Zeit, ungefähr 20 Stunden, während die Lösungen mit den höheren Aethern keine Verminderung der Farbe zeigten, selbst nach Verlauf einer ganzen Woche. Die Vermuthung, dass die unter vermindertem Drucke fractionirten Aether darum nicht polymerisirend wirkten, weil sie ganz von Salzsäure befreit waren, wurde experimentell bestätigt: durch Einleiten von wenig gasförmiger Salzsäure wurde auch diesen Aethern die Polymerisationsfähigkeit verliehen. Dass das Vorhandensein der Salzsäure die wichtigste Bedingung für die Condensation ist, folgt mit Sicherheit aus den unten zu beschreibenden Versuchen. Ob sie aber die Einzige ist, bin ich, trotz aller Bemühungen, jetzt noch nicht in der Lage zu entscheiden. Nach sechswöchentlichem Stehen haben sich allmählich die auch mit Propyl- und Butyl-Aether vermischten Benzollösungen des Triphenylmethyls vollkommene entfärbt. Die gechlorten Aether sind äusserst unbeständig, und ihre Reactionsfähigkeit gegen die Feuchtigkeit der Luft wird selbst von derjenigen des Acetyl-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 11, 381 [1894].

chlorids nicht übertroffen.<sup>1)</sup> Aus diesen Gründen ist es sehr schwer, sie rein zu erhalten, und noch schwerer, sie auf längere Zeit ohne Zersetzung aufzubewahren. Ob sich daher die langsame Polymerisation des Triphenylmethyls durch die allmähliche Zersetzung der gechlorten Aether unter Bildung von Salzsäure erklären lässt, ist schwer zu entscheiden. Der folgende Versuch macht es jedoch wahrscheinlich, dass mit dem Ausbleiben von Salzsäure sich keine Polymerisation, selbst nach mehreren Wochen, wahrnehmen lässt.

Frisch dargestellter Chlordimethyläther (Sdp. 57—60°) wurde durch Durchleiten eines sorgfältig getrockneten Kohlendioxidstromes binnen fünf Stunden von Salzsäure vollkommen befreit. Kleine Kügelchen, ähnlich wie die für die Elementaranalyse von Flüssigkeiten, wurden mit dem Aether in einem Vacuum-Exsiccator über Natronkalk schnell gefüllt und zugeschmolzen. In ein Röhrchen wurde eine Mischung von 1.53 g Triphenylmethyl mit 8 ccm Benzol, sowie ein Kügelchen mit 1.6 g Aether eingeschmolzen, und in ein anderes eine ähnliche Mischung von 1.6 g Triphenylmethyl, 8 ccm Benzol und 2.96 g Aether. Die Kügelchen wurden erst nach dem Einschmelzen der Röhren durch Schütteln zertrümmert. Bis jetzt, nach fünfwöchentlichem Stehen, haben die Lösungen ihre ursprüngliche gelbe Farbe fast ohne Veränderung bewahrt.

## II. Condensation mittels Salzsäure.

Das Triphenylmethyl lässt sich sehr leicht durch Salzsäure in das Hexaphenyläthan verwandeln. Die Geschwindigkeit der Polymerisation hängt von der Concentration der Säure ab. Am glattesten scheint sich diese Reaction in der Benzollösung des Triphenylmethyls zu vollziehen. Zu allen unten angegebenen Versuchen wurde die leicht krystallinisch erhaltliche Essigester Verbindung des Triphenylmethyls angewendet.

1. 1.40 g Triphenylmethyl wurde in 15 ccm einer kalt gesättigten Benzollösung von Chlorwasserstoff gelöst. Die gelbe Farbe des Triphenylmethyls verschwand nach einer halben Stunde. Das Benzol wurde bei Zimmertemperatur verdampft und der weisse Rückstand mit viel Aether, in welchem das Hexaphenyläthan nur sehr wenig löslich ist, gewaschen. Die Ausbeute an rohem Hexaphenyläthan (Schmp. 210°) betrug 1.05 g; berechnet 1.21 g. Durch Fällen seiner Benzollösung mittels heissen Alkohols wurde der Kohlenwasserstoff in schönen, bei 225—226° schmelzenden Krystallen erhalten; die Ausbeute an reiner Verbindung betrug 0.95 g. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol-Eisessig schmolzen die schneeweissen Krystalle bei 226—227° (uncorr.), gerade wie das mittels Silber oder Zinn direct aus Triphenylchlormethan erhaltene Präparat.

2. 1.82 g Triphenylmethyl wurde in 12 ccm ganz trockenem Benzol das  $\frac{1}{4}$  n-Salzsäure eunthielt, gelöst. Die Polymerisation war complet in 10 Stunden.

<sup>1)</sup> Vergl. Wedekind, Chem. Centrbl. 1902, II, 1301; Gaspari, Gaz. chim. ital. 27, [II], 297.

Das Reactionsproduct wurde wie bei 1. verarbeitet. Die Ausbeute betrug 1.19 g an rohem Hexaphenyläthan, und 0.990 g an reiner, bei 226—227° schmelzender Verbindung.

3. 1.6 g Triphenylmethyl wurden in 10 ccm Benzol gelöst, mit 5 ccm Salzsäure enthaltendem Aether versetzt und das Röhrchen zugeschmolzen. Ueber Nacht entfärbte sich die Lösung vollkommen, und das Rohr war mit langen, weissen Krystallen des in Aether schwer löslichen Hexaphenyläthans gefüllt. Die Ausbeute betrug 1.20 g, d. h. 89 pCt. der Theorie. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol-Alkohol und Benzol-Petroleumäther war es ganz rein und schmolz bei 226—227°.

Das Triphenylmethyl lässt sich mittels Salzsäure auch dann condensiren, wenn Aether als Lösungsmittel gebraucht wird, ebenso durch Schütteln einer Benzollösung des Kohlenwasserstoffes mit einer concentrirten wässrigen Salzsäurelösung, aber die Bedingungen für eine gute Ausbeute in diesen Fällen sind bis jetzt noch nicht festgestellt worden. Wasser scheint oxydirend auf das Triphenylmethyl zu wirken.

### III. Einwirkung von Metallen auf Triphenylchlormethan in Eisessig.

#### Einwirkung von Silber und Zinn.

Ich habe gezeigt<sup>1)</sup>, dass durch die Einwirkung von Silber und Zinn auf eine Eisessiglösung von Triphenylchlormethan in der Kälte Triphenylmethyl entsteht, in der Wärme aber Hexaphenyläthan. Die zu jener Zeit gegebene Erklärung, dass die Polymerisation durch den heissen Eisessig hervorgerufen wird, lässt sich nicht länger aufrecht erhalten. Auch in diesem Falle ist die Bildung des Hexaphenyläthans dem Vorhandensein der Salzsäure zuzuschreiben. In der Kälte wirkt nämlich Essigsäure auf Triphenylchlormethan nur sehr langsam und wenig ein, in der Hitze aber viel kräftiger. In beiden Fällen stellt sich ein Gleichgewicht ein,



wobei in der Kälte nur wenig, in der Wärme aber viel mehr Salzsäure vorhanden ist, wie ich mich durch mehrere Versuche überzeugt habe.

Wenn also eine kalte Eisessiglösung von Triphenylchlormethan mit Metallen, wie Silber oder Zinn, behandelt wird, so wird der grösste Theil der Chlorverbindung von den Letzteren angegriffen, ehe sie sich in die Acetylverbindung umwandelt. Aus diesen Gründen können sich nicht genügende Mengen von Salzsäure bilden, um eine Polymerisation des entstandenen Triphenylmethyls hervorzurufen. 2 g der Chlorverbindung in 120 ccm Eisessig wurden mit 2 g molecularem Silber 12 Tage unter öfterem Schütteln aufbewahrt. Bei der Verar-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3916 [1902].

beitung des Reactionsproductes wurden 0.5 g Triphenylmethyl erhalten, aber keine Spur von Hexaphenyläthan, weder in dem an der Luft gebildeten Triphenylmethylperoxyd, noch in der Eisessiglösung. Anders aber verläuft die Reaction in der Wärme: während ein Theil der Chlorverbindung mit dem vorhandenen Metall Triphenylmethyl giebt, setzt sich ein anderer Theil zur selben Zeit unter Bildung von Salzsäure in die Acetylverbindung um. Die so entstandene Salzsäure verwandelt nun ihrerseits das gebildete Triphenylmethyl in Hexaphenyläthan. Es ist also erklärlich, warum die Ausbeuten an Hexaphenyläthan grösser waren, wenn Zinn anstatt Silber angewendet wurde, da zweifellos das entstehende Stannochlorid sich bis zu einem gewissen Grade mit der heissen Essigsäure unter Bildung von Salzsäure umsetzt. Da nach dem Verfahren von Ullmann und Borsum<sup>1)</sup> Salzsäure und Stannochlorid vom Anfang an zugegeben werden, so sind die Ausbeuten an Hexaphenyläthan noch grösser; denn je mehr Salzsäure vorhanden ist, desto mehr lässt sich die Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Triphenylchlor- und Triphenylacetyl-Methan zu Gunsten der Bildung des Ersteren erwarten.

#### Einwirkung von Zink.

Es wurde von mir schon früher mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Zink auf Triphenylchlormethan in Eisessig abweichende Resultate erhalten wurden. Aus zehn verschiedenen Versuchen mit granulirtem Zink in der Hitze wurden in nur vier Fällen kleine Mengen von Hexaphenyläthan erhalten. Eine eingehendere Untersuchung dieser Erscheinung hat festgestellt, dass auch hier das erste Stadium der Reaction Triphenylmethyl ist. Da aber Zink, wie wohlbekannt, ein viel stärkeres Reductionsmittel als Zinn und Silber ist, so wird sich die Umwandlung des gebildeten Triphenylmethyls unter diesen Umständen nach zwei ganz verschiedenen Richtungen zu vollziehen streben: erstens, wird die Salzsäure, die durch das Zink noch unzersetzt gebliebenen ist, auf das Triphenylmethyl polymerisirend wirken, und zweitens, wird das stark reducirende Zink das Triphenylmethyl zum Triphenylmethan zu reduciren streben. Diese beiden Reactionen können natürlich gleichzeitig vor sich gehen, oder die eine oder andere kann, je nach der Beschaffenheit des Zinkes, in vorwiegendem Maasse stattfinden. Die Ergebnisse der folgenden Versuche liefern den experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme.

1. 0.7 g Triphenylchlormethan wurden in 50 ccm Eisessig gelöst, und mit 3 g Zinkpulver, das ein wenig grober als Zinkstaub und fast ganz frei von Zinkoxyd war, versetzt. Die Mischung wurde fünf Minuten geschüttelt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2878 1902].

und rasch filtrirt. Die gelbe, Triphenylmethyl enthaltende Lösung lieferte an der Luft 0.150 g Triphenylperoxyd. Nach dem Abfiltriren des Peroxyds und Verdünnen der Lösung mit Wasser wurde eine Mischung von Triphenylmethan und Triphenylcarbinol erhalten, die sich durch Umkrystallisiren aus Benzol von einander trennen liessen. Hexaphenyläthan konnte nicht entdeckt werden.

2. Eine Mischung von 2 g Triphenylchlormethan, 5 g Zinkpulver und 120 ccm Eisessig wurde in einer Schmelzröhre bei Zimmertemperatur 24 Stunden aufbewahrt. Die filtrirte Lösung war fast ganz farblos und lieferte an der Luft kein Peroxyd. Durch Fällen der Lösung mit Wasser wurde nur reines Triphenylmethan erhalten. Auch in diesem Falle wurde keine Spur von Hexaphenyläthan entdeckt.

3. Um die Zerstörung der Salzsäure durch das Zink, sowie die reducirende Wirkung des Metalles zu vermindern, wurden in diesem Versuche anstatt des Pulvers Zinkstreifen verwendet. 0.5 g Triphenylchlormethan wurde in der Kälte in 60 ccm Eisessig, in die vorher ein wenig gasförmige Salzsäure eingeleitet wurde, gelöst und mit 2 g Zinkstreifen versetzt. Nachdem die stürmische Gasentwicklung bedeutend nachgelassen und die gelbe Lösung sich entfärbt hatte, wurde die Mischung verarbeitet. Hexaphenyläthan wurde in einer Ausbeute von 0.100 g erhalten. Der Rest der Chlorverbindung wurde zum Triphenylmethan reducirt.

4. Die Versuche von Ullmann und Borsum wurden wiederholt, wobei eine warme Eisessiglösung von Triphenylchlormethan mit Zinkstreifen, Stannochlorid und Salzsäure in der Wärme behandelt wurde. Die Ausbeute an Hexaphenyläthan stieg auf 50—70 pCt. der Theorie.

Die Resultate dieser Versuche beweisen also, dass Triphenylmethyl das erste Product der Einwirkung von Zink auf Triphenylchlormethan in Eisessig ist, und dass dieses erst durch äussere Verhältnisse und Agentien eine weitere Umwandlung erleidet.

### Reduction und Polymerisation des Triphenylmethyls.

Um nun jeden Zweifel über den Gang der oben beschriebenen Reaction zu beseitigen, erschien es mir wichtig zu zeigen, dass, ausgehend von dem Triphenylmethyl selbst, anstatt von der Chlorverbindung, die Reaction entweder in die eine oder in die andere Richtung geleitet werden kann.

1. 2.9 g der reinen Verbindung Triphenylmethyl-Essigester wurden in 100 ccm Eisessig, in welchem sie nur wenig löslich ist, suspendirt, und die zugeschmolzene Flasche mehrere Wochen in einem Thermostaten bei 25° geschüttelt. Nach fünfwöchentlichem Aufbewahren wurde die Flasche geöffnet. Beim Verarbeiten konnte keine Spur von Hexaphenyläthan oder Triphenylmethan entdeckt werden.

2. 1.4 g Triphenylmethyl wurden in 10 ccm Benzol gelöst, mit 40 ccm Eisessig und 3 g Zinkpulver versetzt und unter Zuleitung von Kohlendioxyd mässig erwärmt. Gefunden: 0.110 g Triphenylmethylperoxyd und 0.950 g Triphenylmethan (berechnet, 1.07 g), das nach einmaligem Krystallisiren aus Benzol

vollkommen rein war und bei 92–93° schmolz. Hexaphenyläthan wurde in dem Reactionsproducte nicht gefunden.

3. 1.9 g Triphenylmethyl, 5 g Zinkpulver und 100 ccm Eisessig wurden in einer Einschmelzröhre 24 Stunden aufbewahrt. Gefunden: 0.120 g Triphenylmethylperoxyd und 1.370 g (berechnet: 1.485 g) Triphenylmethan. Die Bildung von Hexaphenyläthan konnte nicht nachgewiesen werden.

4. 1.6 g Triphenylmethyl, in 120 ccm  $\frac{1}{4}$ -n-Salzsäure enthaltendem Eisessig gelöst, wurden drei Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt. Aus dem Reactionsproducte wurden erhalten: 0.3 g unverändertes Triphenylmethyl, 0.150 g Triphenylcarbinol und 1.1 g einer Verbindung, die in jeder Hinsicht dem Hexaphenyläthan ähnlich war, die aber trotz wiederholten Umkrystallisirens aus verschiedenen Solventien bei 222–223° schmolz, während Hexaphenyläthan aus anderen Quellen an demselben Thermometer den Schmp. 226° zeigte.

5. 1.82 g Triphenylmethyl wurden in einer Mischung von 10 ccm Benzol und 40 ccm  $\frac{1}{4}$ -n-Salzsäure (in Eisessig) gelöst und drei Tage auf der Maschine geschüttelt. Das Reactionsproduct lieferte: 0.120 g Triphenylmethylperoxyd, ungefähr 0.150 g Carbinol und 1.23 g derselben, bei 223° schmelzenden Verbindung wie beim Versuch (4).

Es ist mir, trotz aller Bemühungen nicht gelungen, den Schmelzpunkt der Verbindung aus den Versuchen (4) und (5) auf 226° zu bringen. Eine Benzol-Lösung dieses Körpers wurde nach Ullmann und Borsum<sup>1)</sup> wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, bis beide Lösungen farblos blieben. Die Benzol-Lösung wurde mit festem Kali gekocht und eingedampft. Nach dem Umkrystallisiren des Rückstandes aus Benzol-Alkohol und darauf aus Benzol-Essigsäure wurde die Verbindung in schneeweissen, anscheinend ganz reinen Krystallen erhalten. Diese fingen bei 216° gerade an weich zu werden und schmolzen bei 224° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 226° klar wurde. Ein weiteres Umkrystallisiren aus Nitrobenzol, Pyridin, Essigester, etc. veränderte den Schmelzpunkt nicht mehr. Der Körper ist in seinem Aussehen, in seinen Lösungsverhältnissen in verschiedenen Solventien, in der Widerstandsfähigkeit gegen concentrirte Schwefelsäure bei 100°, dem Hexaphenyläthan so ähnlich, dass man kaum daran zu zweifeln braucht, dass die beiden Körper identisch sind. Wenn wir aber auch zur Zeit die Ergebnisse dieser Versuche in Bezug auf die Polymerisation des Triphenylmethyls mittels Salzsäure in Eisessig bei Seite lassen, so bleibt uns doch die Thatsache, dass Triphenylmethyl sich in verschiedenen Solventien, wie Benzol, Aether, gechlorten Aethern u. s. w., mittels Salzsäure leicht zum Hexaphenyläthan condensiren lässt. Man darf daher mit Recht aus experimentellen Gründen schliessen, dass bei der Einwirkung von Zink auf Triphenylchlormethan in Essigsäure das erste Product

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2879 [1902].

das Triphenylmethyl ist, und erst dieses, je nach den vorhandenen Versuchsbedingungen, zum Triphenylmethan reducirt oder zum Hexaphenyläthan polymerisirt wird.

#### Darstellung des Triphenylmethans.

Aus dem oben Erwähnten ist ersichtlich, dass für die erfolgreiche Darstellung des Triphenylmethans aus Triphenylchlormethan zwei Bedingungen nothwendig sind. Erstens, muss die Reaction in der Kälte, höchstens bei nur gelindem Erwärmen ausgeführt werden, damit die Bildung von Salzsäure vermieden bleibt; zweitens, ist es zweckmässig, die Reaction in einer sauerstofffreien Atmosphäre sich vollziehen zu lassen, da sonst das zuerst gebildete Triphenylmethyl zum Peroxyd oxydirt werden könnte, ehe es die Reduction erleidet. Da das Triphenylchlormethan jetzt ein leicht zugänglicher Körper geworden ist<sup>1)</sup>, so kann das Triphenylmethan auf diese Weise in beliebigen Mengen leicht erhalten werden, wie der folgende Versuch zeigt.

15 g rohes, fein zerriebenes Triphenylchlormethan wurden mit 60 ccm Eisessig, in welchem es nur wenig löslich ist, übergossen, mit 15 g Zinkpulver versetzt und unter Zuleitung von Kohlendioxyd mittels einer gut wirkenden Turbine mehrere Stunden bei Zimmertemperatur in Bewegung erhalten. Die Mischung wurde dann gelinde erwärmt, filtrirt und das Zink mit warmem Eisessig gewaschen. Zu der filtrirten Lösung wurde nun Wasser in kleinen Portionen zugegeben, wobei sich das Triphenylmethan in schönen, schwach gelben Krystallen ausschied, die an der Saugpumpe filtrirt und tüchtig mit Wasser gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 12.45 g, d. h. 92.2 pCt. der berechneten Menge. Einmal aus Benzol umkrystallisirt, war der Körper vollkommen rein und schmolz bei 92–93°. Die Mischung von Zink und Zinkoxyd wurde mit 100 ccm warmem Benzol ausgezogen und beim Verdampfen der Lösung 0.59 g Triphenylmethylperoxyd, aber keine Spur von Hexaphenyläthan erhalten.

#### IV. Reduction des Carbinols.

In ihrer Untersuchung über Hexaphenyläthan geben Ullmann und Borsum an<sup>2)</sup>, dass das durch die Einwirkung von Zink auf Triphenylchlormethan in 90-procentiger Essigsäure erzeugte Hexaphenyläthan eigentlich durch die Reduction des intermediär gebildeten Triphenylcarbinols entsteht. Demgemäss haben sie auch Hexaphenyläthan durch Behandeln einer Essigsäurelösung des Carbinols mit Zink, Stannochlorid und Salzsäure erhalten. Meiner Meinung nach ist gerade das Umgekehrte der Fall. Bei dem Verfahren von Ullmann und Borsum entsteht nämlich erst aus dem Carbinol das Triphenylchlormethan, darauf wird dieses durch das vorhandene Zink zum Tri-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 3144 [1900].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 2878 [1902].



phenylmethyl reducirt, und dieses seinerseits unter dem Einflusse der Salzsäure zum Hexaphenyläthan condensirt. K e h r m a n n und W e n t z e l<sup>1)</sup> haben bemerkt, dass in Aether gelöstes Triphenylcarbinol durch rauchende Salzsäure in das entsprechende Chlorid übergeführt wird. B a e y e r und V i l l i g e r<sup>2)</sup> haben durch Einleiten von trockner Salzsäure in eine ätherische Lösung von Trianisylcarbinol Trianisylchlormethan erhalten. Ich selbst habe gezeigt<sup>3)</sup>, dass wenn Salzsäure in eine trockne Benzollösung des Carbinols eingeleitet wird, sich das Carbinol glatt in das Chlorid verwandelt, wobei die Lösung von Anfang bis zu Ende der Reaction farblos bleibt. Auf Grund dieser Erfahrungen darf man voraussetzen, dass sich das Carbinol mittels Salzsäure leicht in das Chlorid überführen lässt, wenn man Essigsäure, ein stark Wasser entziehendes Lösungsmittel, benutzt. Die folgenden Versuche zeigen die Richtigkeit dieser Vermuthung. Das für die Versuche gebrauchte Carbinol wurde aus dem Chlorid durch Erhitzen auf dem Wasserbade mit 95-procentiger Schwefelsäure erhalten. Es wurde mit Wasser gefällt und aus Petroleumäther krystallisirt<sup>4)</sup>.

1. 2 g Carbinol wurden in 30 ccm heissem Eisessig gelöst und mit 2.3 ccm concentrirter (spec. Gewicht 1.2) Salzsäure versetzt. Der beim Kühlen ausgeschiedene krystallinische Niederschlag wurde abfiltrirt, mit kalter Essigsäure gewaschen und im Vacuumexsiccator über Natronkalk drei Tage lang getrocknet. Die Ausbeute war 1.7 g. Der Körper erwies sich als fast reines Triphenylchlormethan und schmolz gegen 106°.

0.7690 g Sbst.: 0.3700 g AgCl.

$(C_6H_5)_3CCl$ . Ber. Cl 12.75. Gef. Cl 11.90.

Dass wir es hier nicht mit einem salzsauren Oxoniumsalz des Carbinols zu thun haben, folgt aus dem Umstande, dass das erhaltene Chlorid leicht mittels frisch dargestellten Natriumäthylats in die entsprechende Aethoxyverbindung,  $(C_6H_5)_3C.O.C_2H_5$ , übergeführt wird.

2. 2 g Carbinol wurden in 30 ccm 95-procentiger Essigsäure gelöst und mit 2.5 g concentrirter Salzsäure versetzt. Beim Kühlen schieden sich 1.53 g des Chlorids aus.

0.6330 g Sbst.: 0.3035 g AgCl.

$(C_6H_5)_3CCl$ . Ber. Cl 12.75. Gef. Cl 11.84.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1199 [1902].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 3815 [1901].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 2401 [1902]. Vergl. Bistrzycki und Herbst, diese Berichte 35, 3140 [1902].

<sup>4)</sup> Wenn man das Carbinol aus Alkohol umzukrystallisiren wünscht, muss man dafür Sorge tragen, dass alle Schwefelsäure ausgewaschen wird, da sich sonst das Carbinol in den entsprechenden Aether verwandelt. Ein Tropfen Schwefelsäure in 20 ccm Alkohol genügt, um 1 g Carbinol zu ätherificiren.

3. 2 g Carbinol wurden in 40 ccm 90-procentiger Essigsäure gelöst und mit 2.5 g concentrirter Salzsäure versetzt. Beim Kühlen schieden sich 1.7 g fast reines, nur wenig Chlorid enthaltendes Carbinol aus.

Natürlich ist aus den Versuchen 1 und 2 nicht zu schliessen, dass in der Lösung vor dem Ausrystallisiren ebenso viel Chlorid existirte, wie die angegebenen Mengen des festen Körpers. Mit Sicherheit lässt sich nur behaupten, dass sich ein gewisses Gleichgewicht zwischen dem Carbinol und dem gebildeten Chlorid einstellt:



Die Ausscheidung des festen Chlorids würde zu weiterer Bildung von Chlorid in der Lösung führen. Wenn man jedoch zu einer solchen Lösung, wie die in den Versuchen 1 und 2, Zink zugiebt, so wird das Chlorid zum Triphenylmethyl reducirt. Die Zerstörung des Chlorids auf diesem Wege würde in demselben Sinne, wenn auch nicht in demselben Maasse, auf die Verschiebung des Gleichgewichtes des Systems, Carbinol-Chlorid, wirken, wie das Ausrystallisiren des festen Chlorids. Die Bildung von Hexaphenyläthan durch die Einwirkung von Zink auf eine Mischung von Triphenylcarbinol, Salzsäure und Stannochlorid lässt sich daher so erklären, dass das Carbinol zuerst in das Chlorid übergeführt, dieses dann durch das Zink zum Triphenylmethyl reducirt und das Letztere mittels der vorhandenen Salzsäure polymerisirt wird. Diese Interpretation lässt sich leicht experimentell bestätigen. Man löse ein Gramm Carbinol in 50 ccm Eisessig und schüttele sodann eine Hälfte der Lösung, mit 0.5 ccm Wasser versetzt, mit Zinkpulver. Die charakteristische gelbe Farbe des Triphenylmethyls zeigte sich dann nicht im geringsten, selbst nicht vorübergehend, weder in der Kälte noch bei gelindem Erwärmen. Die filtrirte Lösung liefert nun Triphenylcarbinol. Der anderen Hälfte gebe man mehrere Tropfen (nicht zu viel) concentrirte Salzsäure zu und schüttele sie ebenfalls mit Zinkpulver. Die Farbe der Lösung schlägt nun in gelb um<sup>1)</sup>. Nach eine Minute langem Schütteln wird die Mischung rasch filtrirt. Die stark gelbe Lösung entfärbt sich an der Luft, wobei sich das charakteristische, krystallinische Triphenyl-

<sup>1)</sup> Das Carbinol löst sich in Eisessig farblos. Bei Zugabe von Salzsäure wird die Lösung gelb; die Farbe wird intensiver beim Erwärmen. Wahrscheinlich beruht diese Erscheinung auf einer Dissociation des entstandenen Triphenylchlormethans in der Essigsäure in die Ionen  $(C_6H_5)_3C^+ + Cl^-$ . Ich möchte bei dieser Gelegenheit bemerken, dass die von mir früher zeitweilig vorgeschlagenen Benennungen »Pseudodissociation und Pseudoion« seit der Publication der Abhandlung Walden's (Diese Berichte 35, 2018 [1902]) nicht mehr nöthig sind. Wie Walden so ausführlich gezeigt hat, haben wir es hier mit einer echten Dissociation zu thun.

peroxyd ausscheidet, was allerdings auf das Vorhandensein von Triphenylmethyl hindeutet.

Noch besser lässt sich dieser Vorgang beobachten, wenn man Silber anstatt Zink in diesen Versuchen anwendet.

Die von Ullmann und Borsum zuerst ausgesprochene Ansicht<sup>1)</sup>, dass zum Gelingen der Bildung von Hexaphenyläthan das Vorhandensein von Salzsäure nothwendig sei, ist daher ganz richtig. Jedoch ist es nicht nöthig, für die Bildung des Kohlenwasserstoffes aus Triphenylchlormethan Salzsäure als solche zuzugeben. Auch spielt Wasser bei dieser Reaction, im Gegensatz zu der Ansicht von Ullmann und Borsum, gar keine directe Rolle.

*V. Spalten die Metalle aus Triphenylchlormethan Chlor oder Chlorwasserstoff ab?*

Die Erkenntniss des Einflusses der Salzsäure auf Triphenylmethyl bot eine Gelegenheit, die oben gestellte Frage experimentell zu entscheiden. Zecchini<sup>2)</sup> zeigte, dass selbst eine sehr verdünnte Salzsäurelösung in verschiedenen organischen Solventien auf Zink energisch einwirkt. Wenn also angenommen würde, dass durch die Einwirkung von Zink auf Triphenylchlormethan in Benzol Salzsäure abgespalten wird, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die sich allerdings langsam bildende Säure durch das Metall zerstört wird, ehe sie auf das entstandene »Triphenylmethyl« polymerisirend wirken könnte. Der unter diesen Umständen sich bildende Wasserstoff könnte entweder das »Triphenylmethyl« zum Triphenylmethan reduciren, oder möglicher Weise das Benzol hydriren. Und wirklich entsteht auch bei dieser Reaction stets ungefähr 3—5 pCt. Triphenylmethan. Ich habe daher nach anderen Metallen gesucht, die Triphenylmethyl erzeugen und gleichzeitig von Salzsäure unter den Versuchsbedingungen nicht angegriffen werden. Ein solches Metall ist Quecksilber. Ich habe mich durch wiederholte Versuche überzeugt<sup>3)</sup>, dass eine trockne Benzollösung von Salzsäure Tage lang mit reinem Quecksilber aufbewahrt werden kann, ohne dass dabei mehr als eine Spur von Salzsäure verloren geht. Wenn also Triphenylchlormethan in gut verschlossenen Gefässen mit Quecksilber behandelt wird und Salzsäure dabei entsteht, so sollte sich mit der Bildung des Triphenylmethyls genug Salzsäure bilden, um das Erstere wenigstens theilweise zum Hexaphenyläthan zu condensiren. In den folgenden Versuchen wurde

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2879 [1902].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 27, 186 [1898].

<sup>3)</sup> Am. Chem. Journ. 25, 326 [1901].

nach Hulett<sup>1)</sup> frisch destillirtes Quecksilber verwendet und Gummiverbindungen jeder Art ganz vermieden.

1. Eine über Chlorcalcium getrocknete Benzollösung von Salzsäure enthielt in 25 ccm der Lösung 0.2406 g Säure. Eine Mischung von 20 g Quecksilber und 25 ccm dieser Lösung wurde unter gelegentlichem Schütteln in einem Fractionirkölbchen drei Tage lang aufbewahrt. Ein Strom von trockenem Kohlendioxyd wurde dann durch die Mischung geleitet und die ausgetriebene Salzsäure, die erst ein Chlorcalciumrohr passirte, in einer Silbernitratlösung aufgefangen. Gefunden 0.2346 g Salzsäure.

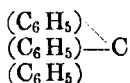
2. 2.84 g Triphenylchlormethan, in 50 ccm Benzol gelöst und mit 60 g Quecksilber versetzt, wurden unter denselben Bedingungen stehen gelassen. Darauf wurde ein Kohlendioxydstrom zwei Tage lang durch diese Mischung geleitet. In der Silbernitratlösung wurde nur 0.0015 g Salzsäure gefunden. Die Benzollösung wurde von dem Quecksilber abgehoben, filtrirt und der Luft ausgesetzt. Es bildete sich 1.75 g Triphenylmethylperoxyd. Das Filtrat, sowie das Peroxyd wurden auf's sorgfältigste durch fractionirte Krystallisation auf die Anwesenheit von Hexaphenyläthan untersucht, aber selbst die letzten 0.010 g zeigten den für das Peroxyd richtigen Schmelzpunkt.

3. 2.52 g Triphenylchlormethan wurden in 30 ccm Benzol, die 0.290 g Salzsäure enthielten, gelöst und mit 60 g Quecksilber versetzt. Nach eintägigem Stehen, unter öfterem Schütteln, wurde die Salzsäure mittels Kohlendioxyds aus der Lösung ausgetrieben. Gefunden 0.284 g Salzsäure. Die Benzollösung lieferte nun 0.006 g Peroxyd und 0.810 g Hexaphenyläthan.

4. Der Versuch wurde wie bei 3. ausgeführt, die Benzollösung enthielt aber nur 0.092 g Salzsäure. 1.32 g Triphenylchlormethan lieferten 0.125 g Triphenylmethylperoxyd und 0.9 g Hexaphenyläthan.

5. 2.25 g Triphenylchlormethan wurden in 30 ccm Benzol, die 0.040 g Salzsäure enthielten, gelöst und mit Quecksilber längere Zeit behandelt. Das Reactionsproduct lieferte 0.250 g Peroxyd und 0.220 g Hexaphenyläthan.

Aus den Ergebnissen der obigen Versuche darf man schliessen, dass bei der Behandlung von Triphenylchlormethan in Benzol mit Quecksilber keine Salzsäure entsteht. Im Falle, dass diese sich bildet, könnte sie leicht durch Austreiben entdeckt werden, und die Benzollösung würde dann wenigstens eine kleine Menge von Hexaphenyläthan enthalten. Da aber Quecksilber mit Triphenylchlormethan das identische »Triphenylmethyl« wie andere Metalle liefert, so folgt, dass das »Triphenylmethyl« in allen Fällen nicht durch Abspaltung von Chlorwasserstoff<sup>2)</sup>, sondern von Chlor allein entsteht. Die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes als



<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. **33**, 614 [1900].

<sup>2)</sup> Nef, Ann. d. Chem. **309**, 169 [1899]; Kehrman und Wentzel, diese Berichte **34**, 3815 [1901].

