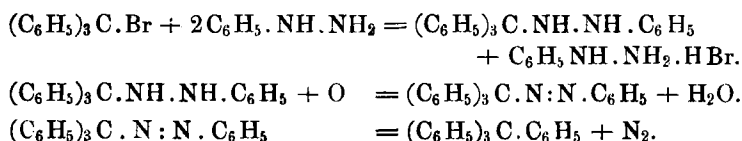


211. M. Gomberg und H. W. Berger: Ueber Tetraphenylmethan.

(Eingegangen am 28. März 1903.)

Vor einigen Jahren hat der Eine von uns¹⁾ eine Methode für die Darstellung des Tetraphenylmethans mitgeteilt. Die Vermuthung, dass Triphenylmethanazobenzol sich wie ein aliphatischer Azokörper verhalten würde, besonders insofern, dass es beim Erhitzen auf ca. 100° den Stickstoff verliert, hat sich durch das Experiment bestätigen lassen. Die Methode für die Gewinnung des Tetraphenylmethans bestand darin:



Nun war aber die Ausbeute an Kohlenwasserstoff äusserst klein, nicht mehr als 4 pCt. der berechneten Menge. Die kleine Menge, 0.5 g, gestattete zur Zeit nur die Feststellung des Schmelzpunktes und der Zusammensetzung, sowie eine Molekulargewichtsbestimmung etc. Da seit dem Erscheinen der obigen Abhandlung das Triphenylchlormethan ein leicht zugänglicher Körper geworden ist, so haben wir uns entschlossen, den erwähnten Kohlenwasserstoff in grösserer Menge darzustellen, um mit Sicherheit festzustellen, ob der Kohlenwasserstoff wirklich Tetraphenylmethan ist. Wir haben ungefähr 800 g Triphenylmethan verarbeitet und 20 g des Kohlenwasserstoffes erhalten. Nachdem wir uns mit dem Studium dieses Körpers längere Zeit beschäftigt hatten, erschien die Abhandlung von Baeyer und Villiger²⁾, in der mitgeteilt wurde, dass die Bildung des Oxytetraphenylmethans durch Condensation von Triphenylcarbinol mit Phenol sich sehr leicht bewirken lasse³⁾. Der Plan der Untersuchung wurde daraufhin geändert, und so haben wir nun die Darstellung des Tetraphenylmethans aus dem genannten Oxyderivat unternommen, da diese Methode die Constitution des Kohlenwasserstoffes unzweifelhaft feststellen würde. Die in dem letzten Hefte der Berichte erschienene Abhandlung von Ullmann und Münzhuber⁴⁾ macht es aber unnöthig, die geplante Untersuchung fortzuführen. Es ist diesen Forschern nämlich gelungen, das Tetraphenylmethan aus dem Aminotetraphenylmethan glatt zu erhalten. Der auf diesem Wege dargestellte Körper ist identisch mit

¹⁾ Diese Berichte 30, 2043 [1897]. ²⁾ Diese Berichte 35, 3013 [1902].

³⁾ Diese Berichte 35, 3018 [1902]. ⁴⁾ Diese Berichte 36, 404 [1903].

dem von uns aus Triphenylmethanazobenzol erhaltenen. Da Ullmann und Münzhuber beabsichtigen, die Untersuchung dieses Gegenstandes fortzuführen, so werden wir die von uns gewonnenen Ergebnisse in Kürze mittheilen und die Untersuchung abbrechen.

Triphenylmethan-hydrazobenzol.

Wir haben die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Triphenylchlormethan in verschiedenen Solventien untersucht und gefunden, dass die Reaction sich am besten in Aether vollzieht. 100 g der reinen Chlorverbindung werden in 2 L absolutem Aether gelöst und mit einem kleinen Ueberschuss der berechneten Menge von frisch destillirtem Phenylhydrazin versetzt. Die Zugabe des Phenylhydrazins muss langsam vor sich gehen, da sonst die Reaction sehr heftig werden kann. Das ausgeschiedene krystallinische Phenylhydrazinhydrochlorid lässt sich leicht auf der Saugpumpe abfiltriren. Beim Abdestilliren des Aethers erhält man gewöhnlich den Hydrazokörper als einen krystallinischen Rückstand. Sollte durch Vorhandensein eines Ueberschusses von Phenylhydrazin dies nicht der Fall sein, so wird der ölige Rückstand mit kaltem, absolutem Alkohol verrieben, um das Hydrazin zu lösen. Die nun krystallinisch gewordene Hydrazoverbindung wird abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute an rohem Triphenylmethanhydrazobenzol ist 90 pCt. der berechneten Menge. Diese Verbindung lässt sich aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisiren, wobei nur eine kleine Menge zum entsprechenden Azoderivat oxydirt wird. Die auf diese Weise gereinigte, schöne, fast farblose Verbindung schmilzt bei 136–137°.

Tschitschibabin¹⁾ hat durch Behandlung des Triphenylbrommethans mit Phenylhydrazin das Triphenylmethanhydrazobenzol nicht erhalten können. Wir haben jedoch nach der oben angegebenen Vorschrift diesen Körper aus Triphenylbrom- sowie aus Triphenylchlormethan wiederholt dargestellt und ihn unfehlbar in schön krystallinischem Zustande erhalten.

Triphenylmethan-azobenzol.

Nachdem wir verschiedenartige Methoden für die Oxydation der Hydrazoverbindung geprüft hatten, sind wir zu dem von Gomberg²⁾ vorgeschlagenen Verfahren zurückgekehrt. Der glatte Verlauf dieser Reaction hängt von dem Grade der Reinheit des Hydrazokörpers ab. Wir rathen daher, nur ganz reines Triphenylmethanhydrazobenzol für die Oxydation zum Azoderivat zu verwenden. In die in einer 40 cm

¹⁾ Diese Berichte 35, 4007 [1902]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 34, 961 [1902].

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 20, 775 [1898].

hohen Drechsel-Flasche befindliche Aetherlösung des Hydrazokörpers wird ein rascher Strom von salpetriger Säure eingeleitet. Die salpetrigen Dämpfe werden aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt und passiren, ehe sie in die Aetherlösung gelangen, eine leere, durch Eiswasser gekühlte Flasche. Die Endreaction lässt sich leicht erkennen. Nachdem alles vorhandene Triphenylhydrazobenzol oxydirt ist, vereinigt sich der Ueberschuss der salpetrigen Säure mit dem gebildeten Azokörper zu einer in Aether unlöslichen Verbindung¹⁾, wobei die klare, stark gelbe Lösung sich zu trüben anfängt. Das Einleiten der Säure wird nun unterbrochen, und die filtrirte Lösung zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Beim Abdestilliren des Aet'ers erhält man den Azokörper in prachtvollen, gelben Krystallen, die, über Natronkalk getrocknet, fast absolut rein sind. In mehreren Fällen haben wir eine quantitative Ausbeute erhalten. Die Verbindung kann aus Benzol, Alkohol oder Aether umkrystallisirt werden. Die reine Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 113 - 114°.

Tetraphenylmethan.

Beim Erhitzen auf 110° verliert das Triphenylmethanazobenzol den gesammten Stickstoff. Wir haben vergebens nach einem Lösungsmittel gesucht, in welchem die Azoverbindung beim Erhitzen auf die obige Temperatur glatt in Stickstoff und Tetraphenylmethan zerfallen würde.

Die Zersetzung des Triphenylmethanazobenzols wurde daher auch dieses Mal auf dem trocknen Wege ausgeführt.

Die fein gepulverte Azoverbindung wird mit der drei- bis vierfachen Menge von gereinigtem und sorgfältigst getrocknetem Sand vermischt. Die Mischung wird in kleinen Portionen in einen Destillirkolben eingetragen, der im Oelbade auf 100° erhitzt und durch welchen fortwährend ein Strom von Kohlendioxyd geleitet wird. Man Sorge dafür, dass nicht zu viel von der unzersetzten Azoverbindung in dem Kolben vorhanden ist, da sonst die Stickstoffentwicklung zu stürmisch werden könnte. Die Reactionsmischung wird mit Benzol ausgekocht und die filtrirte Benzollösung eingedampft. Bei längerem Stehen scheidet sich das Tetraphenylmethan in Nadeln aus, die von dem dicken Oel abgesaugt und mit Aether gewaschen werden. Die Ausbeute an rohem Kohlenwasserstoff schwankt, je nach dem Verlauf der Reaction, zwischen 2 und 5 pCt. der berechneten Menge. In einem Falle haben wir sogar eine Ausbeute von 20 pCt. erzielt. Wir haben im Ganzen aus 600 g der Azoverbindung 20 g des Kohlenwasserstoffes erhalten. Das Tetraphenylmethan lässt sich aus heissem Benzol

¹⁾ Diese Reaction wird weiter untersucht werden. Vergl. P. C. Freer, Am. Chem. Journ. 21, 50 [1899].

umkrystallisiren. Unser Product besass, ungleich demjenigen von Ullmann und Münzhuber, keine gelbe, sondern eine schwach graue Farbe. Es schmolz bei 280°. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol wurde es, im Gegensatz zu dem Product von Ullmann und Münzhuber, schneeweiss. Es schmolz dann bei 281.5—282° (uncorr.) und bei 285° an einem Anschütz-Thermometer (geprüft in der Reichsanstalt), das bis zum 250°-Punkte in's Bad eingetaucht war. Wir haben uns eine kleine Probe von Tetraphenylmethan nach der eleganten Methode von Ullmann und Münzhuber dargestellt und fanden, dass unser Product mit dem ihrigen identisch ist. Beide Proben zeigen dasselbe Verhalten gegen Benzol, Essigsäure, Aethylenbromid u. s. f.

Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben die folgenden Zahlen:

Naphtalin: 20.1 g Sbst.: 0.2678 g. Gefrierpunkterniedrigung 0.290°.
 » 20.1 » » 0.5630 » » 0.630°.

Mol.-Gew. Ber. 320. Gef. 317, 308.

Wir haben auch mehrere Bestimmungen mittels der Siedepunktmethode gemacht, indem wir Kohlenstofftetrachlorid und Benzol als Lösungsmittel anwendeten. Die erzielten Ergebnisse waren aber nicht befriedigend (405 und 411), da die Erhöhung des Siedepunktes, wegen der geringen Löslichkeit des Kohlenwasserstoffes in diesen Solventien, nur 0.08° und 0.05° betrug.

Nitroderivat.

Gomberg theilte mit, dass er beim Nitriren mittels rauchender Salpetersäure aus 0.107 g Tetraphenylmethan 0.166 g eines Nitroderivats erhalten habe, das beim Verdünnen der Säure mit Wasser bereits krystallinisch ausfiel. Die für ein Tetranitroderivat berechnete Menge war 0.167 g. Eine Stickstoffbestimmung ergab 11.68 pCt. (berechnet 11.20). Wir haben den Kohlenwasserstoff auch diesmal durch Lösen in kalter, rauchender Salpetersäure nitriert. Das Nitroproduct wurde aus Benzol und dann aus Essigester umkrystallisirt. Die schwach gelben Krystalle schmolzen bei ungefähr 330°.

0.3277 g Sbst.: 28.3 ccm N (24°, 740 mm).

(C₆H₄.NO₂)₄C. Ber. N 11.20.

(C₆H₄.NO₂)₃C.C₆H₅. Ber. » 9.23. Gef. N 9.40.

Eine andere Probe hat 9.65 pCt. Stickstoff ergeben.

Aus den Analysenzahlen ist zu schliessen, dass hier ein Trinitroderivat vorliegt. Es lässt sich nicht entscheiden, ob das von Gomberg als Tetranitrotetraphenylmethan beschriebene Product wirklich die ihm zugeschriebene Zusammensetzung besass, da die Verbrennung, wegen Mangel an Substanz, damals an dem rohen Körper selbst aus-

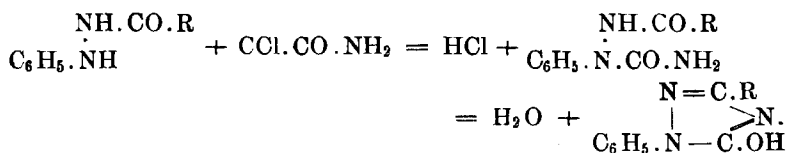
geführt werden musste. Das Trinitroproduct ergibt bei der Reduction mittels Zinkstaub, ähnlich wie das Tetranitroproduct, eine fuchsinfarbene Lösung, die anscheinend dasselbe Absorptionsspectrum zeigt, wie der aus Triphenylmethan dargestellte Farbstoff.

Ann Arbor, Mich., March 1903.

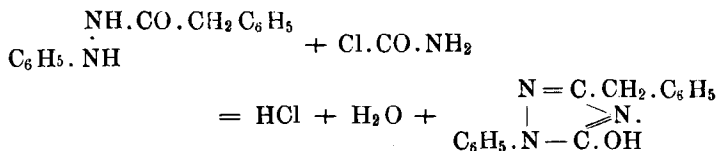
212. Hans Rupe und Gustav Metz: Ueber die Synthese von Phenyl-oxytriazolen und über sterische Hinderung.

(Eingegangen am 28. März 1903.)

Vor drei Jahren kamen Rupe und Labhardt¹⁾ zu einer neuen Synthese von Phenyl-oxytriazolen, indem sie Harnstoffchlorid auf β -Acidylphenylhydrazine einwirken liessen.



Auffallender Weise versagte diese allgemeine Methode, als für R ein rein aromatischer Rest angewandt, d. h. als β -Benzoylphenylhydrazin mit Harnstoffchlorid in Wechselwirkung gebracht wurde. In diesem Falle entstand keine Spur eines Diphenyl-oxytriazoles, ja das Chlorid reagirte überhaupt nicht mit dem Phenylhydrazid. Rupe und Labhardt stellten es damals als wahrscheinlich hin, dass hier ein Fall von sterischer Hinderung vorliege, indem sie annahmen, dass der Benzolrest in Folge seiner Raumerfüllung einen Ringschluss verhindere. Diese Anschauung schien darin eine Stütze zu finden, dass die Bildung eines Oxytriazolderivates sich mit dem β -Phenylacetylphenylhydrazin glatt vollzog, weil nun offenbar der sterisch hindernde Benzolkern durch das Dazwischentreten einer Alkylgruppe in grössere Entfernung gerückt wurde:



Es schien uns aber doch von Interesse zu sein, diese Erscheinung weiter zu verfolgen, um ein für alle Mal festzustellen, ob es sich

¹⁾ Rupe und Labhardt, diese Berichte 33, 233 [1900].