

660. M. Gomberg und G. T. Davis: Ueber Triphenylmethylacetat.

(Eingegangen am 9. November 1903.)

Hemilian¹⁾, der Entdecker des Triphenylcarbinols, hatte beobachtet, dass Acetylchlorid auf das Carbinol reagirt, und dass unter Bildung von Chlorwasserstoff eine krystallinische Masse entsteht, die beim Liegen an der Luft Essigsäure abgibt und sich wieder in Carbinol umwandelt. Durch Essigsäureanhydrid erhielt er einen unbeständigen Ester, der durch Wasser und durch Alkohol schnell zersetzt wurde. Später haben Allen und Kölliker²⁾ eine Methode für die Darstellung von Triphenylmethylacetat beschrieben, die in der Einwirkung von Acetylchlorid auf den Aethyläther des Triphenylcarbinols bestehen soll:



Kürzlich haben Herzig und Wengraf³⁾ Hemilian's, sowie Allen und Kölliker's Versuche wiederholt, und sie fanden, dass ihr Acetylderivat eine grössere Stabilität besitzt, als Hemilian ihm zuschreibt. Nach Herzig und Wengraf ist die ursprüngliche Methode von Hemilian, die Einwirkung von Acetylchlorid direct auf das Carbinol, der Methode von Allen und Kölliker vorzuziehen.

Auf Grund der oben erwähnten Forschungen gingen die entsprechenden Angaben über Triphenylmethylacetat in die Handbücher über. In den folgenden Zeilen soll gezeigt werden, dass die Reaction, wie sie die verschiedenen Forscher beschreiben, nicht zur Bildung des Acetylderivats, sondern einfach zu der des Triphenylchlormethans führt, und dass das Triphenylmethylacetat, das wir nach einer anderen Methode dargestellt haben, andere Eigenschaften wie die ihm zugeschriebenen besitzt; endlich dass das Acetylderivat nicht unter den Versuchsbedingungen existenzfähig ist, die für seine Darstellung benutzt wurden.

Einwirkung von Acetylchlorid.

Die Aethoxyverbindung wurde durch Kochen von Triphenylchlormethan mit absolutem Alkohol hergestellt. Das Product wurde aus Alkohol und dann aus Petroläther umkrystallisirt und so in rein weissen, bei 83° schmelzenden Krystallen erhalten.

1. Zu 2 g der Aethoxyverbindung wurde eine Quantität von frisch destillirtem Acetylchlorid zugegeben, gerade genügend für die Auflösung; dieses

¹⁾ Diese Berichte 7, 1207 [1874]. ²⁾ Ann. d. Chem. 227, 116 [1885].

³⁾ Monatsh. für Chem. 22, 612 [1901].

Gemisch wurde eine Stunde lang gekocht. Bei langsamem Kühlen schieden sich grosse, weisse Krystalle ab. Ausbeute 1.5 g. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin schmolz das Product bei 112° und wurde an seinen Eigenschaften und durch Analyse als reines Triphenylchlormethan erkannt.

2. 2 g der Aethoxyverbindung wurden unter Vermeidung einer Erwärmung in kaltem Acetylchlorid aufgelöst. Die Krystallisation setzte sofort ein. Ein wenig Ligroin wurde hinzugegeben und die Mischung in Eis gekühlt. Die Krystalle (Ausbeute 1.8 g) schmolzen nach dem Umkrystallisiren bei 111° und bestanden aus reinem Triphenylchlormethan.

0.3466 g Sbst.: 0.1811 g AgCl.

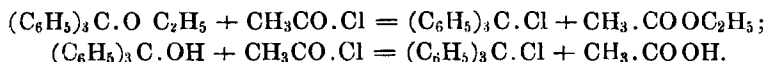
$(C_6H_5)_3CCl$. Ber. Cl 12.75. Gef. Cl 12.91.

3. Bei diesem Versuche wurde Triphenylcarbinol selbst anstatt der Aethoxyverbindung benutzt. 2 g der Substanz wurden in Acetylchlorid aufgelöst. Die Lösung war von violetter Farbe, welche sich beim Fortschreiten der Reaction in ein dunkles Roth verwandelte. Es entwickelte sich auch bei dieser Reaction etwas Wärme, ebenso wie bei den Versuchen mit der Aethoxyverbindung. Die Krystalle, die sich beim Kühlen absonderten (Ausbeute 1.7 g), erwiesen sich als ganz reines Triphenylchlormethan.

0.7044 g Sbst.: 0.3611 g AgCl.

$(C_6H_5)_3CCl$. Ber. Cl 12.75. Gef. Cl 12.65.

Die Einwirkung von Acetylchlorid auf Triphenylcarbinol und dessen Aethoxyderivat ist daher wie folgt zu formuliren:



Die Einwirkung des Acetylchlorids verläuft im gleichen Sinne mit verschiedenen Triphenylmethanabkömmlingen und ist von allgemeiner Anwendbarkeit für die Darstellung ihrer Chloride. So haben wir mittels dieser Reaction einige in der folgenden Abhandlung erwähnte Chloride dargestellt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

1. 1 g reines Carbinol wurde mit frisch destillirtem Anhydrid gekocht. Die Säure wurde unter vermindertem Druck abdestillirt und der Rückstand aus Ligroin umkrystallisirt. Das Product, 0.9 g, erwies sich als unverändertes Carbinol.

2. Eine andere Probe von Triphenylcarbinol wurde mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat längere Zeit gekocht. Die Lösung wurde heiss filtrirt und, wie vorher, unter vermindertem Drucke concentrirt. Das Product schmolz bei 159° und war reines Carbinol.

Herzig und Wengraf erhielten Triphenylcarbinoläthyläther beim Kochen des Reactionsproductes aus Triphenylcarbinol und Essigsäureanhydrid mit Alkohol. Aber dieses kann, wie sie selbst bemerken, nicht als endgültiger Beweis dafür angesehen werden, dass das Acetylderivat die Ursache davon war, denn das Carbinol selbst ergibt beim

Kochen mit Alkohol in Gegenwart einer kleinen Quantität Essigsäure Triphenylcarbinoläthyläther.

Triphenylmethylacetat.

Die Acetylverbindung wurde nach einer indirecten Methode dargestellt. 4 g Triphenylchlormethan wurden in Benzol gelöst, mit einem Ueberschuss von Silberacetat versetzt und zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei die Feuchtigkeit der Luft sorgfältigst ausgeschlossen wurde. Die Lösung wurde heiss filtrirt und eingedampft. Die Krystalle, die sich beim Abkühlen mit Eis ausschieden, wurden zweimal aus Ligroin und zweimal aus Essigäther umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der Krystalle blieb danach constant, 87—88°.

0.2228 g Sbst.: 0.6782 g CO₂, 0.1215 g H₂O. — 0.1870 g Sbst.: 0.5717 g CO₂, 0.0992 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₂. Ber. C 83.44, H 6.01.
Gef. » 82.98, 83.37, » 6.06, 5.99.

Die Acetylgruppe wurde in der gewöhnlichen Weise bestimmt, durch Kochen der Verbindung mit einer alkoholischen Lösung von Kali.

0.6432 g Sbst.: 19.7 ccm ⁿ/₁₀-KOH. — 0.6737 g Sbst.: 20.5 ccm ⁿ/₁₀-KOH.

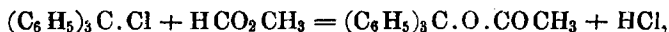
C₂₁H₁₈O₂. Ber. CH₃CO 15.25. Gef. CH₃CO 13.19, 13.07.

Wir haben ausserdem die Acetylverbindung hergestellt ohne Hitze anzuwenden. Triphenylchlormethan wurde in absolutem Aether suspendirt, ein Ueberschuss von Silberacetat hinzugefügt und das Ganze drei Wochen lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Eine zweite Probe, in Benzol aufgelöst, wurde in derselben Weise behandelt. In beiden Fällen wurden beinahe quantitative Ausbeuten an reinem Triphenylmethylacetat erhalten. Die Acetylverbindung schmilzt, wie erwähnt, bei 87—88°. Sie ist sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien und zeigt, wie so manche andere Triphenylmethanderivate, die Neigung sich aus der concentrirten Lösung in Gestalt eines Oeles abzuscheiden, das sich durch Reiben in eine krystallinische Masse umwandelt. Essigester giebt die am besten aussehenden Krystalle. Wasser und Alkohol zersetzen die Acetylverbindung sehr leicht unter Rückbildung des Carbinols oder dessen Aethyläther.

Der Eine von uns¹⁾ fand, dass Chlorwasserstoff auf Triphenylcarbinol in Essigsäure einwirkt, selbst wenn die Letztere 10 pCt. Wasser enthält; es entsteht hierbei beinahe quantitativ Triphenylchlormethan. Andererseits wirkt Essigsäure auf Triphenylchlormethan ganz merklich,

¹⁾ Diese Berichte 36, 384 [1903].

wenn die Lösung erhitzt ist. Die damals gegebene Interpretation, dass die Reaction vielleicht nach der Gleichung



verlaufe, kann nicht aufrecht erhalten werden. Eine sorgfältige Untersuchung des Reactionsproductes hat ergeben, dass sich unter diesen Umständen nur Triphenylcarbinol bildet.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Triphenylmethylacetat.

Das Acetylchlorid wurde für diesen Versuch frisch fractionirt. Ein Strom gründlich getrockneten Kohlendioxyds wurde sodann durch das Chlorid geleitet, um es vollkommen von Chlorwasserstoff zu befreien, der sich in der Lösung befunden haben konnte. 0.5 g reines Triphenylmethylacetat wurde unter gelindem Erwärmen in dem Acetylchlorid gelöst. Die Lösung wurde dann in einem Strom von trockner Luft eingedampft, und der krystallinische Rückstand in einem Vacuumexsiccator über Natronkalk getrocknet. Die Substanz schmolz bei 109° und erwies sich als reines Triphenylchlormethan.

Da Hemilian, Allen und Kölliker, sowie Herzog und Wengraf sämtlich Acetylchlorid für die Herstellung des Körpers, der von ihnen als Triphenylmethylacetat beschrieben wurde, gebraucht haben, und da das Letztere durch jenes Reagens zersetzt wird, so folgt, dass die Substanz, die sie als die Acetylverbindung beschrieben haben, dies nicht gewesen sein kann. Wahrscheinlich war es Triphenylchlormethan. Letzteres würde bei Behandlung mit Wasser oder mit Alkohol dieselben Producte liefern wie die Acetylverbindung: das Carbinol oder dessen Aethoxyverbindung. In der That tritt eine ähnliche Zersetzung bei allen Salzen des Triphenylmethyls ein. Die Haloide, das Sulfat, sowie das Pikrat lassen sich äusserst leicht hydrolysiren.

Ann Arbor, Mich., September 1903.

661. M. Gomberg: Ueber die Existenzfähigkeit einer Klasse von Körpern, die dem Triphenylmethyl analog sind.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. November 1903.)

In den früheren Mittheilungen über Triphenylmethyl wurden einige wichtige Erscheinungen bezüglich des Verhaltens dieser Substanz hervorgehoben:

1. Das ungemein grosse Ungesättigtsein dieser Substanz, wie es die Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoff und von Jod beweist.