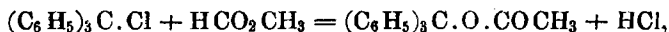


wenn die Lösung erhitzt ist. Die damals gegebene Interpretation, dass die Reaction vielleicht nach der Gleichung



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.

2. Die ungewöhnliche Eigenschaft des ungesättigten Kohlenwasserstoffes, Verbindungen mit verschiedenen Sauerstoffderivaten, wie Aether, Estern u. s. w., zu bilden. Es wurde angenommen, dass in diesen neuen Verbindungen Sauerstoff als vierwerthig fungirt. Es ist hier noch zu bemerken, dass sich Triphenylmethyl eben so leicht mit Nitrilen verbindet.

3. Triphenylmethyl darf als ein entschieden basisches Radical angesehen werden. Dieses erklärt, warum Triphenylchlormethan, sowie die Brom- und Jod-Verbindung Salze sind, was man aus ihrem chemischen und physikalisch-chemischen Verhalten schliessen darf. Diese Haloide sind nämlich, in flüssigem Schwefeldioxyd aufgelöst, echte Elektrolyte. Dasselbe lässt sich auch von dem Triphenylmethylsulfat sagen, wie Hr. L. Cone in dem hiesigen Laboratorium fand. Selbst Triphenylmethyl besitzt in jenem Lösungsmittel eine entschiedene elektrische Leitfähigkeit, wie Walden neulich gezeigt hat<sup>1)</sup>.

4. Unter dem Einflusse von verschiedenen Katalysatoren, z. B. verdünnte Salzsäure in Benzol, Aether oder einem anderen Lösungsmittel, condensirt sich das Triphenylmethyl leicht zu Hexaphenyläthan.

Es war zu erwarten, dass auch andere, ähnlich constituirte Verbindungen existenzfähig seien, wie die Constitution des Triphenylmethyls auch sein mag. Ich habe daher einen Versuch gemacht, die Reaction, die ich für die Darstellung des Triphenylmethyls benutzt habe, auf mehrere Körper, die dem Triphenylchlormethan analog sind, anzuwenden. Die folgenden Verbindungen wurden untersucht:

Tri-*p*-tolyl-chlormethan,  $(C_6H_4 \cdot CH_3)_3C \cdot Cl$ ,

Phenyl-di-*p*-tolyl-chlormethan,  $(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot CH_3)_2C \cdot Cl$ ,

Tri-*p*-nitro-triphenylchlormethan,  $(C_6H_4 \cdot NO_2)_3C \cdot Cl$ ,

Tri-*p*-anisyl-chlormethan,  $(CH_3O \cdot C_6H_4)_3C \cdot Cl$ .

In jedem Falle war die Anfangsstufe der Reaction dieselbe, wie beim Triphenylchlormethan selbst. Eine Lösung des Letzteren in Benzol oder Aether, nimmt, mit Silber, Zink oder Quecksilber behandelt, augenblicklich eine gelbe Farbe an, die auf die Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes (Triphenylmethyl) zurückzuführen ist. Wenn nun eines von den vier oben erwähnten Derivaten des Triphenylchlormethans in derselben Weise behandelt wird, so ist die Reaction der des Triphenylchlormethans selbst auffallend ähnlich. Die Einführung eines Metalles in eine Lösung dieser Chloride verursacht in jedem Falle die Bildung einer Substanz, die der Lösung Farbe verleiht. Wie überdies beim Triphenylchlormethan die Einwirkung der Luft eine schnelle Oxydation des ent-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 43, 443.

standenen Kohlenwasserstoffes und folglich eine Entfärbung der gelben Lösung herbeiführt, so tritt dieses auch in den anderen vier Fällen ein: die Farbe der Lösungen wird augenblicklich zerstört, wenn man die Lösungen der Luft aussetzt. Jedoch ist beim Triphenylmethyl die Oxydation verhältnissmässig einfach, und das resultirende Product, das Peroxyd, kann leicht isolirt werden, während in den anderen vier Fällen die Oxydation durch den atmosphärischen Sauerstoff complicirter ist. Bis jetzt ist es mir nur in einem Falle gelungen, das Oxydationsproduct rein genug für die Analyse zu erhalten, nämlich bei dem Product aus Tritolylchlormethan. Obgleich nun die Einwirkung von Metallen auf die verschiedenen Triphenylchlormethanabkömmlinge wahrscheinlich in allen Fällen dieselbe ist, so verlangt doch, meiner Erfahrung nach, ein jeder Fall für den erfolgreichen Verlauf der Reaction ganz spezifische Versuchsbedingungen. Die Natur des Metalles, sowie auch die Natur des Lösungsmittels, üben einen beträchtlichen Einfluss auf den Verlauf der Reaction aus.

Triphenyl-Chlor-, -Brom- und -Jod-Methan sind farblos in festem Zustande, und auch, wenn sie in Lösungsmitteln aufgelöst sind, die keine ionisirende Kraft besitzen. Wenn diese Haloide jedoch in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst werden, welches diese Kraft in hohem Grade besitzt, so dissociiren sie in die Ionen  $(C_6H_5)_3\dot{C}$  und  $X'$ , was aus der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen folgt. Eine solche Dissociation wird überdies in jedem Falle von der Bildung einer gelben Farbe begleitet. Ich habe angenommen, dass sich diese Farbe auf das Auftreten des Ions  $(C_6H_5)_3\dot{C}$  zurückführen lasse. Da der freie Kohlenwasserstoff, Triphenylmethyl selbst, obgleich farblos im festen Zustande, gelbe Lösungen giebt, so nahm ich ferner an<sup>1)</sup>, dass Triphenylmethyl selbst in Lösung als Ionen  $(C_6H_5)_3\overset{+}{C}$  und  $(C_6H_5)_3C^-$  vorhanden ist. Die von Walden aufgefundene Thatsache, dass Triphenylmethyl in flüssigem Schwefeldioxyd eine sehr beträchtliche Leitfähigkeit zeigt, spricht für diese Ansicht. Wenn es nun richtig ist, dass die Farbe der Lösung des Triphenylmethyls wirklich darauf zurückzuführen ist, dass das Letztere in ionisirtem Zustande in der Lösung vorhanden ist, dann folgt, dass eine Aenderung in der Zusammensetzung des Radicals auch eine entsprechende Aenderung in der Farbe seiner Lösung hervorrufen muss, da das vorhandene Ion jetzt verschieden ist. Dieses ist nun wirklich der Fall. Lösungen von Triphenylchlormethan nehmen, wenn man Metalle hinzufügt, eine entschieden gelbe Farbe an. Das Ditolylphenyl- und besonders das Tritolyl-Chlormethan, einer ähnlichen Behandlung unterworfen, geben

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2406 [1902].

orangefarbene Lösungen mit einem deutlichen Stich in's Rothe. Trinitrotriphenylchlormethan, selbst in winzigen Quantitäten, giebt, wenn man Silber hinzufügt, eine schön grünlich-blaue Lösung, welche beim Erwärmen sich in ein Violet-Roth und schliesslich in ein echtes Fuchsin-Roth umwandelt. Beim Abkühlen treten dieselben Farbenercheinungen in umgekehrter Reihenfolge auf. Wenn man die Lösung der Luft aussetzt, so wird sie sofort farblos.

Ich werde diese Reaction weiter studiren und die Untersuchung auch auf andere Triphenylmethanabkömmlinge ausdehnen.

Ann Arbor, Mich., September 1903.

#### 662. Otto Diels und Emil Abderhalden: Berichtigung.

(Eingegangen am 4. November 1903.)

Auf Seite 3180 dieses Jahrgangs führten wir eine Krystallmessung der aus Cholesterin dargestellten Säure  $C_{20}H_{32}O_3$  an. Wie uns Hr. Dr. v. Wolff, dem wir die krystallographische Bestimmung verdanken, mittheilt, sind die Ergebnisse der Letzteren durch einen Druckfehler entstellt worden. Es ist nämlich zweimal irrthümlicher Weise über den Buchstaben P das Zeichen  $\surd$  gedruckt worden, welches wegzustreichen ist. Die berichtigten Angaben der Krystallmessung lauten also:

$$p = P(111), a = \infty P \infty (100).$$

$$p : p = \bar{1}11 : 111 = 106^\circ 44'.$$

Spaltbar ausgezeichnet nach  $\infty P \infty$ , weniger vollkommen nach P.

#### Berichtigungen.

Jahrg. 36, Heft 13, S. 3300, 130 u. 133 mm v. o. statt »mit 55 ccm 10-procentiger, wässriger Eisenchloridlösung« lies: »mit 55 ccm concentrirter Salzsäure und 165 ccm 10-procentiger, wässriger Eisenchloridlösung«.

Jahrg. 36, Heft 13, S. 3398, Anm. 2, statt »0.65 ccm  $Bi_2O_3$ « lies: »0.65 ccm  $BiO$ «