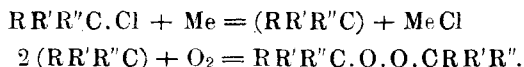


251. M. Gomberg: Ueber Triphenylmethyl.

[VIII. Mittheilung]

(Eingegangen am 15. April 1904)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich über die Existenzfähigkeit einer Klasse von Körpern, die dem Triphenylmethyl analog sind, berichtet. Damals konnte ich nur über die Farbenerscheinungen von vier Triphenylmethanabkömmlingen berichten, welche sich zeigten, wenn sie mit Metallen behandelt wurden. Das Auftreten dieser Färbungen unter ähnlichen Bedingungen wie den beim Triphenylchlormethan selbst angewandten, sowie die sonderbar schnelle Entfärbung der Lösungen an der Luft, waren der Hauptgrund für die Annahme der Existenzfähigkeit der oben erwähnten Klasse von Körpern. In Verfolgung dieses Problems ist es mir nun gelungen, mit Sicherheit nachzuweisen, dass die Einwirkung von Metallen auf die Triphenylmethanabkömmlinge wirklich derjenigen auf Triphenylchlormethan selbst ähnlich ist, und dass sich auf diese Weise Körper von wunderbaren Farbenerscheinungen darstellen lassen. Die gefärbten Lösungen dieser Körper, — gelb, orange, roth, fuchsin-violet, blaugrün u. s. w., — sind beständig nur unter Abschluss von Sauerstoff. Sobald sie der Luft ausgesetzt werden, tritt sofort Oxydation ein, und es entstehen dabei in allen Fällen die Peroxyde der Triphenylmethanabkömmlinge, gerade wie beim Triphenylmethyl selbst. Die Reaction verläuft stets wie folgt:



Ich habe bis jetzt auf die Reindarstellung der Radicale selbst in trockenem Zustande verzichtet, da die Isolirung dieser Körper mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, und da sie ferner für den einfachsten Repräsentanten dieser Klasse, das Triphenylmethyl, als erreichbar erwiesen wurde. Die Zahl der Analogon des Triphenylmethyls wurde nun bis auf wenigstens zehn ausgedehnt, und der Schluss ist berechtigt, dass diese nur vereinzelte Vertreter einer grossen Klasse von solchen Körpern sind. Es erschien nun wichtig, zuerst die *p*-substituirtten Verbindungen zu untersuchen, um experimentell festzustellen, in welchem Maasse die Bildung dieser sonderbaren Körper mit der *p*-Stellung der drei Benzolkerne in Zusammenhang steht.

¹⁾ Diese Berichte 36, 3927 [1903].

I. *Tolylderivate.*Tri-*p*-tolylcarbinolchlorid, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CCl}$.

Diese Verbindung lässt sich durch Condensation von Kohlenstoff-tetrachlorid mit Toluol nach Friedel-Craft's Methode darstellen¹⁾. Zu diesem Zwecke werden äquivalente Mengen von Kohlenstofftetrachlorid und Toluol in der 10-fachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst und bei Zimmertemperatur mit Aluminiumchlorid in kleinen Portionen behandelt. Nach längerem Stehen wird das Gemisch in der üblichen Weise mit Eiswasser zersetzt. Die Schwefelkohlenstofflösung des Chlorids wird mit trockner Salzsäure gesättigt, um etwaiges Carbinol in das Chlorid zurückzuverwandeln, und dann scharf getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs und Zugabe von etwas Ligroin scheidet sich das Tritolylcarbinolchlorid in krystallinischem Zustande aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Essigester erhält man es ganz rein. Die Ausbeute schwankt zwischen 20—40 pCt. der theoretischen. Erwärmen des Reaktionsgemisches während der Condensation giebt minder günstige Resultate. Eisenchlorid anstatt Aluminiumchlorid giebt noch geringere Ausbeuten.

Die reine Verbindung schmilzt gewöhnlich bei 165—168°; wenn aber ganz rein, so steigt der Schmelzpunkt auf 173°. Durch Erwärmen mit einer Mischung von Schwefel- und Essig-Säure (3:1) und darauffolgendes Behandeln mit Wasser lässt sich das Chlorid leicht in das entsprechende Carbinol überführen. Das Letztere schmilzt bei 94°. Dieses Carbinol ist in seinem Verhalten gegen Säuren dem Triphenylcarbinol ähnlich. Wie dieses, giebt es mit Schwefelsäure tief gefärbte Lösungen. Die von mir zuerst für das Triphenylcarbinol gebrauchte Reaction²⁾, nämlich die Umwandlung in Carbinolchlorid, hat sich auch bei diesem, so wie bei allen anderen hier beschriebenen Carbinolen, mit Ausnahme des Trinitroderivates, ganz gut bewährt. Alle tertiären Carbinole dieses Typus lassen sich leicht in Carbinolchloride überführen, indem man eine Lösung der Esteren in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin oder Aether mit trockner Salzsäure behandelt. Schon die ersten Blasen der Säure bewirken die Entstehung der Chloride. Ich möchte hier erwähnen, dass das Nämliche auch in Bezug auf Bromwasserstoff und in manchen Fällen selbst auf Jodwasserstoff gilt. Wir haben in diesem Verfahren eine sehr brauchbare Methode für die Darstellung der Carbinol-Chloride und -Bromide.

Die Constitution dieses Tritolylderivates als eine *p*-Verbindung wurde festgestellt durch die Synthese des identischen Carbinols nach

¹⁾ Gomberg und Voedisch, Journ. Amer. chem. Soc. **23**, 177 [1901].

²⁾ Diese Berichte **35**, 2401 [1902].

der Grignard'schen Reaction, aus *p*-Jodtoluol und *p*-Toluylsäure-Ester.

Die Einwirkung von Metallen und die Entstehung des Peroxyds $(C_6H_4.CH_3)_3C.O.O.C(C_6H_4.CH_3)_3$.

Die Methode für die Abspaltung des Halogens, die mit so gutem Erfolge beim Triphenylchlormethan benutzt wurde, konnte nicht bei der Tritolylverbindung angewendet werden. Bei der Einwirkung von Zink auf Triphenylchlormethan verbindet sich nämlich das entstehende Zinkchlorid mit einem Moleküle von unangegriffenem Triphenylchlormethan zu einem unlöslichen, syrupartigen Doppelsalz, das sich am Boden des Gefäßes absetzt und somit eine fortwährende Erneuerung der Oberfläche des Metalls für fernere Einwirkung bewirkt. Nun besitzt aber das Tritolylchlormethan die Eigenschaft krystallinische Doppelsalze mit fast allen Metallhaloïden zu bilden¹⁾. Wenn daher Zink in eine Benzollösung dieses Chlorids eingebracht wird, so überzieht es sich bald mit einem rothgelben, krystallinischen Niederschlage von der Zusammensetzung $(CH_3.C_6H_4)_3CCl.ZnCl_2$. Die Einwirkung des Zinks auf das Carbinolchlorid bleibt daher bald stehen. Selbst bei Benutzung von Quecksilber entsteht ein ähnliches Doppelsalz. Ich habe daher molekulares Silber als halogenentziehendes Mittel in allen hier beschriebenen Fällen benutzt.

Wenn eine farblose Lösung von Tritolylchlormethan in Benzol, Aether, Essigester oder irgend einem anderen Lösungsmittel mit molekularem Silber unter Ausschluss von Luft versetzt wird, so nimmt sie sofort eine orangerothe Farbe an, und es bildet sich ein stark ungesättigter Körper. Nach längerem Aufbewahren verschwindet die Farbe allmählich; die blassgelbe Lösung zeigt dann keine der Eigenschaften eines ungesättigten Körpers und absorbiert keinen Sauerstoff aus der Luft. Beim Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelber Syrup, der sich im Vacuum-Exsiccator in eine glasartige Masse verwandelt. Unter keinen Umständen gelang es mir, diesen Körper zum Krystallisiren zu bringen. Man darf annehmen, dass das Radical Tritolylmethyl sich langsam und allmählich zum Hexatolyläthan polymerisirt, ohne dafür die Gegenwart eines fremden Katalysators zu verlangen, wie es beim Triphenylmethyl der Fall ist. Der oben erwähnte Körper hat denn auch bei der Elementaranalyse Zahlen ergeben, die gut mit denen für Hexatolyläthan stimmten. Eine Molekulargewichtsbestimmung gab folgende Resultate:

Benzol: 18.62 g Sbst.: 0.1867 g Gefrierpunktserniedrigung 0.0900.

» 18.62 g » 0.3847 g » » 0.1900.

Mol.-Gew. Ber. 570. Gef. 569, 560.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1838 [1092].

Um nun der Polymerisation des Tritolylmethyls zuvor zukommen, hielt ich es für zweckmässig, die Zufuhr des atmosphärischen Sauerstoffs der fortschreitenden Bildung des Tritolylmethyls entsprechend zu reguliren. Zu diesem Zwecke wurde der folgende einfache Apparat benutzt, Fig. 1, der gute Resultate in diesem wie in allen anderen Fällen geleistet hat. Das Tritolylchlormethan wurde in einer 12 bis 15 fachen Menge von Benzol gelöst und in das Gefäss eingebracht. Eine Menge von molekularem Silber, welche der des angewendeten Chlorids gleich war, wurde nun zugegeben, und ein sorgfältigst getrockneter Lufraum durch den Apparat gesaugt. Die eintretende Luft entfärbte sofort die rothen Wellen des Tritolylmethyls, die von der Oberfläche des Silbers emporsteigen. Wie aus der Abbildung ersichtlich, ist der

Apparat so eingerichtet, dass die eintretende Luft als automatischer Rührer wirkt. Schon nach einer kurzen Zeit füllt sich die Flüssigkeit in dem Gefäss mit einem dicken Brei vom krystallinischem Peroxyd, das in kaltem Benzol nur mässig löslich ist. Das Ende der Reaction lässt sich dadurch erkennen, dass die Lösung bei Unterbrechung der Luftzufuhr eine rothe Farbe nicht mehr annimmt. Die heisse Benzol-

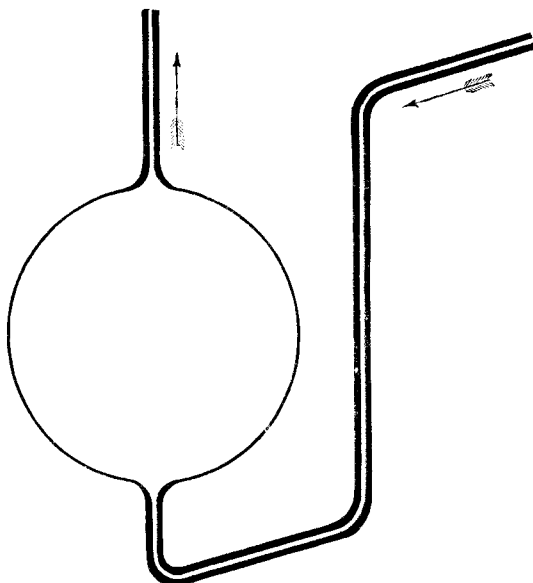


Fig. 1.

lösung wird nun von dem Silber abfiltrirt und bei gelindem Erwärmen, um die Zersetzung des Peroxyds zu vermeiden, eingedampft. Der ölige Rückstand, der aus Peroxyd, Carbinol und Hexatolyläthan besteht, wird mit Aether behandelt, wobei das Carbinol und der Kohlenwasserstoff in Lösung gehen, während das Peroxyd als krystallinisches Pulver zurückbleibt. Die Ausbeute beträgt 20—40 pCt. der berechneten.

Das Peroxyd lässt sich aus heissem Benzol, oder besser aus viel heissem Aether, in prachtvollen, glänzenden Krystallen erhalten. Es schmilzt bei 169—170°.

0.3057 g Sbst.: 0.9800 g CO₂, 0.1941 g H₂O.
 C₄₄H₄₂O₂. Ber. C 87.71, H 7.03.
 Gef. » 87.43, » 7.05.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab die folgenden Zahlen:

Benzol: 21.6 g Sbst.: 0.2586 g. Gefrierpunktserniedrigung 0.110°.
 C₄₄H₄₂O₂. Ber. 602. Gef. 545.

Darstellung mittels Natriumperoxyd.

Die Darstellung des Triphenylmethylperoxyds mittels Natriumperoxyd¹⁾ ergab nur eine sehr geringe Ausbeute. Viel besser verläuft nun diese Reaction bei der Tritolylverbindung. 3 g Tritolylchloromethan wurden in 30 ccm Benzol gelöst und mit 30 ccm einer 5-procentigen Lösung von Natriumperoxyd in Wasser, unter Zugabe von wenigen Tropfen Essigsäure, in einem Scheidetrichter eine halbe Stunde tüchtig durchgeschüttelt. Die abgehobene Benzolschicht wurde sodann bei Zimmertemperatur verdunstet. Der ölige Rückstand wurde mit Aether behandelt, wobei das Peroxyd, das in Aether nur schwer löslich ist, als krystallinisches Pulver zurückblieb, das schon ohne weiteres bei 166° schmolz. Die Ausbeute betrug 1.8 g. In einem zweiten Versuche erhielt ich aus 2.5 g Chlorid 1.35 g Peroxyd. Dieses Product erwies sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem aus Tritolylmethyl durch Oxydation mittels Luft erhaltenen.

0.3244 g Sbst.: 1.0454 g CO₂, 0.208 g H₂O.
 C₄₄H₄₂O₂. Ber. C 87.71, H₂O 7.03.
 Gef. » 87.88, » 6.78.

Umwandlung des Peroxyds in Tritolylcarbinol.

1 g des Peroxyds wurde in 40 ccm einer Mischung von Schwefel- und Essig-Säure (4:1) bei gelindem Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde dann auf Eis gegossen, der Niederschlag abfiltrirt und in Aether aufgenommen. Die dunkle Aetherlösung wurde wiederholt mit verdünnter Natronlauge gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein Rückstand von 0.95 g, der aus fast reinem Carbinol bestand. Zur weiteren Charakterisirung wurde dieses in Petroläther gelöst und mit Salzsäure in das Chlorid verwandelt. Ich erhielt auf diese Weise 1 g reines Tritolylchloromethan.

Das Peroxyd lässt sich auch leicht mittels Salzsäure hydrolysiren. Eine Schwefelkohlenstofflösung des Peroxyds wurde mit trockner Salzsäure behandelt, und gab nach dem Verdunsten der vorher getrockneten Lösung reines Tritolylchloromethan.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3155 [1900].

Di-*p*-tolyl-phenyl-carbinol-chlorid.

Diese Verbindung wurde von Hrn. A. J. Lynn im hiesigen Laboratorium mit Hilfe der Grignard'schen Reaction aus *p*-Bromtoluol und Benzoësäuremethylester dargestellt. Nach dem Abtreiben des Ueberschusses von Bromtoluol und Ester mittels eines Wasserdampfstroms wurde das rohe Carbinol, das sich in den meisten organischen Solventien als sehr löslich erwies, in Ligroin gelöst und mit trockner Salzsäure in das Chlorid übergeführt. Beim Eindampfen der Lösung schied sich das Chlorid in kleinen Kryställchen ab, die beim Umkrystallisiren den Schmp. 106—107° zeigten. Das Chlorid ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und wird durch Wasser, Schwefelsäure, Essigsäure u. s. w. in das bei 79—80° schmelzende Carbinol umgewandelt.

Das Peroxyd, $(C_6H_4.CH_3)_2(C_6H_5)C.O.O.C.(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)_2$.

Das Ditolyl-phenyl-chlormethan verhielt sich beim Behandeln mit Metallen in jeder Hinsicht wie die Tritolylverbindung. Es erwies sich denn auch als zweckmässig, den entstehenden ungesättigten Körper schnell mittels Luft zum Peroxyd zu oxydiren. Die Oxydation wurde in dem unter Tritolylmethylperoxyd beschriebenen Apparat ausgeführt. Die Ausbeute ist sehr gut, bisweilen 70—80 pCt. Es muss aber betont werden, dass auch in diesem Falle die Reaction in zwei Stadien verläuft, die sich von einander trennen lassen. Eine Lösung von Ditolyl-phenyl-carbinolchlorid, mit Silber behandelt, absorbiert Sauerstoff aus der Luft mit Begierde, selbst nachdem sie von dem Silber abfiltrirt ist. Die Lösungen des Ditolyl-phenyl-methyls sind, im Vergleich mit denjenigen des Tritolylmethyls, weniger roth und zeigen mehr einen Stich in's Orange.

Das Peroxyd erwies sich als in Aether löslich, im Gegensatz zu den meisten hier beschriebenen Peroxyden. Da es aber in Petroläther unlöslich ist, so kann man es auf diese Weise leicht von Chlorid, Carbinol und dem Polymerisationsproduct trennen. Aus einer Mischung von Benzol und Ligroin umkrystallisirt, schmolz es bei 147—148°. Die Constitution dieses Körpers folgt aus seiner Synthese aus Ditolyl-phenyl-chlormethan mittels Natriumperoxyd, die nach demselben Verfahren wie bei der Darstellung des Tritolylmethylperoxyds ausgeführt wurde. Das auf diese Weise erhaltene Ditolylphenylmethylperoxyd erwies sich als absolut identisch mit dem aus dem ungesättigten Körper durch Oxydation mit Luft dargestellten.

Diphenyl-*p*-tolyl-carbinolchlorid.

Die Darstellung des Diphenyl-tolyl-chlormethans gelang nach Friedel-Craft's Reaction. Vor einiger Zeit habe ich Versuche angestellt, um die analogen Reactionen zu vergleichen, welche eintreten,

wenn Kohlenstofftetrachlorid, Benzotrichlorid oder Benzophenonchlorid mit Benzol mittels Aluminiumchlorid condensirt werden. Aus diesen Versuchen hat sich ergeben, dass, während Kohlenstofftetrachlorid eine Ausbeute von 80–90 pCt. an Triphenylchlormethan liefert, die Reaction beim Benzotrichlorid sonderbarerweise unter keinen Umständen so glatt, beim Benzophenonchlorid aber noch schneller und glatter als beim Kohlenstofftetrachlorid selbst verläuft. Die Vermuthung, dass das Benzophenonchlorid sich für weitere Condensationen verwerthen lassen würde, hat sich in vollem Maasse bestätigt. Es hat sich als ein vortreffliches Reagens für diesen Zweck bewiesen. So lässt es sich leicht mit Toluol, Chlor-, Brom- und Jod-Benzol, und mit Naphtalin u. s. w. condensiren. Diese Reactionsfähigkeit gehört in fast demselben Maasse den substituirtten Benzophenonen an. Wir haben daher in diesem Verfahren ein gutes Mittel, die verschiedensten Substitutionsderivate vom Triphenylmethan darzustellen. Aus dem dritten Hefte der Berichte ersehe ich, dass Baeyer und Villiger¹⁾ gerade dieses Verfahren zur Bereitung des *p*-Nitrotriphenylchlormethans benutzt haben.

Für die Darstellung des Diphenyl-tolyl-carbinolchlorids wurden 30 g Benzophenonchlorid und 15 g Toluol in 200 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 30 g Eisenchlorid in kleinen Portionen bei Zimmertemperatur versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Gemisch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Eiswasser zersetzt, die abgehobene Schwefelkohlenstoffschicht mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs erhält man das Diphenyl-tolyl-carbinolchlorid in fast ganz reinem, krystallinischen Zustande. Die Ausbeute ist 70–90 pCt. der berechneten.

Die Constitution dieser Verbindung wurde dadurch festgestellt, dass sie mittels Zinkstaub und Eisessig zu Diphenyl-tolyl-methan reducirt wurde, welche Substanz identisch mit der von E. und O. Fischer²⁾ beschriebenen ist, und deren Constitution sie als Diphenyl-*p* tolyl mit Sicherheit bestimmt haben. Wie jene, schmilzt auch der von mir erhaltene Kohlenwasserstoff bei 71–72°. Ueberdies habe ich Diphenyl-*p*-tolyl-carbinol nach Grignard's Reaction aus *p*-Jodtoluol und Benzophenon dargestellt (Schmp. 72°) und es in das Carbinolchlorid mittels Salzsäure umgewandelt. Das Letztere erwies sich als absolut identisch mit dem aus Benzophenonchlorid und Toluol dargestellten.

Bistrzyki und Gyr³⁾ haben neulich zwei Darstellungsmethoden für Diphenyl-*p*-tolylcarbinol beschrieben. Acree⁴⁾ hat ebenfalls ein

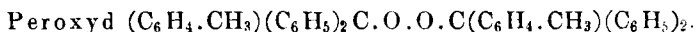
¹⁾ Diese Berichte 37, 606 [1904].

²⁾ Ann. d. Chem. 194, 264 [1878].

³⁾ Diese Berichte 37, 657 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte 37, 994 [1904].

Verfahren zur Gewinnung dieses Carbinols angegeben. Es scheint mir aber, dass die von mir oben mitgetheilte Methode die vortheilhafteste ist.



Wie in seiner Constitution, so auch in seinem Verhalten ähnelt das Diphenyl-tolyl-chlormethan mehr dem Triphenylchlormethan selbst als den oben beschriebenen Di- und Tri-Tolylverbindungen. Es wirkt stark auf Zink ein, wobei sich ein syrupartiges Doppelsalz, ähnlich wie beim Triphenylchlormethan abscheidet, und es entsteht ein ungesättigter Körper, der Jod absorhirt und sich an der Luft rasch zum Peroxyd oxydirt. Mit molekularem Silber behandelt, nimmt die Lösung des Diphenyl-tolyl-carbinolchlorids eine orangegelbe Farbe an, etwas dunkler als die des Triphenylcarbinolchlorids. Die Zunahme an Intensität der rothen Nuance der ungesättigten Körper mit der Vermehrung der Tolylgruppen in dem Moleküle, lässt sich bei gleichen Concentrationen der Mono-, Di- und Tri-Tolylverbindungen deutlich erkennen.

Das Peroxyd wurde auch hier nach der bei den anderen Tolylverbindungen angewendeten Methode dargestellt. 5 g des Carbinolchlorids lieferten 3.8 g des Peroxyds. Wenn der gesammte Rückstand des Reactionsgemisches mit Aether behandelt wird, so gehen die Verunreinigungen in Lösung, und es hinterbleibt das in Aether unlösliche Peroxyd, krystallinisch und rein, vom Schmp. 170—171°.

Das identische Peroxyd habe ich in guter Ausbeute durch Behandlung der Benzollösung des Diphenyl-tolyl-carbinolchlorids mit einer fünfprocentigen Natriumperoxydlösung erhalten. Die auf den zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Peroxyde lassen sich mittels Schwefelsäure in ein und dasselbe Carbinol umwandeln.

II. Die halogensubstituirten Triphenylcarbinolchloridabkömmlinge.

p-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Jod-Triphenylcarbinolchloride.

Nachdem das Benzophenonchlorid als ein ausserordentlich geeignetes Reagens für weitere Condensationen erkannt war, wurde ein Versuch gemacht, es mit Chlor-, Brom- und Jod-Benzol zu condensiren. Es stellte sich nun heraus, dass sich die Reaction am besten bei höherer Temperatur und in Abwesenheit von Schwefelkohlenstoff ausführen lässt. Aluminiumchlorid hat sich zweckmässiger als Ferrichlorid für diese Condensationen bewährt.

Behufs Darstellung der Chlorverbindung wurde eine Mischung von 1 Mol.-Gew. Benzophenonchlorid mit 2—3 Mol.-Gew. Chlorbenzol auf dem Wasserbade erhitzt und mit Aluminiumchlorid in kleinen Portionen behandelt. Das Reactionsgemisch wurde dann auf Eis gegossen, in Schwefelkohlenstoff aufgenommen, die Lösung mit Salzsäure gesättigt

und über Chlorcalcium getrocknet. Der Schwefelkohlenstoff wurde dann abdestillirt, ebenso, bei vermindertem Drucke, der Ueberschuss von Chlorbenzol, und der Rückstand mit warmem Petroleumäther versetzt. Beim Kühlen schied sich die fast ganz reine Chlorverbindung in grossen, schwach gelben Krystallen aus. Die Ausbeute war sehr gut. Aus Ligroïn umkrystallisirt, schmolz die Verbindung bei 87°.

Die Darstellung der analogen Brom- und Jod-Verbindung geschah nach etwas veränderter Methode. Das Reactionsproduct wurde, nach dem Zersetzen mit Wasser, von dem Ueberschusse an Halogenbenzol mittels Dampfdestillation befreit. Das so entstandene Carbinol wurde sodann in Schwefelkohlenstoff aufgenommen und mittels Salzsäure in das Carbinolchlorid verwandelt. Durch Abdestilliren des Lösungsmittels und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Ligroïn, unter Zugabe von Thierkohle, wurden die Verbindungen in reinem Zustande erhalten. Sie schmolzen: das Chlor-Carbinolchlorid bei 87°, das Brom-Derivat bei 111° und das Jod-Derivat bei 119°.

Darstellung des *p*-Chlor-triphenyl-carbinolchlorids aus *p*-Chlorbenzophenon.

Das *p*-Chlorbenzophenon¹⁾ wurde mittels Phosphorpentachlorid in das *p*-Chlorbenzophenonchlorid²⁾ verwandelt; diese Verbindung erwies sich ebenso reactionsfähig wie das einfache Benzophenonchlorid selbst. Durch Condensation von *p*-Chlorbenzophenonchlorid mit Benzol nach der Friedel-Crafts'schen Reaction erhielt ich das *p*-Chlortriphenylcarbinolchlorid, und dieses erwies sich in jeder Beziehung identisch mit dem aus Benzophenonchlorid und Chlorbenzol erhaltenen. Es lässt sich daher mit Sicherheit folgern, dass bei der Condensation von Benzophenonchlorid und Chlorbenzol, Letzteres in seiner *p*-Stellung an das Methankohlenstoffatom gebunden wird. Dieses Verfahren scheint mir geeigneter für die Constitutionsbestimmung der oben beschriebenen Halogensubstitutionsverbindung des Triphenylmethans zu sein, als die Grignard'sche Reaction. Aus dem Verhalten des Chlorbenzols lässt sich mit Wahrscheinlichkeit schliessen, dass sich Brom- und Jod-Benzol ebenfalls in der *p*-Stellung an den Methankohlenstoff binden. Versuche zur Feststellung dieser Frage sind jetzt im Gange.

Die Peroxyde, $(C_6H_5)_2(C_6H_4.X)C.O.O.C(C_6H_5)_2(C_6H_4.X)$.

Alle drei *p*-monohalogen-substituirten Triphenylcarbinolchloride verhalten sich gegen Metalle wie die Tolylderivate. Sie geben nämlich stark ungesättigte Körper, die sich schnell an der Luft zu

¹⁾ Wegerhoff, Ann. d. Chem. 252, 6 [1889].

²⁾ Diese Berichte 26, 28 [1893].

Peroxyden oxydiren. Man schmolz gleich concentrirte Lösungen (3-proc.) von diesen Körpern mit molekularem Silber in kleine Röhrchen ein und beobachtete die Färbungen, die sich sofort entwickelten, von Zeit zu Zeit. Von diesen drei Halogenderivaten zeigte die Lösung des Chlortriphenylmethyls eine weinrothe, und die der Brom- sowie der Jod-Verbindung, eine orangerothe Farbe. Der Luft ausgesetzt, entfärbten sich die Lösungen sofort, wobei Peroxyde entstehen. Die Letzteren wurden in sehr reicher Ausbeute erhalten, wenn trockne Luft durch eine Benzollösung der entsprechenden Carbinolchloride unter Zugabe von molekularem Silber geleitet wurde, — nach dem Verfahren wie beim Tritolylmethan. Auch diese Peroxyde sind in Aether unlöslich und können daher leicht rein erhalten werden. Das Chlor-Derivat schmilzt bei 165° , das Brom- und Jod-Peroxyd bei resp. 167° und 169° . Dieselben Peroxyde wurden in ganz befriedigender Ausbeute aus den Carbinolchloriden und Natriumperoxyd erhalten.

Eine Monochlorverbindung wurde auch erhalten durch Condensation von *p*-Chlorbenzophenon und Toluol, aber noch nicht in genügend reinem Zustande.

Tri-*p*-Chlortriphenylcarbinolchlorid, $(\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CCl}$.

(Bearbeitet in Gemeinschaft mit Hrn. L. H. Cone ¹⁾).

Der Umstand, das sich Chlorbenzol mit Benzophenonchlorid bei gelindem Erwärmen kaum condensiren lässt, bei höherer Temperatur aber sehr leicht, liess vermuthen, dass dieses wahrscheinlich auch bei der Condensation von Chlorbenzol mit Kohlenstofftetrachlorid der Fall sein würde. Diese Vermuthung hat sich vollkommen bestätigt, und es ist uns gelungen, das Trichlorderivat zu erhalten.

Hier haben wir eine sehr unerwartete Erfahrung gemacht. In dem ersten Versuch bei der Darstellung dieser Trichlorverbindung haben wir eine Ausbeute von 50—60 pCt. der berechneten Menge des äusserst reinen Präparats erhalten. Bei viermaliger Wiederholung des Experiments erhielten wir aber keine Spur von diesem Körper. Erst nach mühsamem Ausprobiren haben wir wieder gelernt, diese Verbindungen darzustellen, nicht aber in so reicher Ausbeute wie bei dem ersten Versuche. Die Versuche in dieser Richtung sind noch nicht abgeschlossen, und die Resultate werden ausführlich in einer späteren Abhandlung mitgetheilt werden. In der zu niedrigen Temperatur, die von anderen Forschern ²⁾ für die Condensation von Kohlenstofftetrachlorid mit Chlorbenzol benutzt wurde, liegt die Ursache

¹⁾ Hr. Cone wird ausführlich später über diesen Gegenstand berichten.

²⁾ Norris und Green, Am. chem. Journ. 26, 492 [1901]; Norris und Twieg, ibid. 30, 392 [1903].

nicht. Wir möchten hier vorläufig nur bemerken, dass Kohlenstoff-tetrachlorid sich auch mit Brombenzol, sowie mit Jodbenzol condensiren lässt, und wir haben uns überzeugt, dass sich hier wirklich tertiäre Carbinolchloride bilden. Die Reindarstellung dieser Körper bietet viele Schwierigkeiten, und zur Zeit sind wir mit dem Studium dieses Problems noch beschäftigt.

Das Trichlorcarbinolchlorid ist ein prachtvoll krystallisirender Körper und wird leicht rein durch Umkrystallisiren aus Lignoïn erhalten. Es schmilzt bei 146—148°. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird eines von den vier Chloratomen, nämlich das Methanchloratom, abgespalten, wie der folgende Versuch zeigt:

0.6009 g Sbst.: 0.2396 g AgCl.

$C_{19}H_{12}Cl_4$. Ber. Hydrolysirbares Cl 9.29. Gef. Cl 9.86.

Das gesammte Chlor haben wir nach der Kalkverbrennungsmethode bestimmt, da der Körper sehr widerstandsfähig ist. Ein 10-stündiges Erhitzen auf 250° nach Carius ergab nur $\frac{2}{3}$ des gesammten Chlors.

0.3280 g Sbst.: 0.4717 g AgCl.

$C_{19}H_{12}Cl_4$. Ber. Cl 37.16. Gef. Cl 35.55.

Die Vermuthung scheint unabweisbar, dass die drei Chloratome in der *p*-Stellung zum Methankohlenstoffatom stehen, doch gedenken wir, dies experimentell zu entscheiden.

Das Peroxyd, $(C_6H_4Cl)_3C.O.O.C(C_6H_4Cl)_3$.

Es wurde schon erwähnt, dass *p*-Chlortriphenylcarbinolchlorid, mit Silber behandelt, Lösungen von weinrother Farbe ergibt. Die Farbenerscheinungen der Trichlorverbindung übertreffen jedoch bei weitem diejenigen des Monochlorkörpers. Eine 3-procentige Benzollösung des Trichlortriphenylcarbinolchlorids entwickelt bei Zugabe von molekularem Silber eine prachtvolle bordeauxrothe Farbe, die in kurzer Zeit eine fuchsinviolette Nuance annimmt und so tief wird, dass die Flüssigkeit nicht mehr durchsichtig ist. Ich habe eine solche Lösung dieses Körpers (2 g in 30 ccm Benzol) 10 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt, ohne eine Verminderung der Farbe zu bemerken. Wenn aber die Röhre geöffnet und die Lösung der Luft ausgesetzt wurde, so verschwand die rothe Farbe bald und die Lösung blieb nur blassgelb. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb ein zähes Oel, das bei längerem Kratzen plötzlich pulverförmig wurde und nunmehr in Petroläther unlöslich war. Dieses Pulver schmolz bei 140—142°. Aller Wahrscheinlichkeit nach stellte dieses das Peroxyd dar, doch war eine genaue Feststellung dieser Annahme durch Analyse ausgeschlossen, wegen des sehr geringen Sauerstoff- und

sehr hohen Chlor-Gehaltes. Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab jedoch die folgenden Zahlen:

Benzol: 17.47 g, Sbst.: 0.4227 g, Gefrierpunktserniedrigung 0.144^o. —
Benzol: 17.47 g, Sbst.: 0.8052 g, Gefrierpunktserniedrigung 0.262^o.

$C_{23}H_{24}Cl_6O_2$. Ber. 724.7. Gef. 839, 880.

Die Naphtalinderivate.

Diphenyl- α -naphtyl-carbinolchlorid.

Benzophenonchlorid lässt sich äusserst leicht mit Naphtalin condensiren. Aluminiumchlorid gab bessere Ausbeuten als Ferrichlorid. Aequivalente Mengen von Benzophenonchlorid und Naphtalin wurden in der zehnfachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst und bei Zimmer-temperatur allmählich mit Aluminiumchlorid (1 Mol.) versetzt. Schliesslich wurde die Mischung auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reactions-product wurde auf Eis gegossen, in Schwefelkohlenstoff aufgenommen, mit Salzsäure gesättigt und getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in warmem Ligroin gelöst. In der Kälte schied sich das Carbinolchlorid in kleinen Krystallen aus. Die Verbindung wurde durch Kochen der Benzollösung mit Thierkohle und durch Fällen der eingedampften Lösung mit Ligroin gereinigt. Aus 10 g Benzophenonchlorid erhielt ich 4 g des Diphenyl- α -naphtyl-carbinolchlorids. Etwas bessere Resultate ergaben sich, wenn das Reactions-gemisch erst vom Ueberschuss an Naphtalin mittels Dampfdestillation befreit wurde. Das so entstandene Carbinol wurde in Benzol aufgenommen, die Lösung mit Thierkohle gekocht und dann mit Salzsäure gesättigt. Beim Versetzen der concentrirten Lösung mit Ligroin schied sich das Carbinolchlorid in reinem Zustande aus. Aus 20 g Benzophenonchlorid wurden 10 g Carbinolchlorid erhalten.

Das reine Diphenyl- α -naphtyl-carbinolchlorid, schneeweisse Krystalle, schmilzt bei 169^o. In ganz reinem Zustande erhält sich die Verbindung unverändert, sonst nimmt sie eine etwas graue Farbe an. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Salzsäureentwicklung und giebt dabei eine sehr intensiv blaugrüne Lösung. Minimale Mengen dieses Körpers genügen für diese empfindliche Reaction. Dieselbe Farbe erhielt man beim Lösen von Diphenyl- α -naphtyl-carbinol in Schwefelsäure, wie es schon von Acree¹⁾ beobachtet wurde.

Eine Chlorbestimmung durch Kochen mit alkoholischem Kali ergab die folgenden Zahlen:

0.7748 g Sbst.: 0.3298 g AgCl.

$C_{23}H_{17}Cl$. Ber. Cl 10.79. Gef. Cl 10.53.

¹⁾ Diese Berichte 37, 625 [1904].

Acree¹⁾ hat vor kurzem das Diphenyl- α -naphthyl-carbinol, für das er den Schmelzpunkt als 134—135° angiebt, nach Grignard's Methode dargestellt. Ich habe das oben beschriebene Chlorid mittels concentrirter Schwefelsäure in das Carbinol übergeführt und fand, dass dieses nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bei 135—136° schmolz. Das Chlorid ist daher ein α -Naphthyl-carbinolchlorid.

Das Peroxyd, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)_2C.O.O.C(C_{10}H_7)(C_6H_5)_2$.

Bei der Einwirkung von molekularem Silber auf eine Benzol-lösung von Diphenyl- α -naphthyl-carbinolchlorid entsteht eine tief braun-gelbe Lösung, mit einer deutlichen grünen Fluorescenz. Sehr kleine Mengen genügen zur Erzeugung dieser Farbe. Der Körper, welcher der Lösung diese Farbe verleiht, ist stark ungesättigt. Wenn die gefärbte Lösung dem Zutritt der Luft ausgesetzt wird, so entfärbt sie sich mit erstaunlicher Schnelligkeit, und ein krystallinischer Niederschlag fängt sofort an, sich auszuscheiden. Dieser Niederschlag ist das Peroxyd. Es ist ähnlich dem Triphenylmethylperoxyd unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Bildung des ungesättigten Körpers, sowie seines Peroxyds lässt sich am besten beobachten, wenn man warmen Essigester als Lösungsmittel benutzt. Eine Probe dieses Peroxyds wurde mittels einer Mischung von Schwefelsäure und Essig-säure hydrolysiert und ergab das bei 135° schmelzende Carbinol.

Trinaphthylcarbinol (?).

15.6 g Kohlenstofftetrachlorid und 40 g Naphtalin wurden in 200 ccn Schwefelkohlenstoff gelöst und die Mischung mit 20 g Aluminiumchlorid allmählich versetzt. Die Reaction tritt bei Zimmertemperatur ein und verläuft sehr regelmässig. Der ganze Kolben ertüllte sich bald mit einem dicken dunklen Brei, das wahrscheinlich ein Doppelsalz von Aluminiumchlorid mit dem gebildeten Trinaphthylcarbinolchlorid darstellt. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Schwefelkohlenstoff von dem unlöslichen Niederschlag abgegossen und der Letztere mebrmals mit frischen Mengen Schwefelkohlenstoff gewaschen. Der abgetrennte Schwefelkohlenstoff enthielt nichts von dem Carbinolchlorid, sondern nur das noch unveränderte Naphtalin. Der schwarzblaue Rückstand wurde dann unter viel Wasser zerrieben, tüchtig gewaschen und mittels Dampfstromdestillation von den letzten Spuren des anhaftenden Naphtalins befreit. Die getrocknete Masse, 36 g, wurde mit viel Eisessig, Alkohol und schliesslich mit Aether ausgekocht. Der Verlust am Gewicht betrug nur 2 g. Dieser Körper, unlöslich in den meisten organischen Solventien, erwies sich

¹⁾ loc. cit.

mässig löslich in heissem Chloroform und lässt sich durch Fällen der Chloroformlösung mit Aether reinigen. Der Körper vereinigt sich mit Salzsäure, wobei eine tief gefärbte, fluorescirende Substanz entsteht. Das gesammte Verhalten dieser Verbindung lässt vermuthen, dass hier Trinaphtylcarbinol resp. dessen Chlorid, vorliegt. Da das Chlorid nicht farblos erhalten werden konnte, so war es unmöglich, die Einwirkung von Silber darauf zu verfolgen. Die Verbindung wird weiter studirt werden.

IV. Tri-*p*-nitrotriphenyl-carbinolchlorid.

Versuche, Benzophenonchlorid direct mit Nitrobenzol zu condensiren; sind bisher erfolglos geblieben. Baeyer und Villiger¹⁾ haben das *p*-Nitrotriphenylcarbinolchlorid aus *p*-Nitrobenzophenonchlorid und Benzol nach Friedel-Craft's Methode dargestellt. Man darf erwarten, dass auch das Dinitrocarbinolchlorid auf analoge Weise aus Dinitrobenzophenonchlorid und Benzol darstellbar ist. Aus Mangel an Ausgangsmaterial wurden die Mononitro- und Dinitro-Triphenylchloromethane noch nicht dargestellt.

Das Tri-*p*-nitrotriphenylcarbinolchlorid wurde aus dem Carbinol erhalten. Das Letztere wurde aus Trinitrotriphenylmethan im wesentlichen nach E. und O. Fischer²⁾ bereitet. Ich änderte das Verfahren jedoch dahin ab, dass ich nur die Hälfte der angegebenen Menge des Lösungsmittels benutzte und die Oxydation bei höherer Temperatur, 100°, ausführte. Das rohe Carbinol löst sich leicht in warmem Nitrobenzol und scheidet sich daraus durch Zugabe von Alkohol oder Aether in schönen Krystallen aus. Der so gereinigte Körper schmolz bei 180—182°, und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Essigsäure zeigte die Verbindung den constanten Schmp. von 189°. Da E. und O. Fischer für diese Substanz den Schmelzpunkt als 171—172° angeben, so wurden eine Analyse, sowie eine Molekulargewichtsbestimmung gemacht; beide ergaben Zahlen, die mit denen für Trinitrotriphenylcarbinol stimmten. Richter³⁾ giebt an, dass sich das Trinitrotriphenylcarbinol beim Erwärmen in alkoholischem Kali mit intensiver violet-blauer Färbung löse, ähnlich wie es Trinitrotriphenylmethan selbst in der Kälte thut. Dies konnte ich nicht bestätigen. Das Carbinol zeigt unter diesen Umständen nur eine sehr schwache blaue Färbung, und absolut reines Carbinol färbt sich überhaupt nicht, während Trinitrotriphenylmethan in der Kälte, so wie beim Erwärmen, ein intensiv violet gefärbtes Salz giebt.

Die Reindarstellung des Trinitrotriphenylcarbinolchlorids ist mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. Das Trinitrocarbinol zeigt gegen

¹⁾ Diese Berichte 37, 606 [1904].

²⁾ Ann. d. Chem. 194, 255 [1878].

³⁾ Diese Berichte 21, 2476 [1888].

Salzsäure eine von anderen Carbinolen abweichendes Verhalten. Eine kalte, sowie eine warme Benzollösung des Carbinols wurden bei Gegenwart von Chlorcalcium mit trockner Salzsäure behandelt, blieben aber unverändert. Aus heissem Acetylchlorid krystallisirt das Carbinol merkwürdiger Weise unverändert, während die anderen Carbinole Carbinolchloride liefern¹⁾. Erst wenn man die Acetylchloridlösung des Trinitrocarbinols mit trockner Salzsäure längere Zeit behandelt, verwandelte es sich theilweise in das Chlorid. In reicherer Ausbeute erhält man das Chlorid, wenn man eine Lösung des Carbinols in Nitrobenzol oder in Phosphoroxychlorid mit Phosphorpentachlorid behandelt. Ich habe das Chlorid ferner durch Erhitzen des Carbinols mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid auf 170—180° erhalten. Durch fractionirte Krystallisation des von den Phosphorverbindungen befreiten Reactionsproductes ergab sich eine Mischung, die ungefähr 80 pCt. des Chlorids enthielt, wie aus der folgenden Analyse ersichtlich ist.

0.5578 g Stbst.: 0.1442 g AgCl.

$C_{19}H_{12}N_3O_6Cl$. Ber. Cl 8.57. Gef. Cl 6.39.

Da molekulares Silber auf das Trinitrocarbinol selbst nicht einwirkt, habe ich das oben erwähnte unreine Chlorid für die Darstellung des Peroxyds benutzt; ich hoffe, später die erzielten Ergebnisse mit einem ganz reinem Präparat zu controlliren.

Das Peroxyd, $(NO_2.C_6H_4)_3C.O.O.C(C_6H_4.NO_2)_3$.

Die Farbenercheinungen, die das Trinitrotripheuylocarbinolchlorid mit molekularem Silber zeigt, sind höchst sonderbar. In die Benzollösung hineingebracht, überzieht das Silber sich sofort mit einer dünnen Schicht. Wenn die Lösung nun gelinde erwärmt wird, so steigen blaugrüne Wellen von der Oberfläche des Silbers empor, und bei weiterem Erwärmen nimmt die Flüssigkeit eine prachtvolle, fuchsinviolette Farbe an. Beim Abkühlen, vor der Luft geschützt, geht die Farbe der Lösung in eine blaugrüne über; beim Wiedererhitzen wird sie fuchsinviolett. Mehrere Monate in Einschmelzröhrchen aufbewahrt, verliert die Lösung ihre Farbe, und es scheidet sich ein grüner Niederschlag aus.

Nach dem Ausprobiren unter verschiedenen experimentellen Bedingungen stellte es sich heraus, dass sich die Entstehung des Peroxyds am besten beobachten lässt, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet. Denn das Silber spaltet nur verhältnissmässig langsam das gesammte Chlor ab, und längeres Erhitzen konnte zur Polymerisation führen. Das folgende Verfahren gab stets gute Resultate: 0.2—0.3 g des

¹⁾ Diese Berichte 36, 3925 [1903].

Chlorids werden in kaltem Essigester gelöst, die Lösung mit der Hälfte ihres Volumens Essigester versetzt und in einem Probirrohr 2—3 Minuten erhitzt, indem man die Luft sorgfältig ausschliesst. Die fuchsinrothe Lösung wird dann schnell filtrirt, wobei sie vor Luft mittels Kohlendioxyd geschützt wird. Die im Trichter rothe Flüssigkeit fliesst aus dem unteren Ende des Trichters nur schwach gelb aus. Wenn der Versuch gelingt, so trübt sich die anfangs klare Flüssigkeit bald, und es scheiden sich kleine krystallinische Blättchen aus. Dieser krystallinische Körper besitzt alle Eigenschaften des Trinitrotriphenylmethylperoxyds, das aus Triphenylmethylperoxyd durch Nitriren mit rauchender Salpetersäure erhalten wurde¹⁾. Der Körper ist nur äusserst schwer löslich. Er reagirt nicht mit alkoholischem Kali, und giebt mit Zinkstaub nicht die für das Trinitrocarbinol so empfindliche Reaction, obwohl ein Bruchtheil eines mg für diese Reaction genügt. Das durch Nitrirung dargestellte Präparat schmolz bei 210°, das durch Oxydation mittels Luft erhaltene erst bei 218°. Der Unterschied lässt sich leicht erklären, wenn man die Schwerlöslichkeit des Triphenylmethylperoxyds, sowie des daraus bereiteten Nitroproductes berücksichtigt. Die Trennung der beiden Körper von einander ist nicht leicht.

Da nur kleine Mengen, ungefähr 0.025 g, des auf dem neuen Wege erhaltenen Peroxyds zur Verfügung standen, so war ein weiteres Studium dieses Körpers zur Zeit unmöglich.

V. Polymerisation und Jodabsorption.

Es wurde bewiesen²⁾, dass Triphenylmethyl sich mittels Salzsäure zu Hexaphenyläthan condensiren lässt. Spuren von Salzsäure bewirken diese Polymerisation, wobei sich die gelben Lösungen des Triphenylmethyls entfärben und die Eigenschaft, Sauerstoff aufzunehmen, sowie Jod zu absorbiren, verlieren. Ob nun eine solche Polymerisation in messbarem Grade ohne die Gegenwart von Katalysatoren stattfindet, lässt sich zur Zeit mit Bestimmtheit nicht sagen. Lösungen von Triphenylmethyl, die länger als ein Jahr aufbewahrt waren, zeigen noch die Gegenwart von Triphenylmethyl in hohem Maasse. Anders aber liegt die Sache bei einigen Analogon des Triphenylmethyls. Dass Tritolylmethyl sich polymerisirt, wurde schon erwähnt. Eine Reihe von Einschmelzröhrchen, mit den verschiedenen, in dieser Abhandlung beschriebenen, ungesättigten Körpern, hatte nach einiger Zeit ein auffallend verändertes Aussehen. Die Färbungen von einigen hatten viel an Intensität verloren, und in mehreren Fällen waren sie total verschwunden. Solche entfärbte Lösungen, der Luft ausgesetzt,

¹⁾ Diese Berichte 33, 3158 [1900].

²⁾ Diese Berichte 36, 376 [1903].

ergeben, wenn überhaupt, nur Spuren von Peroxyden. Ob dieses Verhalten auf die katalytische Einwirkung etwaiger Verunreinigungen zurückzuführen ist, bleibt noch zu untersuchen.

Die Fähigkeit, Sauerstoff aufzunehmen, ist stets beim Triphenylmethyl von der Fähigkeit, Jod zu absorbieren, begleitet. Wenn die erste Eigenschaft fehlt, so bleibt auch die andere aus. Die Analogen des Triphenylmethyls, mit Ausnahme der Trinitroverbindung, wurden nun nach dieser Richtung hin untersucht. Es wurde hierbei festgestellt, dass alle diese Verbindungen mit Begierde Jod aufnehmen. Nur in einem Falle konnte dieses nicht mit Sicherheit constatirt werden, nämlich beim Tritolylmethyl. Alle übrigen Verbindungen verhalten sich gegen Jod äusserst ungesättigt. Wenn man zu der vom Silber abfiltrirten, gefärbten Lösung eines der Triphenylmethylanalogen eine verdünnte Jodlösung tropfenweise zugiebt, so verschwindet allmählich die Farbe der beiden Reagentien; die Lösung wird erst fast farblos, fängt jedoch bald wieder an, sich dunkel zu färben. Dieses Dunkelwerden wird durch die Labilität der gebildeten Jodide verursacht. Triphenyljodmethan wird nämlich durch Sauerstoff, sowie durch blosse Belichtung leicht zerstört¹⁾.

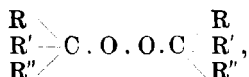
Das den vom Silber abfiltrirten Lösungen eigene Vermögen, Jod aufzunehmen, unterstützt in hohem Grade die Annahme, dass die Bildung der Peroxyde bei dem gleichzeitigen Vorhandensein von Carbinolchlorid, Silber und Sauerstoff, auf zwei von einander trennbaren Reactionen beruht. Zuerst bilden sich nämlich die ungesättigten Verbindungen, und dann vereinigen sie sich mit dem vorhandenen Sauerstoff, ehe sie Gelegenheit haben, sich zu polymerisiren.

VI. Constitution.

Welche Constitution kommt nun diesen sonderbaren Körpern zu? Dass sie alle von einem Typus sind, geht aus ihrem gleichartigen Verhalten gegen Jod und Sauerstoff hervor. Mit dem Ersteren geben

sie alle Jodide von der Zusammensetzung $\begin{matrix} R \\ R' \diagdown \\ C \cdot J \\ R'' \diagup \end{matrix}$, wie es beim

Triphenylmethyl selbst bewiesen wurde; mit dem Letzteren entstehen Peroxyde, denen unzweifelhaft die Constitution



zukommt. Solche Verbindungen des Triphenylmethyltypus sind existenzfähig, selbst wenn das *para*-Wasserstoffatom in jedem der drei

¹⁾ Diese Berichte 35, 1836 [1902].

Benzolkerne substituiert ist. Aus ihrem chemischen Verhalten ist der Schluss berechtigt, dass die ungesättigten Körper selbst eine Constitution besitzen müssen, die sich durch die Formel ausdrücken lässt:



In einer weiteren Abhandlung wird jedoch gezeigt werden, dass das Triphenylmethyl in Lösungen dimolekular ist. Die einfachste Constitutionsformel, die damit im Einklang steht, ist



Eine solche Constitution wurde dem Triphenylmethyl von Heintschel¹⁾ zugeschrieben, der aus meinen früher veröffentlichten Molekulargewichtsbestimmungen den Schluss zog, dass Triphenylmethyl dimolekular ist, eine Annahme, die mir zu jener Zeit aus Mangel von Experimentaldaten nicht als berechtigt erschien. Wengleich die oben angegebene Constitutionsformel die Existenz des Triphenylmethyls in einer dimolekularen Form erklärt, steht sie doch im Widerspruch mit dem gesammten chemischen Verhalten des Körpers und seiner Analogen. Es bleibt unerklärlich, woher diese ungeheure Reactionsfähigkeit der Verbindungen rührt. Es ist kaum begreiflich, dass eine Bindung zwischen zwei Phenylgruppen sich so spielend leicht durch atmosphärischen Sauerstoff sprengen lassen sollte. Eine Vorstellung des Ungesättigtheits dieser Körper lässt sich durch folgendes Beispiel veranschaulichen: 1.5 g Triphenylmethyl, in Benzol gelöst, absorbirten in der ersten Minute 60 ccm Sauerstoff. Der Schluss scheint mir daher berechtigt zu sein, dass das gesammte Verhalten dieser Klasse von Körpern sich am besten durch die Constitutionsformel R_3C ausdrücken lässt, und dass ferner Triphenylmethyl, wenn gelöst, sich zu dem dimolekularen Zustande associirt. Um so mehr scheint mir diese Annahme berechtigt zu sein, da es viele Körper giebt, die eine ähnliche Neigung, sich zu associiren, zeigen. Organische Säuren, Nitrile, Wasser selbst — in denen allen ungesättigte Atomcomplexe vorhanden sind — zeigen die Tendenz, in associirtem Zustande aufzutreten. Es bleibt noch zu ermitteln, ob auch die Analogen des Triphenylmethyls dimolekular sind.

Wie es nun auch mit der Constitution des Triphenylmethyls stehen mag, die Experimentalergebnisse stellen das wichtigste Resultat

¹⁾ Diese Berichte 36, 320 [1903].

der Untersuchung dar. Wir haben hier nämlich eine neue Klasse von wunderbar reactionsfähigen Körpern, deren volle Erkenntnis uns vielleicht nähere Auskunft über das Räthsel der Farbentheorie bringen wird.

Ann Arbor, Mich., März 1904.

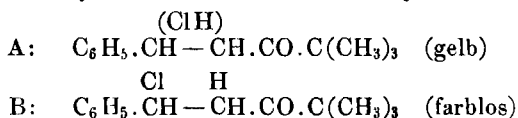
252. D. Vorländer und C. Tubandt:
Anlagerung von Säuren an Azoverbindungen und α,β -ungesättigte Ketone bei tiefer Temperatur.

[Mitth. aus dem chem. Institut der Universität Halle a. S.]

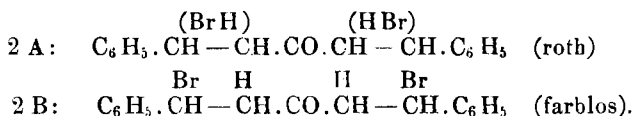
(Eingegangen am 14. April 1904.)

In den früheren Mittheilungen¹⁾ wurde nachgewiesen, dass ein und dasselbe ungesättigte Keton sich mit der gleichen Säure in verschiedenartiger Weise so verbinden kann, dass isomere Additionsproducte entstehen, welche sich durch Bildungsgeschwindigkeit, Neigung zur Dissociation, Farbe, Verhalten bei Temperaturänderungen und gegen Lösungsmittel von einander unterscheiden. Wir haben ferner gezeigt, dass die Ursache der Isomerie hauptsächlich im Additionsvorgang zu suchen ist und bezeichnen daher die Erscheinung als Additionsisomerie:

Hydrochloride des Benzalpinakolins.



Hydrobromide des Dibenzalacetons.



Die Isomerie ist nicht auf starke Säuren und organische ungesättigte Körper beschränkt. In jüngster Zeit beschrieben Jackson und Porter²⁾ isomere Hydrate und Alkoholadditionsproducte des Tetrabrom-*o*-benzochinons, die unseren A- und B-Hydrohalogeniden in einigen Punkten zu entsprechen scheinen. Sehr interessante additionsisomere Substanzen hat J. Sand³⁾ aus Stickoxyd und ammoni-

¹⁾ Diese Berichte 36, 1470 [1903]; 36, 3528 [1903].

²⁾ Chem. Centralblatt 1904 I, 801. ³⁾ Ann. d. Chem. 329, 135 [1903].