

VI. 20 g Benzoesäure wurden mit überschüssigem Natriumäthylat — 15 g Natrium in der nöthigen Menge Alkohol gelöst — und 100 g Bromäthyl 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt, darauf wieder verarbeitet wie gewöhnlich. Der Aether hinterliess beim Verdunsten keinen Rückstand.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

231. M. Gomberg und L. H. Cone: Ueber Triphenylmethyl.

[XI. Mittheilung.]

(Eingeg. am 21. Februar 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde gezeigt, dass Triphenylmethyl sich mit gewissen Essigsäureestern zu krystallinischen Producten vereinigt. Das constante, molekulare Verhältniss, nach welchem sich Ester und Kohlenwasserstoff mit einander verbinden, wie auch die relativ grosse Beständigkeit, welche die einmal entstandenen Körper aufweisen, führte zu der Annahme, dass in ihnen eines der Carboxylsauerstoffatome vierwerthig geworden sei. In der Zwischenzeit ist eine eingehendere Untersuchung der Reaction mit dem Ziel in Angriff genommen worden, festzustellen, ob die Bildung derartiger Triphenylmethylderivate ganz allgemein auch bei den Estern anderer Säuren stattfindet. Die Versuche wurden auf eine grosse Reihe von Estern ausgedehnt. Wie aus den weiter unten mitgetheilten Resultaten ersichtlich ist, gelang es uns nachzuweisen, dass sich mit dem Triphenylmethyl nicht nur Ester der verschiedensten Arten, sondern auch Kohlenwasserstoffe, und zwar, ausser aromatischen und ungesättigten aliphatischen Carbüren, unter gewissen Bedingungen auch ein Bestandtheil des Petroläthers vereinigen.

1. Verbindungen des Triphenylmethyls mit Estern.

Die Reaction wurde an einer Reihe von Estern der Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- und Valerian-Säure, sowie auch an Estern zweibasischer Säuren und an einigen aromatischen Estern studirt. Das erforderliche Triphenylmethyl wurde nach den früheren Angaben, jedoch mit der Abweichung dargestellt, dass an Stelle der Zink-Drehspähne nunmehr Zink-Stangen verwendet wurden. Nachdem das Benzol in dem für derartige Zwecke construirten Apparat²⁾ verdampft war, wurden die betreffenden Ester heiss zu dem hinterbleibenden Triphenyl-

¹⁾ Diese Berichte 34, 2729 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 37, 2034 [1904].

methyl in zur Bildung einer klaren Lösung genügender Menge hinzugegeben. Die Kölbchen mit der Lösung wurden dann bei Seite gestellt, und zwar an einem kühlen, sorgfältig vor Licht geschützten Ort. In einigen Fällen wurde behufs Beschleunigung der Krystallisation Petroläther hinzugefügt. Nach beendiger Krystallabscheidung wurde die Mutterlange durch Absaugen entfernt und das Product mit dem gleichen Ester ausgewaschen, der als Lösungsmittel gedient hatte. Nur wenn der Ester höher als bei 80° siedete, wurde an seiner Stelle niedrig siedender Petroläther zum Auswaschen benutzt. Die Krystalle wurden dann durch Evacuiren des Apparates, in welchem sie dargestellt worden waren, getrocknet; hierbei liess man, wie dies bei der Darstellung von reinem Triphenylmethyl beschrieben ist, einen langsamen Strom von Kohlendioxyd über sie hinstreichen. Die Mehrzahl der so gewonnenen Additionsproducte wurde in der Art analysirt, dass man abgewogene Mengen (1—3 g) im Schiffchen in einem Strom trocknen Kohlendioxyds auf Temperaturen zwischen 80° und 120° erhitzte; die Höhe der Letzteren hing vom Siedepunkt des zur Reaction benutzten Esters ab. Der hierbei eintretende Gewichtsverlust entsprach dem Estergehalt der betreffenden Verbindung. Die sich abspaltenden Ester wurden condensirt und für Identificirungszwecke aufbewahrt. Für oberhalb 130—140° siedende Verbindungen diente eine indirecte Analysenmethode, da man der Thatsache Rechnung tragen musste, dass sich Triphenylmethyl bei jenen Temperaturgraden allmählich unter Bildung von Triphenylmethan zersetzt, welches unter solchen Versuchsbedingungen merklich flüchtig ist. Diese indirecte Methode bestand im Wägen des aus bekannten Mengen Esterderivat sich bildenden Triphenylmethylperoxyds. Zahlreiche Versuche über die Oxydation des reinen Triphenylmethyls und seiner Verbindungen mit den flüchtigsten Estern liessen erkennen, dass die Ausbeute an Peroxyd zwar nicht völlig constant war, aber sich doch nur selten von 85—86 pCt. der Theorie wesentlich verschieden erwies. Aus der Menge des Peroxyds liess sich dann der Procentgehalt an Triphenylmethyl und Ester in der ursprünglichen Verbindung annähernd mit Hülfe des Factors 85.5 pCt. berechnen.

Als die Arbeit in Bezug auf ganze Reihen von Estern und aromatischen Kohlenwasserstoffen bereits abgeschlossen war, wurde gefunden, dass unter den bei einigen Versuchen innegehaltenen Bedingungen das Triphenylmethyl sich mit einem Bestandtheil des Petroläthers verbindet. Insoweit als warmer Petroläther zur Erleichterung der Krystallisation von Ester-, sowie Kohlenwasserstoff-Triphenylmethyl-Verbindungen verwendet worden war, machte dies eine vollständige Revision der Versuche erforderlich. Zunächst wurden dann die Bedingungen ermittelt, unter welchen Triphenylmethyl sich nicht mit

Petroläther vereinigt, und dann wurden unter diesen neuen Bedingungen alle diejenigen Experimente wiederholt, bei welchen ursprünglich Petroläther benutzt worden war. Die so gewonnenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Mit Rücksicht auf die Raumersparniss ist für jede Esterverbindung nur eine Analyse angeführt, obwohl stets die Darstellung wie auch die Analysen wiederholt worden sind.

Mit Triphenylmethyl verbundener Ester	Angewandte Menge der Verbindung von Ester + Triphenylmethyl in g	Auf Verflüchtigung von Ester beruhender Gewichtsverlust		pCt. Ester berechnet für $[(C_6H_5)_3C]_2 + 1 \text{ Mol. Ester}$	
		in g	in pCt.	1 Mol. Ester	$\frac{1}{2}$ Mol. Ester
Methyl-Formiat	1.653	0.000	00.0	11.00	
Aethyl-Formiat	2.445	0.002	00.0	13.45	
Propyl-Formiat	2.565	0.343	13.4	15.33	
Isobutyl-Formiat	2.610	0.454	17.4	17.35	
Amyl-Formiat	1.356	0.240	17.7	19.27	
Methyl-Acetat	1.438	0.186	12.9	13.45	
Aethyl-Acetat	1.547	0.228	14.8	15.33	
Propyl-Acetat	2.828	0.438	15.5	17.35	
Methyl-Propionat	2.455	0.366	14.9	15.33	
Aethyl-Propionat	1.856	0.336	18.0	17.35	
Propyl-Propionat	2.342	0.369	15.7	19.27	
Amyl-Propionat	1.385	0.213	15.4	22.90	
Methyl-Butyrat	1.845	0.312	16.9	17.39	
Aethyl-Butyrat	1.561	0.231	14.8	19.27	
Methyl-Valerianat	2.637	0.515	19.5	19.27	
Aethyl-Carbonat	2.142	0.329	15.4	19.04	
		Peroxyd gef. in g	pCt. Ester berechnet aus dem Peroxyd	Berechnet für $[(C_6H_5)_3C]_2 + 1 \text{ Mol. Ester}$ $\frac{1}{2}$ Mol. Ester	
Aethyl-Oxalat	2.077	1.700	9.4	23.1	13.06
Methyl-Malonat	1.525	1.106	19.65	21.36	11.90
Aethyl-Succinat	2.495	1.720	23.6	26.36	15.18
Aethyl-Beuzoat	0.614	0.457	21.45	23.6	13.36

Auf Grund der in der Tabelle zusammengestellten Resultate lässt sich behaupten, dass die Vereinigung des Triphenylmethyls mit Estern eine ziemlich allgemeine Reaction ist. Methyl- und Aethyl-Formiat waren von allen in dieser Richtung geprüften Estern die einzigen, welche sich nicht mit dem Kohlenwasserstoff verbanden. Zwei Gründe können zur Aufklärung des scheinbar anomalen Verhaltens der beiden Ester angeführt werden: 1. Der besondere Charakter der Ameisensäure, bei welcher das Carboxyl nur mit einem Wasserstoffatom verbunden ist, kommt bei den Estern dieser Säure mit den Kohlenwasserstoffresten Methyl und Aethyl sehr stark zum Ausdruck, wäh-

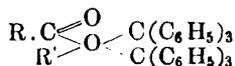
rend er bei den höheren Gliedern (vom Aethyl ab) durch die schwerere Alkylgruppe maskirt wird; 2. Die Dissociationstemperaturen der Triphenylmethyl-derivate dieser beiden Ester können unterhalb der Zimmertemperatur liegen. Die Dissociationstemperaturen dieser Ester-Verbindungen hängen vom Siedepunkt der Ester ab, liegen aber durchgängig ziemlich niedrig. Letztere Thatsache trat bei der Darstellung einiger dieser Verbindungen sehr deutlich zu Tage: Begann die Krystallisation bereits, während die Lösung noch warm war (bei 50—70°), so ergab sich stets ein sehr geringer Procentgehalt an gebundenem Ester, und in einigen Fällen schied sich sogar reines Triphenylmethyl ab. Erfolgte dagegen die Krystallisation der gleichen Esterderivate nicht eher, als bis sich die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte, so stimmte die gefundene Menge des Esters besser mit der Theorie überein. Die einmal zur Abscheidung gelangten Verbindungen sind in trockenem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur beständig und geben den gebundenen Ester auch im Vacuum nur langsam ab. In einer indifferenten Atmosphäre können sie unbegrenzt lange aufbewahrt werden.

Die Verbindungen des Triphenylmethyls mit den flüchtigeren Estern bestehen, wie die Tabelle deutlich erkennen lässt, aus je einem Molekül $[(C_6H_5)_3C]_2$ und Ester. Die experimentellen Bedingungen, unter welchen die Verbindungen mit den höher siedenden Estern dargestellt werden mussten, lassen die erzielten Resultate nicht so zuverlässig erscheinen, im besonderen weil das Auswaschen der Producte mit Petroläther behufs Entfernung der nicht flüchtigen Lösungsmittel zweifellos auch grössere oder geringere Mengen gebundenen Esters aus den oberen Schichten der Krystalle fortspülte. Die Resultate fielen deshalb bei diesen Estern niedriger aus, als sie die Theorie erfordert. Die Oxydationsmethode wurde bei Analysen der Doppelverbindungen mit Estern zweibasischer Säuren angewendet.

Die Resultate zeigen qualitativ, dass nur eine Carboxylgruppe bei der Reaction theilhaftig ist. Da zu unseren Versuchen nur die Ester der niederen Glieder der Oxalsäurereihe herangezogen wurden, bei welchen die Carboxylgruppen räumlich nahe zusammenstehen, so ist ein derartiges Resultat nicht überraschend. Baeyer und Villiger¹⁾ stellten gelegentlich ihrer Arbeiten über die Oxoniumsalze fest, dass Ester der gleichen zweibasischen Säuren, wie wir sie bei unseren Versuchen in Anwendung brachten, auch bei der Salzbildung nur ein Molekül Säure aufnehmen, also gewissermaassen auch nur mit einer Carboxylgruppe in Reaction treten.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2692 [1901].

Da es nach unseren Versuchen eine allgemeine Eigenschaft der Ester ist, sich mit Triphenylmethyl zu verbinden, und da das molekulare Verhältniss, nach welchem sich diese Verbindungen aufbauen, ein constantes ist, so ergiebt sich als Schlussfolgerung, dass die Erscheinung auf irgend eine Besonderheit in der Structur der Ester zurückgeführt werden muss. Als die Esterverbindungen zum ersten Mal beobachtet wurden, wurde bereits die Annahme gemacht, dass die Reaction dadurch zu stande käme, dass eines der Sauerstoffatome des Esters in den vierwerthigen Zustand überging. Zu jener Zeit war jedoch nur wenig über die Bedingungen bekannt, unter welchen Sauerstoff eine höhere Valenz als 2 zeigt; seitdem hat man jedoch aus den Arbeiten von Baeyer und Villiger, sowie anderen Forschern gelernt, dass Sauerstoff in der Mehrzahl der organischen Verbindungen unter recht verschiedenen Umständen vierwerthig werden kann. Durfte schon hiernach unbedenklich die Tetravalenz des Sauerstoffs als Basis zur Interpretation der Constitution der in Rede stehenden Esterverbindungen gewählt werden, so liefern andererseits diese Verbindungen selbst einen weiteren Beweis zu Gunsten der Annahme, dass Triphenylmethyl ein dreiwertbiges Kohlenstoffatom enthält. Wenn es nun auch noch nicht sicher ist, welches der beiden Sauerstoffatome der Ester das Triphenylmethyl bindet, so lässt sich doch aus der Analogie mit den ähnlichen Aetherverbindungen schliessen, dass das Sauerstoffatom der Alkyloxygruppe in Reaction treten wird und die Structur der Esterverbindungen durch das Schema:



darstellbar sein dürfte. Es bleibt jedoch noch zu prüfen, ob Ketone von geringerer Flüchtigkeit als das Aceton, welches sich nicht mit Triphenylmethyl verbindet, fähig sind, den Esterderivaten ähnliche Doppelverbindungen zu liefern.

II. Verbindungen des Triphenylmethyls mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Verbindungen des Triphenylmethyls mit Benzol und Toluol sind schon in früheren Mittheilungen erwähnt worden. Die Tendenz des Triphenylmethyls, sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu vereinigen, tritt ganz allgemein hervor. Aehnlich wie Benzol und Toluol haben wir auch Additionsproducte mit Hülfe von Aethylbenzol und den drei Xylole herstellen können. Die Methoden der Darstellung und Analyse waren die gleichen, wie wir sie bei unseren Versuchen mit den Estern in Anwendung brachten.

Mit dem Triphenylmethyl verbundener Kohlenwasserstoff	Gewicht des angewandten Triphenylmethyls + Kohlenwasserstoff in g	Gewichtsverlust in g	Verflüchtigter Kohlenwasserstoff, gef. in pCt.	pCt. Kohlenwasserstoff, berechnet für $[(C_6H_5)_3C]_2 + 1$ Mol. Kohlenwasserstoff	Ansbeute an Peroxyd nach Correction für den Kohlenwasserstoff-Gehalt (berechnet 100 pCt.)
Benzol . . .	1.100	0.144	13.1	13.8	84.7
Toluol . . .	1.749	0.276	15.8	15.9	86.7
Aethylbenzol	1.316	0.229	17.4	18.0	84.7
m-Xylol . . .	2.039	0.360	17.7	18.0	86.4
o-Xylol . . .	1.888	0.276	14.6	18.0	88.2
p-Xylol . . .	1.405	0.180	12.8	18.0	86.3

Man erkennt aus der Tabelle, dass die gewonnenen Verbindungen durch Vereinigung von Triphenylmethyl und Kohlenwasserstoff in einem ähnlichen molekularen Verhältniss entstanden sind, wie die Triphenylmethyl-Ester-Derivate. Ihre empirische Formel darf deshalb $[(C_6H_5)_3C]_2 + 1$ Mol. Kohlenwasserstoff geschrieben werden. Im Verhalten dieser Kohlenwasserstoffderivate und dem des krystallinischen Körpers Triphenylmethan + Benzol treten grosse Unterschiede hervor. Das Triphenylmethan-Derivat verliert im Vacuum das Krystallbenzol sehr rasch, während die Gewichtsabnahme des Triphenylmethyl-Benzols unter den gleichen Bedingungen nur sehr langsam erfolgt. Andererseits macht es die Feststellung, dass Triphenylmethyl sich mit einer so grossen Zahl aromatischer Kohlenwasserstoffe vereinigen lässt, wahrscheinlich, dass die beobachtete Erscheinung in irgend einer Weise mit den besonderen Strukturverhältnissen des Benzolringes in Zusammenhang stehen muss. Die bisher bekannt gewordenen Thatsachen lassen es noch nicht angängig erscheinen, diesen Verbindungen eine bestimmte Constitutionsformel zuzuweisen; hierfür müssen erst noch die Resultate abgewartet werden, welche die in Angriff genommene Untersuchung über das Verhalten des Triphenylmethyls gegen andere Kohlenwasserstoffe, und zwar gesättigter, wie auch ungesättigter Natur, ergeben wird.

III. Verbindungen von Triphenylmethyl mit Petroläther.

Für die Discussion der Petroläther-Derivate des Triphenylmethyls sollen die folgenden Abkürzungen Verwendung finden:

- PAe. für Petroläther,
- PAe. K. für Petroläther von Kahlbaum,
- PAe. Am. für amerikanischer Petroläther.

Als versucht wurde, eine Naphtalin-Verbindung des Triphenylmethyls durch Zusammenbringen der Componenten in Petroläther zu

erhalten, zeigte es sich, dass das Triphenylmethyl, anstatt sich mit dem Naphtalin zu vereinigen, sich mit einem Bestandtheil des Petroläthers selbst verband. Darauf wurde Triphenylmethyl nur mit PAe. zusammengebracht. Nachdem für die ersten Versuche gewöhnlicher PAe. K. vom Sdp. 75—90° verwendet worden war, wurde später benzolfreier PAe. K. benutzt; das Resultat war jedoch ein ähnliches. Dann wurden Proben von PAe. K. und PAe. Am. sorgfältig gereinigt, und zwar wurden aromatische Kohlenwasserstoffe durch häufig wiederholtes, 10-stündiges Schütteln mit Nitrirgemisch beseitigt und ungesättigte Kohlenwasserstoffe alsdann durch 4—5-stündiges Schütteln mit einer concentrirten alkalischen Permanganatlösung entfernt.

Nach dem Trocknen und Kochen mit Natrium wurde der Petroläther schliesslich über Natrium destillirt. Die bei 80—90° siedenden Antheile der so gereinigten Proben von Petroläther wurden zum Lösen des Triphenylmethyls benutzt. Mit Rücksicht auf die geringe Löslichkeit dieses Kohlenwasserstoffs im Petroläther mussten auf 6—7 g Substanz 50 ccm Lösungsmittel, also recht erhebliche Mengen, verwendet werden; aber auch dann war für die Gewinnung klarer Flüssigkeiten ein Erhitzen des Gemisches erforderlich. Beim Abkühlen schied die Lösung durchsichtige, kubische Krystalle ab, welche im Durchschnitt ungefähr 15 pCt. gebundenen Petroläther enthielten. Zunächst wurden dann die zur Bildung dieser Verbindungen erforderlichen Versuchsbedingungen ermittelt. Es ergab sich, dass wenn Triphenylmethyl in einigen Cubikcentimetern reinen Schwefelkohlenstoffs gelöst und zu einer solchen Lösung nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur Petroläther hinzugefügt wird, reines Triphenylmethyl auskrystallisirt¹⁾. Andererseits stellte sich heraus, dass Schwefelkohlenstoff selbst die Bildung der Triphenylmethyl-Petroläther-Verbindung nicht hindert, denn als er zu einer vorher erhitzten und noch warmen Petroläther-Lösung von Triphenylmethyl hinzugefügt wurde, enthielten die beim Erkalten ausfallenden Krystalle Petroläther in gebundener Form. Es scheint demnach die Schlussfolgerung begründet zu sein, dass die Bildung derartiger Doppelverbindungen mit dem Erhitzen der Petroläther-Lösung irgendwie im Zusammenhang stehen muss. Mehrere Proben der Triphenylmethyl-Petroläther-Doppelverbindung wurden hierauf mit Hülfe von Petroläther verschiedener Herkunft dargestellt und nach vollständigem Trocknen im Vacuum analysirt.

¹⁾ Während der Drucklegung dieser Arbeit wurde beobachtet, dass unter diesen Bedingungen Triphenylmethyl sich sogar mit dem Schwefelkohlenstoff selbst vereinigen kann.

Art des als Lösungsmittel für Triphenylmethyl benutzten PAe.	Gewicht der angewendeten Triphenylmethyl-Petroläther-Verbindung in g	Gewichtsverlust bei 90—110° in g	Gewichtsverlust in pCt.	Berechn. Gewichtsverlust für $[(C_6H_5)_3C]_2 + C_6H_{10}$ in pCt.
Gewöhl. PAe. K.	1.533	0.220	14.35	} 14.44
Benzolfreier PAe. K.	2.391	0.334	13.96	
Gereinigter PAe. K.	8.137	1.191	14.63	
• PAe. Am.	4.974	0.728	14.63	
• PAe. Am.	2.316	0.259	11.20	

Man wird es für wenig wahrscheinlich halten, dass ein so grosser und gleichbleibender Procéntgehalt an Petroläther, wie ihn die Tabelle nachweist, mechanisch von den Triphenylmethyl-Krystallen occludirt werden könnte. Als einige andere Substanzen, z. B. Triphenylchlormethan und Triphenylcarbinol, aus den gleichen Arten von Petroläther umgelöst wurden, konnte aus den nicht einmal zerkleinerten Krystallen jede Spur des Lösungsmittels durch 10—15 Minuten langes Trocknen im Vacuum entfernt werden. Die Triphenylmethyl-Petroläther-Verbindung gab dagegen, selbst wenn sie zuvor fein gepulvert wurde, wie die folgenden Versuche zeigen, ihren Petroläther im Vacuum nur langsam ab.

3.513 g fein pulverisirter Substanz mit 11.20 pCt. Petroläther verloren im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin in einer Stunde nur 0.007 g. — 1.912 g der gleichen, im Achatmörser gepulverten Substanz verloren im Vacuum innerhalb 24 Stunden 0.037 g, d. h. 1.93 pCt.

Die Destillate aus einer Reihe von Analysen der mit PAe. K. dargestellten Doppelverbindungen wurden aufgefangen. Als sich so 2—3 g Flüssigkeit angesammelt hatten, wurde eine Fractionirung versucht; hierbei zeigte es sich jedoch, dass der Siedepunkt stetig von 70° auf 90° stieg. Eine Bestimmung des mittleren Siedepunktes nach der statischen Methode von Schleiermacher¹⁾ ergab 75°. Nunmehr wurden mit der zwei Mal destillirten Flüssigkeit, sowie auch mit einer Reihe von Destillaten, die von besonders ausgeführten Analysen stammten, Dampfdichtebestimmungen nach der Methode von Bleier-Kohn ausgeführt.

Art des PAe., aus welchem Triphenylmethyl umkrystallisirt worden war:	Mol.-Gew. gefunden:	Mol.-Gew. berechnet für:
Gewöhnlicher PAe. K.	{ 89.6	$C_6H_{10} = 82$
	{ 89.4	$C_7H_{12} = 96$
Gereinigter PAe. K.	88.0	
Gereinigter PAe. Am.	92.47	{ $C_6H_{12} = 84$ $C_7H_{14} = 98$

¹⁾ Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, 3. Aufl., S. 191.

Mehrere Verbrennungen, die mit dem gleichen Material vorgenommen worden, das zu den Dampfdichtebestimmungen gedient hatte, gaben folgende Resultate:

Art des PAe., aus welchem Triphenylmethyl umkrystallisirt worden war	Sbst. in g	CO ₂ in g	H ₂ O in g	Ge-funden C in pCt.	Ge-funden H in pCt.	Procent. Zusammensetzung berechnet für
Gewöhl. PAe. K.	0.1866	0.5974	0.2108	87.30	12.54	C ₆ H ₁₀ { C 87.8 H 12.2
Gereinigt. PAe. K.	0.1320	0.4227	0.1460	87.34	12.28	
• PAe. Am.	0.1845	0.5808	0.2353	85.86	14.13	C _n H _{2n} { C 85.7 H 14.3
• PAe. Am.	0.0917	0.2892	0.1166	86.04	14.07	

n > 5 und < 9

Natur und Ursprung der Petroläther-Verbindungen.

Nach dem Ergebniss der Analysen ist es klar, dass der von Triphenylmethyl aus dem PAe. K. aufgenommene Bestandtheil aus einem Kohlenwasserstoff bestehen muss, welcher der Reihe C_nH_{2n-2} angehört, während der Bestandtheil aus dem PAe. Am. der Reihe C_nH_{2n} zuzuweisen ist. Beide Destillate entfärben Permanganat in gewissen Beträge, addiren aber weder Brom noch Jod; es können daher weder Olefine noch Acetylene vorliegen. Ob die Verbindungen cyclischer Natur sind, speciell ob etwa der hydrirte Kohlenwasserstoff aus dem PAe. Am. einen Ring und der hydrirte Kohlenwasserstoff aus dem PAe. K. zwei Ringe enthält, lässt sich zur Zeit noch nicht sagen.

Bezüglich des Ursprungs der Substanzen drängen sich drei Hypothesen gewissermaassen von selbst auf: 1. In einer vorangehenden Mittheilung ist gezeigt worden, dass Triphenylmethyl unter dem Einfluss des Sonnenlichtes als ein Oxydationsmittel wirken und Benzol zerstören kann, wobei es selbst in erheblichem Beträge zu Triphenylmethan reducirt wird. Es ist deshalb die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass auch unter dem Einfluss der Wärme irgend ein gesättigter Kohlenwasserstoff des PAe. vom Triphenylmethyl in ähnlicher Weise zersetzt wurde und sich neue Substanzen bildeten, mit welchen sich dann noch unzersetztes Triphenylmethyl vereinigte. Durch vollständiges Aufarbeiten des Reactionsgemisches konnte jedoch festgestellt werden, dass Nebenproducte in irgend wie beträchtlicher Menge nicht vorhanden waren, und dass sich keine nennenswerthen Quantitäten Triphenylmethan darunter befanden. Hieraus folgt, dass der neue Kohlenwasserstoff nicht auf Kosten des Triphenylmethyls entstanden sein kann. — 2. Triphenylmethyl konnte aus der PAe.-Lösung in Verbindung mit gesättigten, definirbaren Kohlenwasserstoffen krystallisiren, die in dem angewendeten Solvens vorhanden waren. Wurden dann diese Verbindungen auf 90–110° erhitzt, so konnte die

zur Bildung des neuen, nunmehr abdestillirenden Kohlenwasserstoffs führende Reaction eintreten, und zwar wiederum auf Kosten des Triphenylmethyls. Peroxyd-Bestimmungen, die mit den beim Erhitzen hinterbleibenden Rückständen ausgeführt wurden, zeigten indessen, dass diese Rückstände fast reines Triphenylmethyl waren. Während des Erhitzens der festen Verbindungen tritt demzufolge keine Reaction ein, mit welcher eine Zersetzung von Triphenylmethyl verbunden ist. — 3. Es konnte in dem PAe. eine bislang noch unbekannte Substanz vorhanden sein, mit welcher sich Triphenylmethyl unter dem Einfluss der Wärme vereinigt, indem es die betreffende Substanz hierbei gleichzeitig zur Abscheidung bringt. Mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten, welche die Isolirung solcher flüchtigen Kohlenwasserstoffe in einer zu gründlicher Untersuchung hinreichenden Menge darbietet, und mit Rücksicht auch auf die unsichere, complexe Natur des PAe. dürfte es am besten sein, diese Frage noch so lange offen zu lassen, bis das Verhalten des Triphenylmethyls gegen gesättigte und ungesättigte aliphatische wie auch cyclische Verbindungen eingehender studirt worden ist.

Correctur der mit Triphenylmethyl in flüssigem Schwefeldioxyd ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen.

Das zu diesen Messungen früher ¹⁾ verwendete Material war durch Lösen in Chloroform und Fällen mit PAe. gereinigt worden. Die im Voranstehenden mitgetheilten Beobachtungen liessen es deshalb möglich erscheinen, dass das Product etwa 15 pCt. PAe. enthalten haben konnte. Eine Analyse, welche mit einem kleinen Rest der zu den früheren Messungen benutzten Substanz, die in der Zwischenzeit in einem zugeschmolzenen Glasrohr aufbewahrt worden war, ausgeführt wurde, zeigte alsbald, dass die betreffende Probe 9 pCt. flüchtiger Bestandtheile enthielt. Durch einen besonderen Versuch wurde zunächst ermittelt, dass die sich mit Triphenylmethyl vereinigenden Bestandtheile des PAe. in flüssigem Schwefeldioxyd keine eigene Leitfähigkeit besitzen. Der durch die Gegenwart dieser Verunreinigungen bei den älteren Versuchen bedingte Fehler liegt deshalb nur darin, dass die beobachteten Leitfähigkeiten wahrscheinlich um 10—15 pCt. kleiner sind, als wenn sie mit reinem Triphenylmethyl ausgeführt worden wären.

IV. Verbindungen des Triphenylmethyls mit ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Als einzigen Vertreter dieser Klasse von Lösungsmitteln hatten wir Amylen in zu unseren Versuchen ausreichender Menge zur Hand.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2043 [1904].

Sein Verhalten gegen Triphenylmethyl entspricht völlig dem der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Wir stellten uns mehrere Proben der Doppelverbindung in der Art her, dass wir Triphenylmethyl in fast reinem Schwefelkohlenstoff auflösten und zu der abgekühlten Lösung Amylen hinzufügten. Die Verbindung schied sich dann, trotz der Gegenwart des Schwefelkohlenstoffs, sehr bald in völlig reiner, hervorragend schön krystallisirter Form ab.

1.155 g Sbst. verloren beim Erhitzen auf 100° 0.141 g.
 0.863 g » » » » » 100° 0.105 g.

Gewichtsverlust: Ber. für $[(C_6H_5)_3C]_2 + C_5H_{10}$ 12.6. Gef. 12.21, 12.17.

Die Jodzahlen des zum Lösen des Triphenylmethyls benutzten Amylens, sowie auch die des bei einer Analyse gewonnenen Destillats wurden bestimmt und erwiesen sich als von derselben Größenordnung. Der nach dem Abtreiben des Amylens im Schiffchen hinterbliebene Rückstand verwandelte sich, in Benzollösung der Luft ausgesetzt, in Peroxyd. Eine Probe (3.716 g) der Amylen-Doppelverbindung, die frisch dargestellt 9.54 pCt. Amylen enthielt, wurde in einen kleinen Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin gestellt und die Luft dann durch Kohlendioxyd verdrängt. Innerhalb 5 Tagen, während welcher Zeit der Exsiccator häufig ausgepumpt und von neuem mit Kohlendioxyd gefüllt wurde, verlor die Probe 0.032 g an Gewicht. 1.892 g des Präparates erlitten dann beim Erhitzen auf 100° einen Gewichtsverlust von 0.151 g oder 8 pCt. Dieselbe Substanz ergab, frisch dargestellt, eine vollkommen normale Ausbeute an Peroxyd (87.3 pCt., corrigirt unter Berücksichtigung des Amylengehaltes). Hierdurch ist bewiesen, dass trotz der Stabilität der Verbindung eine unter Absättigung der vollen Kohlenstoffvalenzen verlaufende Condensation nicht eingetreten ist.

Die sämtlichen, in dieser Abhandlung beschriebenen Additionsverbindungen mit Estern und Kohlenwasserstoffen zeigen die charakteristischen Reactionen des Triphenylmethyls; so bildet sich z. B. bei Zutritt von Sauerstoff das Peroxyd $(C_6H_5)_3C.O.O.C(C_6H_5)_3$, während der Ester bzw. Kohlenwasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Dieses Verhalten könnte durch die Annahme einer Association zwischen Triphenylmethyl und dem Lösungsmittel, mit dem es Additionsproducte liefert, erklärt werden. Dann müsste ein Gleichgewicht zwischen den associirten und den nichtassociirten Molekülen bestehen und, da vorhandenes freies Triphenylmethyl von Sauerstoff oder anderen Reagentien aufgebraucht wird, die additionelle Verbindung progressiv dissociiren, bis sie völlig zersetzt wäre. Es ist jedoch mehr als wahrscheinlich, dass in den Triphenylmethyl-Ester-Verbindungen zwar eine

Vereinigung des Kohlenwasserstoffes mit dem Ester durch die supplementären beiden Valenzen des Sauerstoffes erfolgt, dass diese Bindung aber gegenüber Sauerstoff, Jod u. s. w., so schwach ist, dass die Producte sich fast wie freies Triphenylmethyl verhalten. Der Fall liegt hier ganz ähnlich wie bei den Oxoniumsalzen, bei welchen die von den beiden additionellen Sauerstoffvalenzen festgehaltenen Säuren fast ganz so reagiren, als wenn sie in freiem Zustande vorhanden wären. Wird aber die Frage nach der Constitution der zwischen Triphenylmethyl und aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen existirenden Doppelverbindungen gestellt, so kann zur Zeit noch keine positive Antwort gegeben werden. Diese Substanzen können als associirte Complexe aufgefasst werden, doch ist es nicht angängig, hierbei irgend eine bestimmte Bindung zwischen Triphenylmethyl und Kohlenwasserstoff anzunehmen, da eine vollständige Vereinigung zwischen zwei Kohlenstoffatomen aller Wahrscheinlichkeit nach zu stabilen Condensationsproducten führen müsste. Man könnte in diesem Fall vielleicht seine Zuflucht zu Thiele's »Partialvalenzen« oder zu Werner's Theorie der »Haupt- und Neben-Valenzen« nehmen, d. h. man könnte sagen, die Vereinigung hat sich hier nicht unter voller Absättigung der Valenzen, wie wir sie sonst zu beobachten gewohnt sind, vollzogen, sondern nur durch partielle Absättigung der sich verbindenden Moleküle. Eine derartige Erklärung ist bekanntlich von Baeyer und Villiger¹⁾ für eine gewisse Zahl von Verbindungen gegeben worden, welche sie aus Kobaltcyanwasserstoffsäure und Kohlenwasserstoffen mit Aethylenbindungen erhalten haben. Wie werthvoll auch eine derartige Annahme als Arbeitshypothese sein mag, so stimmen wir Baeyer und Villiger doch völlig bei, wenn sie sagen: »dass dies etwas abenteuerlich klingt und Gefahren für den Bestand unserer heutigen, so überaus einfachen Valenztheorie in sich birgt. Man darf sich indessen hierdurch nicht von der weiteren Verfolgung der Thieleschen Ideen abschrecken lassen«.

Zum Schluss möchten wir auch an dieser Stelle der Carnegie-Institution unseren Dank für die werthvolle Hülfe aussprechen, welche sie uns bei der Ausführung dieser Arbeit gütigst gewährt hat.

Ann Arbor, Mich. Februar 1905.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2686 [1901].