

## 427. M. Gomberg und L. H. Cone: Ueber Triphenylmethyl.

[XII. Mittheilung.]

(Eingeg. am 25. Mai 1905: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

In der vorangehenden elften Mittheilung<sup>1)</sup> über den gleichen Gegenstand wurde über die Darstellung von Verbindungen des Triphenylmethyls mit Estern, sowie mit aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen berichtet. Die Untersuchung ist jetzt auf das Verhalten des Triphenylmethyls gegen Ketone, Aether und Nitrile ausgedehnt worden. Wir konnten ferner feststellen, dass sich unter gewissen Bedingungen Triphenylmethyl auch mit Schwefelkohlenstoff und Chloroform vereinigt.

## I. Verbindungen des Triphenylmethyls mit Ketonen.

Wie wir bereits gezeigt haben, kann reines Triphenylmethyl durch Umkrystallisiren aus Aceton, sowie aus Methyl- oder Aethyl-Formiat gewonnen werden. Es hat sich jedoch inzwischen herausgestellt, dass das Aceton unter den Ketonen hierbei eine ähnliche Ausnahmestellung einnimmt, wie Methyl- und Aethyl-Formiat unter den Estern<sup>2)</sup>; alle anderen Ketone, die bisher in gleicher Richtung geprüft wurden, vereinigen sich mit Triphenylmethyl, selbst Methyl-äthylketon, das nächste Homologe des Acetons, liefert sehr leicht ein derartiges Additionsproduct.

Die bei der Darstellung und Analyse der Keton-, Aether- und Nitril-Abkömmlinge angewandten Methoden waren die gleichen wie sie bei den Esterderivaten beschrieben worden sind. Die Darstellung der Ketonadditionsproducte gelang durch Lösen des Triphenylmethyls in dem reinen warmen Keton und Aufbewahren der so gewonnenen Lösung an einem kühlen und dunklen Ort, bis die Krystallisation beendet war. Ein Zusatz von fremden Lösungsmitteln, wie Petroläther, Schwefelkohlenstoff und dergl., wurde sorgfältig vermieden, abgesehen von einigen Fällen, in welchen Petroläther zum letzten Auswaschen der krystallinischen Reactionsproducte herangezogen werden musste. Es kann deshalb im Einzelfall nicht fraglich sein, mit welchem Lösungsmittel sich das Triphenylmethyl vereinigt hat.

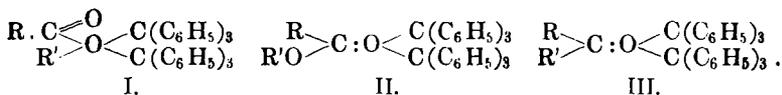
Die mit verschiedenen Ketonen erzielten Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1333 [1905].    <sup>2)</sup> Vergl. die citirte Mittheilung.

Keton, aus welchem das Triphenylmethyl umkrystallisirt wurde	Verbindung von Triphenylmethyl + Keton, angewandt in g	Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 110–130°; gebundenes Keton in g		Gebundenes Keton, berechnet für $[(C_6H_5)_3C]_2 + 1 \text{ Mol. Keton}$
		in g	in pCt.	
Aceton . . . . .	2.345	0.004	0.17	10.66 pCt.
Methyl-äthyl-keton . . . . .	1.908	0.210	11.01	12.90 »
Diäthyl-keton . . . . .	2.609	0.382	14.64	15.03 »
Methyl-propyl-keton . . . . .	2.312	0.345	14.92	15.03 »
Methyl-butyl-keton . . . . .	2.824	0.463	16.43	17.09 »
Dipropyl-keton . . . . .	1.328	0.212	15.96	19.00 »
Acetylaceton . . . . .	1.304	0.206	15.83	17.06 »
			Keton, Peroxyd erhalten in g	berechnet aus dem Peroxyd, in pCt.
Methyl-hexyl-keton . . . . .	3.443	2.675	13.97	20.84 »
Acetophenon . . . . .	2.569	1.769	23.50	19.80 »

Aus dieser Uebersicht ergibt sich, dass — abgesehen vom Aceton — die Fähigkeit, sich mit Triphenylmethyl zu verbinden, augenscheinlich eine ganz allgemeine Reaction der Ketone ist. Das molekulare Verhältniss zwischen Keton und Kohlenwasserstoff lässt sich bei allen so gewonnenen Additionsproducten durch die empirische Formel  $[(C_6H_5)_3C]_2 + 1 \text{ Mol. Keton}$  ausdrücken. Allerdings ist der procentuale Gehalt an gebundenem Lösungsmittel bei den die am höchsten siedenden Ketone enthaltenden Verbindungen etwas geringer als der theoretische, doch rührt dies wahrscheinlich nur davon her, dass beim Auswaschen mit Petroläther, welches zum Entfernen noch anhaftenden Lösungsmittels nothwendig ist, von der Oberfläche der Krystalle gleichzeitig kleine Mengen gebundenen Ketons fortgespült werden.

Nimmt man an, dass der Sauerstoff in den Ketonen ebenso wie in den Estern die Fähigkeit besitzt, in den vierwerthigen Zustand überzugehen, so würde den Keton-Doppelverbindungen Formel III zuzusprechen sein, welche analog den früher für die Esterderivate aufgestellten Symbolen I und II ist.



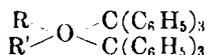
## II. Verbindungen des Triphenylmethyls mit Aethern.

Schon in einer früheren Mittheilung sind mehrere Verbindungen dieser Art erwähnt worden. Seitdem ist das Verhalten des Triphenyl-

methyls gegen eine weit grössere Zahl von Aethern untersucht worden, wobei es sich herausstellte, dass es sich hier, ebenso wie bei anderen Sauerstoffderivaten, um eine ganz allgemeine Reaction handelt. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt; die Verbindungen mit Anisol und Phenetol wurden bei der Analyse im Vacuum erhitzt.

Aether, aus welchem das Triphenylmethyl umkrystallisirt wurde	Verbindung von Tri- phenylmethyl + Aether, angewandt in g	Gewichtsverlust an gebundenem Aether beim Erhitzen auf 110–130°		Gebundener Aether berechnet für [(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C] <sub>2</sub> + 1 Mol. Aether
		in g	in pCt.	
Diäthyl-äther . . . . .	0.943	0.109	11.56	13.22
Methyl-propyl äther . . . .	2.367	0.316	13.36	13.22
Aethyl-propyl äther . . . .	2.133	0.319	14.96	15.33
Dipropyl-äther . . . . .	2.617	0.215	8.21	17.41
Methylal . . . . .	2.130	0.292	13.70	11.00
im Vacuum				
Phenetol . . . . .	1.133	0.233	19.68	20.06
Anisol . . . . .	1.197	0.178	14.87	18.18
		Peroxyd erhalten in g	Aether berechnet aus dem Peroxyd	
Benzyl-äthyl-äther . . . . .	1.769	1.253	21.54	21.90
Phenetol . . . . .	1.396	1.073	18.76	20.06
Anisol . . . . .	1.771	1.382	13.55	18.18
o-Kresol-methyl-äther . . . .	2.190	1.496	24.34	20.06

Alle diese Verbindungen, mit Ausnahme des Dipropyläther-Derivates, enthalten die Componenten im gleichen molekularen Verhältniss wie es für die Ester, die Ketone und Kohlenwasserstoffe festgestellt wurde: d. h. die Zusammensetzung der Verbindungen lässt sich durch die Formel [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C]<sub>2</sub> + 1 Mol. Aether und die Constitution durch das Symbol



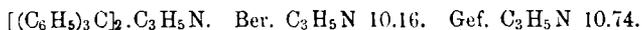
ausdrücken. Nur der Dipropyläther macht, wie schon erwähnt, aus noch unaufgeklärten Gründen eine Ausnahme: Die Doppelverbindung gab bei der Analyse keine constanten Zahlen; der Aethergehalt war sehr gering und betrug in einer Probe nur 2 pCt. Das erhaltene krystallinische Product war wahrscheinlich ein Gemisch von reinem Triphenylmethyl mit kleinen Mengen Propyläther-Derivat.

Das Verhalten der Aldehyde gegen Triphenylmethyl bleibt noch zu untersuchen. Bisher ist nur ein Versuch in dieser Richtung ausgeführt worden: Als der Kohlenwasserstoff aus Isobutyraldehyd umkrystallisiert wurde, schied sich ein Product ab, das beim Erhitzen nur wenig an Gewicht verlor und auch beim Oxydiren eine Peroxydmenge ergab, welche darauf hinwies, dass Triphenylmethyl sich mit dem genannten Aldehyd nicht zu vereinigen scheint. Die Frage, ob Triphenylmethyl-Aldehyd-Doppelverbindungen existenzfähig sind oder nicht, soll jedoch sobald als möglich an noch anderem Material studirt werden.

### III. Verbindungen von Triphenylmethyl mit Nitrilen.

Von dieser Klasse organischer Stickstoffderivate sind bisher nur drei Repräsentanten: das Aceto-, Propio- und Benzo-Nitril, auf ihr Verhalten gegen Triphenylmethyl geprüft worden. Mit Acetonitril konnte kein Additionsproduct erzielt werden, doch ist dies wahrscheinlich lediglich auf die geringe Löslichkeit des Kohlenwasserstoffes in dem Nitril zurückzuführen. Hierdurch wird es unmöglich, unterhalb der Dissociationstemperatur der Doppelverbindung eine Lösung von genügender Concentration herzustellen. Als behufs der Vergrößerung der Löslichkeit ein Gemisch von Acetonitril mit Chloroform angewandt wurde, schied sich zwar eine krystallisirte Verbindung aus; doch enthielt diese nur ungefähr 1 pCt. flüchtiger Substanz. Mit Propio- und Benzo-Nitril lassen sich dagegen äusserst leicht Doppelverbindungen erhalten; von diesen Mitteln wird Triphenylmethyl sehr leicht aufgenommen, und die so gewonnenen Lösungen scheiden dann beim Aufbewahren an einem kühlen Ort die Additionsproducte in klaren, farblosen Krystallen ab.

Propionitril-Derivat: 1.908 g Sbst. verloren beim Erhitzen auf  $120^{\circ}$  0.205 g.



Obwohl Triphenylmethyl in Benzonitril viel weniger löslich ist als in Propionitril, können doch auch mit dem erstgenannten Mittel ohne Schwierigkeit Lösungen erhalten werden, die nicht eher Krystalle absetzen, als bis sie sich auf Zimmertemperatur abgekühlt haben. Von allen Triphenylmethylderivaten, die bisher dargestellt wurden, ist die Benzonitril-Doppelverbindung am wenigsten gefärbt. Aus concentrirten Lösungen fällt sie in dünnen, schneeweissen Nadeln aus, die auch nach dem Trocknen in einer indifferenten Atmosphäre für unbegrenzte Zeit nahezu farblos bleiben.

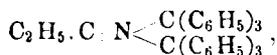
1.657 g Sbst. verloren im Vacuum bei  $115^{\circ}$  0.152 g. — 1.235 g Sbst.: 1.000 g Triphenylmethylperoxyd.

$[(C_6H_5)_3C]_2 \cdot C_7H_5N$ . Ber.  $C_7H_5N$  17.83.

$[(C_6H_5)_3C]_4 \cdot C_7H_5N$ . Ber.  $C_7H_5N$  9.58. Gef.  $C_7H_5N$  9.17, 10.28.

Die Analysen deuten darauf hin, dass in dem Benzonnitril-Derivat auf 1 Mol. Nitril 2 Moleküle von dimolekularem Triphenylmethyl vorhanden sind. Vielleicht sind in dieser Verbindung zwei Triphenylmethyl-Gruppen an den Benzolring in ähnlicher Weise angelagert, wie dies für die Additionsproducte aus Triphenylmethyl und aromatischen Kohlenwasserstoffen wahrscheinlich ist, während die beiden anderen Triphenylmethyl-Reste sich mit dem Stickstoffatom des Nitrils vereinigt haben.

Unter den verschiedenen, für das Triphenyl-Propionitril-Derivat möglichen Structurformeln ist das folgende Symbol:



in welchem alle 5 Valenzen des Stickstoffes mit Kohlenstoff abgesättigt sind, möglicherweise zu bevorzugen. Wir hofften, in Zusammenhang hiermit prüfen zu können, ob Triphenylmethyl sich auch mit tertiären Aminen vereinigt, sehen uns aber genöthigt, derartige Versuche auf einen späteren Termin zu verschieben.

#### IV. Verhalten des Triphenylmethyls gegen Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Bei Versuchen, Doppelverbindungen des Triphenylmethyls mit Methyl-, Aethyl- und Isopropyl-Alkohol darzustellen, hat sich in Folge der ausserordentlich geringen Löslichkeit des Kohlenwasserstoffes in diesen Alkoholen die Nothwendigkeit herausgestellt, zu versuchen, ob es durch Zusatz anderer Solventien, z. B. Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, gelingen würde, genügend concentrirte Lösungen zu gewinnen.

Versuch 1. — 5 g Triphenylmethyl wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und 17 ccm warmer Aethylalkohol hinzugefügt. Beim Abkühlen des Gemisches schied sich ein Oel aus, das krystallinisch erstarrte, als das Gefäss über Nacht in Schnee gestellt wurde. Als die mit leichtsiedendem Petroläther gewaschenen und im Vacuum getrockneten Krystalle auf  $110^\circ$  erhitzt wurden, verloren sie 11.4 pCt. an Gewicht. Die beim Erhitzen überdestillirende Flüssigkeit wurde analysirt, wobei sich herausstellte, dass sie etwa 50 pCt. Chloroform enthielt.

Versuch 2. — Der Versuch No. 1 wurde wiederholt, jedoch mit der Abänderung, dass die Krystalle 7 Mal mit absolutem Alkohol und schliesslich 4 Mal mit niedrig siedendem Petroläther gewaschen wurden. Nach  $1\frac{1}{2}$ -stündigem Trocknen im Vacuum enthielten sie 6.7 pCt. flüchtiger Stoffe; die überdestillirende Flüssigkeit bestand in diesem Fall zu 72 pCt. aus Chloroform. 0.8117 g des ursprünglichen Productes wurden fein gepulvert und  $1\frac{1}{2}$  Stunden

im Vacuum getrocknet. Der Gewichtsverlust betrug nur 0.3 pCt. Als dieselbe Probe dann im Kohlendioxyd Strom auf  $110^{\circ}$  erhitzt wurde, erlitt sie einen Gewichtsverlust von 6.18 pCt.

Diese Versuche und andere ähnlicher Art zeigen, dass das Chloroform den Krystallen nicht nur mechanisch anhaftet, sondern in ihnen irgendwie chemisch gebunden vorliegt. Die Natur dieser Bildung können wir jedoch zur Zeit noch nicht definiren.

Versuch 3. — Der Versuch 1 wurde wiederholt, jedoch an Stelle von Chloroform Schwefelkohlenstoff verwendet. Beim Erhitzen gaben die Krystalle 10.35 pCt. einer flüchtigen Flüssigkeit ab, die starkes Lichtbrechungsvermögen besass und den Geruch des Schwefelkohlenstoffes zeigte. Mit derselben geschütteltes Wasser gab nur schwache Jodoform-Reaction — ein Beweis für das fast gänzliche Fehlen von Aethylalkohol.

Versuch 4. — Eine Lösung von Triphenylmethyl in Schwefelkohlenstoff wurde mit Isopropylalkohol gefällt. Die Krystalle enthielten 10.21 pCt. eines flüchtigen Liquidums. 1.254 g wurden fein gepulvert und 2 Stunden im Vacuum getrocknet, wobei die Saugpumpe nicht abgestellt wurde. Der Gewichtsverlust war nur 0.24 pCt. Als die gleiche Substanzprobe dann 1 Stunde auf  $110^{\circ}$  erhitzt wurde, verlor sie 7.8 pCt. Die hierbei übergehende Flüssigkeit bestand fast ganz aus Schwefelkohlenstoff.

In unserer vorangehenden Mittheilung über Triphenylmethyl wurde gezeigt, dass beim Zufügen von kaltem Petroläther zu einer gleichfalls kalten Lösung des Kohlenwasserstoffes in Schwefelkohlenstoff reines Triphenylmethyl auskrystallisirt. Diese Angabe muss nunmehr dahin modificirt werden, dass unter gewissen Umständen die Krystalle Schwefelkohlenstoff enthalten können. Die folgenden Versuche erläutern das besondere Verhalten von Triphenylmethyl, welches in einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Petroläther gelöst ist.

Versuch 5. — 6 g Triphenylmethyl wurden in 15 ccm frisch gereinigten Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Nachdem die Lösung abgekühlt war, wurden 35 ccm kalten, reinen Petroläthers hinzugefügt. Als das Gemisch über Nacht im Schnee stehen blieb, schieden sich Krystalle ab. 1.432 g dieser Krystalle verloren bei 1-stündigem Erhitzen auf  $110^{\circ}$  0.5 pCt. an Gewicht.

Versuch 6. — 8 g Triphenylmethyl wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und dann wie bei Versuch 5 weiterbehandelt, jedoch mit dem Unterschied, dass der Apparat über Nacht im Zimmer stehen blieb. a) 4.587 g des so erhaltenen krystallinischen Products verloren bei  $110^{\circ}$  0.456 g = 9.94 pCt. — b) 0.341 g desselben Productes verloren, als sie fein gepulvert  $2\frac{1}{2}$  Stunden im Vacuumexsiccator bei ständig laufender Pumpe getrocknet wurden, nur 0.14 pCt. — Als die bei a) überdestillirte Flüssigkeit analysirt wurde, zeigte es sich, dass sie zu 75 pCt. aus Schwefelkohlenstoff bestand.

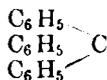
Dass Triphenylmethyl sich unter günstigen Bedingungen mit Schwefelkohlenstoff zu vereinigen vermag, ist nicht überraschend. Die That- sache, dass der Schwefel seine Valenz so leicht von 2 auf 4 zu erhöhen vermag, lässt uns die Bildung derartiger Additionsproducte gewisser-

maassen erwarten. Die Untersuchung über das Verhalten von Triphenylmethyl gegen Mercaptane und andere schwefelhaltige Verbindungen wird hierüber voraussichtlich volle Klarheit bringen.

#### V. Constitution des Triphenylmethyls.

Die bisher bekannt gewordenen experimentellen Ergebnisse gestatten schon jetzt eine summarische Zusammenstellung der Eigenschaften des Triphenylmethyls und seiner Analogen. Der aussergewöhnlich stark ausgeprägte, ungesättigte Charakter des Kohlenwasserstoffs tritt in seinem Verhalten gegen Sauerstoff und die Halogene sowie in seiner fast beispiellosen Fähigkeit zu Tage, sich mit verschiedenen Klassen organischer Verbindungen zu Additionsproducten zu vereinigen. Die Körper, mit welchen sich das Triphenylmethyl verbindet, weisen sämmtlich folgende Eigenthümlichkeit auf: Sie enthalten entweder eine bezw. mehrere ungesättigte Bindungen oder aber ein Element, dessen Valenz unter gewissen Umständen eine höhere werden kann als die gewöhnliche. So findet sich eine doppelte oder dreifache Bindung beim Sauerstoff (O:O) selbst, in den ungesättigten aliphatischen, wie auch in den aromatischen Kohlenwasserstoffen und ferner in den Nitrilen, während in den Aethern, Ketonen und Estern der Sauerstoff, im Schwefelkohlenstoff aber der Schwefel vierwerthig fungiren kann. Allgemein gesprochen, kann man die erwähnten Verbindungen sämmtlich als ungesättigt bezeichnen, wenigstens in dem Sinne, dass sie fähig sind, additionell andere Substanzen aufzunehmen, und zwar kraft der vorhandenen Doppelbindungen oder der Gegenwart von zweiwerthigem Sauerstoff bezw. Schwefel. Das vorliegende, experimentelle Material zeigt, dass, sobald Triphenylmethyl sich mit einem anderen Stoff vereinigt, jede additionsfähige Valenz des Letzteren, die sich geltend macht, stets einen  $(C_6H_5)_3C$ -Complex aufnimmt und zwar ohne Rücksicht auf die grössere oder geringere Stabilität des resultirenden Products. Amylen und alle aromatischen Kohlenwasserstoffe, ebenso die Aether, Ester und Ketone nehmen in ganz gleichmässiger Weise pro Molekül 2  $(C_6H_5)_3C$ -Gruppen auf.

Wenn wir versuchen wollten, die Constitution des Triphenylmethyls allein auf Grund seines chemischen Verhaltens gegen andere Substanzen zu erklären, so dürften wir aus der Bildung des Peroxyds, des Jodids und der verschiedenen Additionsproducte mit sauerstoffhaltigen Körpern durchaus mit Recht schliessen, dass Triphenylmethyl die Formel:



besitzt. Der am meisten gegen eine derartige Annahme in das Gewicht fallende Grund liegt in der Thatsache, dass, wie gezeigt werden

konnte, Triphenylmethyl — wenigstens in Lösung — in dimolekularem Zustande zu existiren vermag. Behufs Deutung dieser dimolekularen Form sind für das Triphenylmethyl mehrere Constitutionsformeln in Vorschlag gebracht worden. Von diesen erscheint uns<sup>1)</sup> Heintschel's chinoide Formel<sup>2)</sup> ganz unannehmbar, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil eine so constituirte Verbindung als Diphenylderivat unmöglich eine so leichte Trennung der einfachen Bindung zwischen den beiden Phenylgruppen gestatten würde. Die inzwischen veröffentlichten Beobachtungen Willstätter's über das Diphenocbinon<sup>3)</sup>, welches sich als eine sehr beständige Substanz erwiesen hat, bestätigt unsere frühere, hierüber bereits bekannt gegebene Auffassung durchaus.

Tschitschibabin<sup>4)</sup> hat nachgewiesen, dass die Substanz, welche der Eine von uns, ebenso wie Ullmann und Borsum für Hexaphenyläthan gehalten hat, in Wirklichkeit diese Verbindung nicht ist. Tschitschibabin sieht das Triphenylmethyl deshalb als das echte Hexaphenyläthan an; aber es scheint uns, dass gerade die charakteristischen Eigenschaften des Triphenylmethyls gegen die Möglichkeit sprechen, dass es ein gesättigter Kohlenwasserstoff ist, wie er in dem wirklichen Hexaphenyläthan vorliegen müsste. Unter den bisher bekannten, gesättigten Kohlenwasserstoffen findet sich dafür kein Beispiel, dass eine einfache Bindung mit solcher Leichtigkeit gesprengt werden könnte, wie dies beim Hexaphenyläthan der Fall sein müsste, falls dieses ein dimolares Triphenylmethyl darstellte. Des weiteren ist es keineswegs klar, weshalb Salzsäure wirkliches Hexaphenyläthan so leicht zu dem von Tschitschibabin als Benzhydryl-tetraphenylmethan,  $(C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)_2$ , erkannten angeblichen »Hexaphenyläthan« von Ullmann und Borsum isomerisiren sollte, — eine derartige Umlagerung wäre vielmehr, wie Jacobson<sup>5)</sup> sagt, »wenig wahrscheinlich«. Aus den ausgedehnten Untersuchungen von Anschütz ist bekannt, dass unsymmetrisches Tetraphenyläthan mit Hilfe von synthetischen Reactionen, welche seine Bildung erwarten lassen sollten, nicht erhältlich ist. Wir selbst haben mehrere vergebliche Versuche angestellt, das Pentaphenyl- oder Hexaphenyl-Aethan darzustellen. So wurde Triphenylmethylbromid mit Magnesium und Benzophenon in Aether oder einem Gemisch von Aether und Benzol mehrere Tage erhitzt, aber das erwartete Pentaphenylderivat entstand nicht<sup>6)</sup>. Dann wendeten wir die Grignard'sche Reaction auf  $\beta$ -Benz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1643 [1904]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 320, 579 [1903].

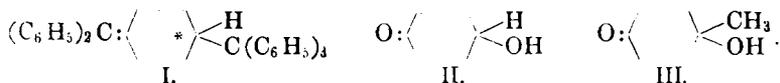
<sup>3)</sup> Diese Berichte 38, 1234 [1905]. <sup>4)</sup> Diese Berichte 37, 4709 [1904].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 38, 196 [1905].

<sup>6)</sup> Ein Controllversuch zeigte, dass man ausgezeichnete Ausbeuten an Triphenylcarbinol erhält, wenn Brombenzol, Magnesium und Benzophenon mit einander in Aether oder in einem Gemisch von Aether und Benzol erhitzt werden.

pinakolin und Brombenzol an, aber ebenfalls ohne Erfolg. Ebenso liess sich keine Andeutung für die Entstehung von Pentaphenyläthylchlorid oder Hexaphenyläthan gewinnen, als wir  $\beta$  Benzpinakolin mit Phosphorpentachlorid erhitzten und das nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids hinterbleibende Rohproduct mit Benzol und Aluminiumchlorid behandelten. Aus allen diesen Thatsachen lassen sich mit gleicher Berechtigung zwei einander völlig entgegengesetzte Schlussfolgerungen ziehen. Wenn weder das unsymmetrische Tetraphenyl- noch das Pentaphenyl-Aethan existenzfähig ist, dann wird wahrscheinlich das hexaphenylirte Product noch weit weniger existenzfähig sein, und Triphenylmethyl kann deshalb mit diesem auch nicht identisch sein. Andererseits lässt sich aber annehmen, dass alle diese phenylirten Aethane zwar existiren können, dass aber bei ihrer Synthese gewisse besondere Bedingungen erfüllt werden müssen, die bisher noch nicht aufgefunden worden sind. Trifft dies zu, so liegt jeder Grund zu der Annahme vor, dass diese Verbindungen, wenn sie nur erst einmal entstanden sind, sich — ganz unähnlich dem Triphenylmethyl — als ungewöhnlich beständige Kohlenwasserstoffe erweisen werden. Die Geschichte des Tetraphenylmetbans, eines Analogon des noch hypothetischen Hexaphenyläthans, rechtfertigt eine derartige Annahme durchaus. Ein noch weit gewichtigerer Einwurf gegen die Möglichkeit, dem Triphenylmethyl die Constitution des Hexaphenyläthans zuzuweisen liegt darin, dass ersterer Kohlenwasserstoff zwar in festem Zustande farblos ist, mit allen Solventien aber Lösungen bildet, welche eine intensiv gelbe Farbe zeigen. Kein gesättigter Kohlenwasserstoff verhält sich so<sup>1)</sup>.

Jacobson (l. c.) nimmt auf Grund der Resultate Tschitschibabin's an, dass Triphenylmethyl wahrscheinlich die Formel I besitzt.



Hiernach wäre es ein Chinol, das sich von den einfacheren Typen II oder III ableiten liesse. Nun ist aber bekannt, dass Sauerstoff- oder Imino-Chinole von demjenigen Typus, welchen Bamberger als »secundäre Chinole« (II) bezeichnet, nicht existenzfähig zu sein scheinen<sup>2)</sup>; immerhin ist es möglich, dass spätere Versuche die Existenz von Kohlenstoff-Chinolen, wie sie obiger Typus veranschaulicht, beweisen werden, selbst wenn derartige Verbindungen an Stelle der Alkylgruppe

<sup>1)</sup> Kauffmann, Ahrens'sche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge 9, 279 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 3607 [1900].



der veränderten Formulirung von Kw. U. + B. leicht verständlich ist. Aber selbst, wenn wir eine gewisse Analogie zwischen den Chinolen und dem Triphenylmethyl im Verhalten gegen Säuren zugeben, so bleibt von einer solchen Analogie doch nichts mehr übrig, sobald wir uns Rechenschaft über den Verlauf aller anderen chemischen Reactionen des Triphenylmethyls ablegen. Es ist wahr, dass die Chinole eine grosse Tendenz zeigen, in die wirklich aromatische Configuration überzugehen und dass diese Tendenz häufig die »seltsamsten Sprünge von Seitenketten« zur Folge hat, aber diese »Sprünge« sind bei den Chinolen von einer ganz anderen Art als beim Triphenylmethyl und seinen Analogon. Es ist auch nicht klar, weshalb ein derartiges Chinol, falls Triphenylmethyl ein solches wäre, sich bei der Einwirkung von Sauerstoff, Jod, Aethern, Estern und Ketonen wie »freies Triphenylmethyl« verhalten sollte, da kein anderes Chinol in dieser Art reagirt. Bei den Letzteren werden die substituierenden Seitenketten von ihren Plätzen verschoben, bei dem Ersteren aber in freier Form abgespalten. Gerade der Umstand, dass der Kohlenwasserstoff sich so verhält, als wenn er freies Triphenylmethyl wäre, veranlasst den Einen von uns, ihm die Constitution  $(C_6H_5)_3C$  zuzuschreiben. Im Zusammenhang hiermit mag auch daran erinnert werden, dass alle Chinole farblos sind<sup>1)</sup>, selbst auch solche, die nicht weniger als 7 Halogenatome<sup>2)</sup> oder aber chromophore Reste wie die Nitrogruppe etc.<sup>3)</sup> enthalten; Triphenylmethyl dagegen ist zwar im festen Zustande ebenfalls farblos, giebt aber, wie schon oben erwähnt, mit allen Solventien ohne Ausnahme intensiv gelb gefärbte Lösungen, während sich einige seiner Homologen mit tief rother Farbe lösen.

Jacobson's Formel vermag zwar, wie es uns zur Zeit scheint, das chemische Verhalten des Triphenylmethyls nicht zu erklären, giebt aber andererseits ein treffendes Bild des Kohlenwasserstoffs in Bezug auf seinen dimolekularen Zustand. Wir sehen uns deshalb gezwungen, zwischen einer von zwei Auffassungen zu wählen. Die einfachste Formel  $(R)_3C$  für das Triphenylmethyl und seine Analogon involvirt die ungewöhnliche Annahme von dreierwerthigem Kohlenstoff, bringt aber in vollständig befriedigender Weise das nicht weniger ungewöhnliche Verhalten dieser Verbindungen zum Ausdruck; dagegen berücksichtigt sie den dimolekularen Zustand der Substanz nicht. Im Gegensatz hierzu geben Formeln, wie die von Jacobson vorgeschlagene, kein recht zufriedensstellendes Bild von dem Verhalten des Triphenylmethyls. Sie tragen aber dem dimolekularen Zustand des Kohlenwasserstoffs Rechnung und ent-

1) Bamberger, diese Berichte 33, 3620 [1900].

2) Ann. d. Chem. 330, 68 [1904].

3) Zincke, Ann. d. Chem. 320, 189 [1902].

heben uns der nicht ganz unbedenklichen Annahme, dass der Kohlenstoff auch dreiwertig fungiren kann. Welche von diesen beiden Ansichten schliesslich beibehalten wird, ist jetzt noch eine müssige Frage. Die Erstere von beiden scheint uns mit den experimentellen Thatsachen besser in Einklang zu stehen, und hierzu kommt noch, dass der dimolekulare Zustand mit der einfachen Formel keineswegs ganz unvereinbar erscheint. In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> äusserten wir uns hierüber wie folgt: »Derartige Associationserscheinungen stehen erfahrungsgemäss nicht vereinzelt da und liessen sich an Körpern des flüssigen und gasförmigen Zustandes beobachten. Sie lassen sich nach Brühl<sup>2)</sup> und Abegg<sup>3)</sup> zurückführen auf die Anwesenheit von Atomen mit ungesättigten Valenzen. So finden die Associationsvorgänge beim Wasser, den Nitrilen und organischen Säuren befriedigende Erklärung, und auch die Associirung der Triphenylmethylmoleküle, die ja in hohem Grade ungesättigt sind, liesse sich so am einfachsten interpretiren. Weiterhin geht das Associationsvermögen, welches Lösungsmittel gegen Elektrolyte zeigen, nach Nernst<sup>4)</sup> Hand in Hand mit ihrem Vermögen, associirte Moleküle aus einander zu sprengen, und es erklärt sich dann nach Abegg, dass Association vornehmlich in nichtwässrigen Lösungen begünstigt wird, d. h. Lösungen, die entweder gar kein oder nur geringes Ionisierungsvermögen besitzen. Da nun den für unsere Molekulargewichtsbestimmungen angewandten Lösungsmitteln kein merkliches Ionisierungsvermögen zukommt, so scheint also auch von dieser Seite her die Association des Triphenylmethylmoleküls begünstigt zu werden, die ja bereits nach den vorhergegangenen Erörterungen über den ungesättigten Charakter derselben zu erwarten stand.«

Wir beabsichtigen, die Discussion in einer späteren Mittheilung wieder aufzunehmen, in welcher wir auch über einige experimentelle Ergebnisse berichten wollen, die von ganz anderer Art sind als die hier publicirten.

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

Ann Arbor, Mich., Mai 1905.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2049 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2866 [1895].

<sup>3)</sup> Ahrens'sche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge 8, 247 [1903].

<sup>4)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 535 [1894].