

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

[XIV. Mittheilung.]

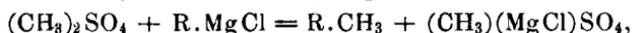
(Eingegangen am 18. Juli 1906.)

In unserer letzten Mittheilung¹⁾ wurde eine neue Methode zur Darstellung hochphenylirter Derivate des Methans und des Aethans beschrieben. Wir haben jetzt die früher erwähnten Körper eingehender untersucht, sowie einige ähnliche Verbindungen neu dargestellt.

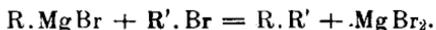
Die angewandte Darstellungsmethode beruht auf der Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloïden auf Triphenylmethylchlorid und seine Derivate:



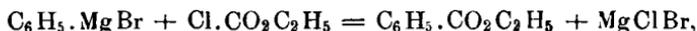
Die Methode gestattet die Einführung eines beliebigen Radicals an Stelle des Methanwasserstoffs im Triphenylmethan. In ähnlicher Weise wurde die Grignard'sche Reaction schon von anderer Seite verwendet. Nach Werner und Zilkens²⁾ erhält man Kohlenwasserstoffe aus Dimethylsulfat und Alkylmagnesiumhaloïden:



nach Houben³⁾ gelangt man in gewissen Fällen zum analogen Resultat, wenn man das Dimethylsulfat durch Alkylhaloïd ersetzt:



Nach dieser Methode stellte Houben Aethylbenzol, Toluol und *p*-Xylol dar. Houben⁴⁾ zeigte ferner, dass Chlorkohlensäureester mit Alkylmagnesiumhaloïd unter geeigneten Bedingungen primär nach der Gleichung:



reagirt, und dass der so gebildete Ester in secundärer Reaction mit dem Alkylmagnesiumhaloïd ein tertiäres Carbinol bildet. In unserer letzten Mittheilung sprachen wir die Vermuthung aus, dass »ähnlich den Acylchloriden Triphenylmethylchlorid sich mit verschiedenen Magnesiumverbindungen vereinigen könnte«. Dass Acylchloride zunächst mit dem beweglichen Chloratom und erst in Gegenwart überschüssigen Alkylmagnesiumhaloïds mit der Carbonylgruppe reagieren, ergibt sich aus der oben erwähnten Reaction des Chlorkohlensäureesters, sowie ferner aus dem folgenden Resultate unserer Versuche mit Benzoylchlorid: Wir bereiteten aus 4.88 g Magnesium und 37 g Brom-

1) Diese Berichte 39, 1461 [1906].

2) Diese Berichte 36, 2116 [1903].

3) Diese Berichte 36, 3083 [1903].

4) Diese Berichte 36, 3087 [1903].

benzol eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid und liessen sie durch einen Rückflusskühler in eine benzolische Lösung von 35 g Benzoylchlorid tropfen. Die Flüssigkeit erwärmte sich beträchtlich, und es entstand ein weisser Niederschlag. Wir isolirten 15 g reines Benzophenon und nur eine Spur Triphenylcarbinol. Obschon die Ausbeute an Benzophenon bei diesem Versuche nur gering war, so glauben wir doch, dass die Reaction unter geeigneten Bedingungen bei einer grossen Zahl von Säurechloriden und anderen Verbindungen mit beweglichem Chloratom erfolgreich durchgeführt werden kann. Mit Benzolsulfochlorid verläuft indessen die Reaction, wie auch schon von Oddo¹⁾ beobachtet wurde, nicht im obigen Sinne. Zu erwähnen ist hier noch die Arbeit von Freund²⁾, welcher aus Krystallviolett und Benzylmagnesiumchlorid Hexamethyltriamino-*asymm*-Tetraphenyläthan dargestellt hat. Freund erklärt die Bildung dieses Körpers in Analogie mit ähnlichen Reactionen anderer stickstoffhaltiger Verbindungen in folgender Weise: Das Benzylradical lagert sich intermediär an den Stickstoff an; die so entstehende chinoide Verbindung lagert sich unter Wanderung der Benzylgruppe an das Carbinol-Kohlenstoffatom in die Pseudoverbindung um, ähnlich wie aus dem Farbstoff durch Alkali die Carbinolbase entsteht.

Die Existenz der in vorliegender Mittheilung beschriebenen hochphenylirten Verbindungen ist für die Frage nach der Constitution des Triphenylmethyls von Bedeutung.

I. Kohlenwasserstoffe.

Unsymmetrisches Tetraphenyl-äthan.

Anschütz³⁾ zeigte in seinen Untersuchungen über die Friedel-Crafts'sche Reaction, dass bis zur damaligen Zeit nur ein Tetraphenyläthan, und zwar das symmetrische bekannt war. Bald darauf fanden Hanriot und Saint-Pierre⁴⁾, dass Triphenylmethan mit metallischem Kalium bei hoher Temperatur reagirt, vermuthlich unter Bildung von $(C_6H_5)_3CK$. Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf dieses Product erhielten sie zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{26}H_{22}$ und den Schmelzpunkten 140^0 und 120^0 , deren Isomerie sie durch die beiden Formeln



erklärten. Analysirt wurde nur die Verbindung vom Schmp. 140^0 und von ihr wurde ein Bromderivat dargestellt. Hanriot und Saint-Pierre liessen in ihrer Abhandlung unentschieden, welche der beiden

¹⁾ Gaz. chim. ital. 35, II, 136 [1905]. ²⁾ Diese Berichte 37, 4679 [1904].

³⁾ Ann. d. Chem. 235, 150 [1886]. ⁴⁾ Bull. soc. chim. [3] 1, 774 [1889].

Formeln nach ihrer Ansicht die Structur der Verbindung vom Schmp. 140° darstellt; wenigstens wird kein experimentelles Material beigebracht, welches zwischen beiden Formeln zu entscheiden gestattete. Beilstein¹⁾ führt die Verbindung vom Schmp. 140° als unsymmetrisches Tetraphenyläthan auf, versieht aber die Formel mit einem Fragezeichen. Jacobson und Reissert²⁾ geben bei Erwähnung der Existenzmöglichkeit von symmetrischem und unsymmetrischem Tetraphenyläthan an: »Von diesen beiden Kohlenwasserstoffen ist nur der erstere, der symmetrische, bekannt.« Die von uns zur Darstellung des unsymmetrischen Tetraphenyläthans angewandte Methode lässt über die Constitution keinen Zweifel. Bei Nachprüfung der Arbeit von Hanriot und Saint-Pierre erkannten wir deren Verbindung vom Schmp. 140° als unsymmetrisches Tetraphenyläthan. Die Abweichung im Schmelzpunkt (unsere Verbindung schmilzt bei 144°) ist darauf zurückzuführen, dass nach Hanriot und Saint-Pierre's Methode ein unreines Product entsteht, dessen Schmelzpunkt erst nach wiederholter Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln richtig gefunden wird.

25 g Triphenylmethan (1 Mol.) und 4 g Kalium (1 Atom) wurden in einer Wasserstoffatmosphäre unter häufigem Rühren auf 200—225° erhitzt. Die Reaction begann, wie von Hanriot und Saint-Pierre angegeben, gegen 198—200°; es entwickelte sich Wasserstoff, und im Laufe von 3 Stunden war das Kalium verschwunden. Die Masse wurde nach dem Erkalten mit Benzol übergossen, dann wurden 19 g Benzylchlorid (1.5 Mol) allmählich hinzugefügt und die Mischung zwei Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wurde das überschüssige Benzylchlorid mit Wasserdampf entfernt und der Rückstand mit Aether extrahirt. Nach dem Trocknen wurde der Aether vollständig abdestillirt und die zurückbleibende Masse in heissem Benzol gelöst. Beim Abkühlen schied sich ungefähr 10 g krystallbenzolhaltigen Triphenylmethans aus. Das von diesem getrennte Filtrat setzte Krystalle und Oel ab. Das Oel wurde durch ein Gemisch von Aether und Petroläther (1:3) fortgewaschen, die dunkelbraunen Krystalle von unreinem unsymmetrischem Tetraphenyläthan wurden in Benzol gelöst, und die Lösung wurde wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, bis diese nur noch eine geringe Färbung annahm. Dann wurde getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle erweichten jetzt bei 138° und schmolzen bei 140°. Erst nach wiederholter Krystallisation aus Aether, Petroläther und Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 142—143° und auch dann zeigten die Krystalle noch eine gelbliche Farbe.

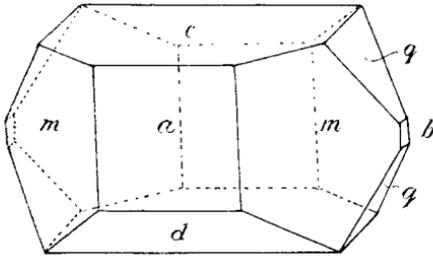
Der so nach der Methode von Hanriot und Saint-Pierre hergestellte Kohlenwasserstoff zeigte alle charakteristischen Reactionen des unsymmetrischen Tetraphenyläthans und ist mit ihm in der Kry-

¹⁾ Handb. der organ. Chem. II, 301.

²⁾ Meyer-Jacobson's Lehrbuch, Bd. II, Th. II, S. 237.

stallform identisch. Die im Folgenden mitgetheilten Krystallmessungen beziehen sich auf zwei nach den beiden verschiedenen Methoden hergestellte Präparate. Die Messungen wurden von Hrn. C. P. Long im hiesigen mineralogischen Laboratorium unter Leitung des Hrn. Prof. E. H. Kraus ausgeführt. Beiden Herren sind wir zu bestem Danke verpflichtet.

Schöne, vollkommen klare und durchsichtige Krystalle von unsymmetrischem Tetraphenyläthan, dargestellt nach unserer Methode, sind aus Petroleumäther erhalten worden. Diese Krystalle gehörten dem monoklinen



Krystallsystem an und zeigten die folgenden Formen: a {100}, m {110}, c {001}, b {010}, q {011} und d {102}. Tafelige und prismatische Krystalle wurden beobachtet. Fig. 1 giebt die prismatische Ausbildung wieder. Da die Flächen gute Reflexe gaben, sind die Messungen sehr zuverlässig.

Fig. 1.

Krystallklasse: Monoklin-prismatisch.

Axenverhältniss: a : b : c = 0.9108 : 1 : 1.6766. $\beta = 97^\circ 44'$.

	Beobachtet	Berechnet
c : a = (001) : (100)	*82° 16'	—
a : m = (100) : (110)	*42° 4'	—
c : d = (001) : (102)	*46° 9'	—
c : q = (001) : (011)	58° 54'	58° 57'
m : c = (110) : (001)	84° 14'	84° 16'
m : d = (110) : (102)	62° 31.5'	62° 32'
m : q = (110) : (011)	51° 20'	51° 16'
m : b = (110) : (010)	47° 56'	47° 56'

Die Vergleichung von einigen der obigen Messungen mit denen, die an Krystallen der nach Hanriot und Saint-Pierre's Methode dargestellten Verbindung ausgeführt wurden, zeigte, dass diese Verbindungen krystallographisch vollständig übereinstimmen.

	(100):(110)	(001):(100)	(001):(102)
Tetraphenyläthan »Gomberg und Cone«	42° 4'	82° 16'	46° 9'
»Hanriot und Saint-Pierre«	42° —	82° 18'	46° 6.5'

Die Ausbeute an unsymmetrischem Tetraphenyläthan ist bei der Methode von Hanriot und Saint-Pierre sehr schwankend; sie hängt von den Versuchsbedingungen, von der Menge des unverändert gebliebenen Kaliums, der während des Versuches anwesenden Feuch-

tigkeit etc. ab. Wir erhielten Ausbeuten von 5–6 g aus 25 g Triphenylmethan. Die Entstehung des unsymmetrischen Tetraphenyläthans beweist, dass das Kalium mit dem Triphenylmethan, entsprechend der Angabe von Hanriot und Saint-Pierre, die Verbindung $(C_6H_5)_3CK$ bildet.

Es sei noch erwähnt, dass reines Tetraphenyläthan im Vacuum unzersetzt destillirbar ist; es siedet unter 21 mm Druck bei 277–280°.

1.1.1-Triphenyl-propan.

Wir haben in unserer letzten Mittheilung die Vermuthung ausgesprochen, dass das bei der Reaction zwischen Triphenylmethylchlorid und Aethylmagnesiumjodid erhaltene ölige Product 1.1.1-Triphenylpropan ist. Alle Versuche, das Oel zum Krystallisiren zu bringen, waren damals erfolglos gewesen; auch das im Vacuum sorgfältig fractionirte Product krystallisirte nicht. Es wurde dann eine grössere Menge des Oeles sorgfältig gereinigt und analysirt.

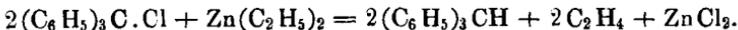
0.3148 g Sbst.: 1.0664 g CO_2 , 0.2027 g H_2O .

$C_{21}H_{20}$. Ber. C 92.65, H 7.35.

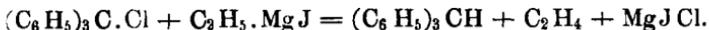
Gef. » 92.40, » 7.21.

Da indessen das nächst höhere Homologe der Reihe, das Triphenylbutan, als krystallinischer Körper erhalten wurde, so impften wir damit das ölige Propanderivat, und auf diese Weise erhielten wir letzteres ebenfalls in krystallisirter Form. Die so erhaltenen Krystalle schmelzen nach Krystallisation aus Methylalkohol bei 51°. Einmal im Besitz der krystallisirten Verbindung konnten wir ohne Schwierigkeit jedes Präparat von Triphenylpropan durch Impfung zur Krystallisation bringen. Ohne Impfung bleibt es Monate lang ölig.

E. und O. Fischer¹⁾ haben gefunden, dass sich bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Triphenylmethylchlorid fast quantitativ Triphenylmethan bildet. Bei Wiederholung des Versuches erhielt Kunze-Fechner²⁾ das gleiche Resultat:



Wir haben gefunden, dass auch bei der Reaction von Triphenylmethylchlorid mit Aethylmagnesiumjodid in ätherischer Lösung stets eine beträchtliche Menge von Triphenylmethan neben dem 1.1.1-Triphenylpropan entsteht. Wie bei der Reaction zwischen Triphenylmethylchlorid und Zinkäthyl tritt auch hier Aethylen auf. Seine Menge entspricht der aus der Menge des gebildeten Triphenylmethans berechneten unter Zugrundelegung der folgenden Reaktionsgleichung:



¹⁾ Ann. d. Chem. 194, 259 [1878].

²⁾ Diese Berichte 36, 472 [1903].

Eine Lösung von 4.8 g Magnesium und 33 g Aethyljodid in absolutem Aether wurde in einer Kältemischung gekühlt und das Ende des Kühlers luftdicht mit einem mit Wasser gefüllten Messgefäss verbunden. Dann wurde eine Lösung von 27 g Triphenylmethylchlorid durch einen Tropftrichter langsam eingetragen. Zum Schluss wurde die Reactionsflüssigkeit zum Sieden erhitzt, um etwa gelöstes Gas auszutreiben. Wie die Analyse ergab, waren 428 ccm Aethylen erhalten worden; zum Zwecke der Identificirung wurde es in Aethylendibromid verwandelt. Aus der Reactionsflüssigkeit wurden 4.5 g Triphenylmethan isolirt; die hiernach theoretisch zu erwartende Menge Aethylen beträgt 467 ccm. Neben dem Triphenylmethan wurden ungefähr 0.3 g Triphenylmethylsuperoxyd gefunden. Der Rückstand des Reactionsgemisches wurde (nach Entfernung des Triphenylmethans durch Krystallisation aus Benzol) im Vacuum destillirt. Es wurden 20 g Triphenylpropan erhalten, wovon der grösste Theil unter 41 mm Druck bei 248—249° überging. Das so erhaltene Product ist ein dickes, hellgelbes, blau fluorescirendes Oel. Es krystallisirt nur unter den oben angegebenen Bedingungen.

Nachdem wir das 1.1.1-Triphenylpropan in krystallisirter Form erhalten hatten, schien es angebracht, die von anderen Autoren zu seiner Gewinnung erfolglos angewandten Methoden nachzuprüfen.

Die Reaction mit Zinkäthyl wurde nach den Angaben von E. und O. Fischer ausgeführt, d. h. durch Hinzufügen von Zinkäthyl zur Lösung von Triphenylmethylchlorid in Benzol. Nach der Zersetzung durch Wasser blieb der Rückstand mit Benzol stehen, wobei etwa 16 g Triphenylmethan auskrystallisirten. Aus den angewandten 25 g Triphenylmethylchlorid hätten bei Annahme eines quantitativen Reactionsverlaufs 22 g Triphenylmethan entstehen können. Der nach Entfernung des Triphenylmethans verbleibende ölige Rückstand wurde unter vermindertem Druck destillirt; unter 19 mm Druck destillirte bei 225—230° reines 1.1.1-Triphenylpropan; die Ausbeute betrug 3 g. Ein Theil davon wurde in Alkohol gelöst und mit einem Krystall des nach unserer Methode erhaltenen Productes geimpft. Beim Stehen schied sich ein grosser, gut ausgebildeter, hexagonaler Krystall aus; er war 2.5 cm lang, 1 cm breit und wog 0.25 g. Es wurde dann auch der übrige Theil der 3 g krystallisirt und die völlige Identität mit dem nach unserer Methode erhaltenen Product festgestellt.

Hanriot und Saint-Pierre geben an, dass bei der Einwirkung von Aethyljodid auf die Kaliumverbindung des Triphenylmethans nur unkrystallisirbare Producte entstehen. Wir haben nach ihren Angaben gearbeitet und fanden, dass das ölige Reactionsproduct zum grössten Theil aus 1.1.1-Triphenylpropan besteht. Das überschüssig angewandte Triphenylmethan wurde durch Krystallisation aus Benzol entfernt und das nach Entfernung des Benzols verbleibende Product im Vacuum destillirt. Das unter 19 mm Druck bei 228—233°

destillirende Product bestand fast ganz aus 1.1.1-Triphenylpropan. Die Ausbeute aus 25 g Triphenylmethan und 4 g Kalium betrug 7 g.

1.1.1-Triphenyl-butan.

Aus 20 g Propylbromid und 3.4 g Magnesium wurde eine ätherische Lösung von Propylmagnesiumbromid bereitet. Hierzu wurde eine Lösung von 25 g Triphenylmethylchlorid in Benzol gegeben. Während der Reaction entwickelte sich ein Gas, das aufgefangen und durch Ueberführung in Propylbromid als Propylen identificirt wurde. Nachdem die Reactionsmasse eine Stunde erwärmt worden war, wurde sie in der bei der Grignard'schen Reaction üblichen Weise mit Wasser behandelt. Nach Verdampfung des Aethers und Hinzufügung von Benzol krystallisirten 5.3 g Triphenylmethan aus. Dieses wurde abfiltrirt und der ölige Rückstand unter vermindertem Druck destillirt. Er bestand im wesentlichen aus 1.1.1-Triphenylbutan und destillirte unter 62 mm Druck in der Hauptsache bei 262—265°. Aus Methyl- oder Aethyl-Alkohol kann es leicht krystallirt werden.

Bei schneller Krystallisation aus concentrirter Lösung scheidet es sich in haarfeinen Nadeln aus; bei langsamer Krystallisation setzt es sich in grossen, hexagonalen, tafelförmigen Krystallen ab. Beide Formen schmelzen bei 79°.

0.3116 g Subst.: 1.0509 g CO₂, 0.2143 g H₂O.

C₂₂H₂₂. Ber. C 92.25, H 7.75.

Gef. » 92.00, » 7.70.

15.70 g Naphtalin: 0.6630 g Subst.: 1.100⁰ Gefrierpunktserniedrigung. — 1.4108 g Subst.: 2.329⁰ Gefrierpunktserniedrigung.

C₂₂H₂₂. Mol.-Gew. Ber. 286. Gef. 269, 270.

1.1.1-Triphenyl-äthan.

Wie im Vorhergehenden gezeigt ist, verläuft die Reaction von Aethyl- und Propyl-Magnesiumhaloid mit Triphenylmethylchlorid unter reichlicher Bildung von Triphenyl-Propan bzw. -Butan unter gleichzeitigem Auftreten von Triphenylmethan und einem Olefin. Da auch die höheren Alkylhaloide (Butyl und Amyl) bei dieser Reaction mehr oder weniger Triphenylmethan liefern, so muss man annehmen, dass in allen diesen Fällen das entsprechende Olefin aus dem Alkylhaloid gebildet wird. Die Reaction ähnelt derjenigen zwischen Zinkäthyl und Triphenylmethylchlorid, unterscheidet sich von dieser aber in der Olefinausbeute. Es schien uns interessant, zu untersuchen, ob und welches Olefin — Methylen oder sein Polymeres, Aethylen — bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Triphenylmethylchlorid gebildet wird. Die Versuche wurden sehr sorgfältig bei sehr niedriger Temperatur ausgeführt, aber kein ungesättigtes Gas, weder Methylen noch Aethylen, wurde gefunden. Im Einklang damit wurde

auch kein Triphenylmethan unter den Reactionsproducten beobachtet. Die Reaction verläuft indessen nicht normal, und die Ausbeute an 1.1.1-Triphenyläthan bleibt weiter hinter der theoretischen zurück. Bei aller Sorgfalt wurden nur 15—16 g Triphenyläthan aus 25 g Triphenylmethylchlorid erhalten, d. i. ca. 70 pCt. der Theorie. Unsere frühere Angabe, dass die Ausbeute an diesem Product so gut wie quantitativ sei, ist danach zu berichtigen. Wenn das Reactionsproduct durch Krystallisation, ohne vorherige Destillation im Vacuum, gewonnen wird, so ist das Triphenyläthan mit etwas Triphenylmethylperoxyd verunreinigt, welches nur durch wiederholtes Ausschütteln der benzolischen Lösung des Triphenyläthans mit frischen Mengen concentrirter Schwefelsäure entfernt werden kann. Am besten ist es aber, das ursprüngliche Reactionsgemisch direct im Vacuum zu destilliren. Der unter 25 mm Druck bei 220—226° destillirende Theil war fast reines Triphenyläthan; eine in geringer Menge vorhandene ölige Beimengung kann leicht durch Krystallisation aus Alkohol entfernt werden.

1.1.1-Triphenyl-isobutan.

Eine aus 3 g Magnesium und 18 g Isopropylbromid hergestellte Lösung von Isopropylmagnesiumbromid wurde mit 25 g Triphenylmethylchlorid zusammengebracht. Das Gemisch blieb über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und wurde dann zwei Stunden erwärmt. Nach der Zersetzung, der Verdampfung des Aethers und dem Zusatz von Benzol krystallisirten 3 g Triphenylmethan aus. Das zurückbleibende Oel wurde dann im Vacuum destillirt. Das Destillat enthielt noch Triphenylmethan; es wurde in Benzol gelöst, beim Stehen der Lösung krystallisirten noch 4 g Triphenylmethan aus.

Bei einer zweiten Destillation ging das Oel unter 21 mm Druck bei 233—234° über (Triphenylmethan siedet unter 47 mm Druck bei 239°). Es wurden 6 g reines 1.1.1-Triphenylisobutan erhalten, welches nicht fest erhalten werden konnte.

0.3223 g Sbst.: 1.0913 g CO₂, 0.2154 g H₂O.

C₂₃H₂₂. Ber. C 92.25, H 7.75.

Gef. » 92.34, » 7.48.

14.05 g Naphtalin: 0.5327 g Sbst.: 0.985° Gefrierpunktserniedrigung. —
0.9439 g Sbst.: 1.790° Gefrierpunktserniedrigung.

C₂₂H₂₂. Mol.-Gew. Ber. 286. Gef. 270, 263.

1.1.1-Triphenyl-isohexan.

Diese Verbindung wurde analog dem Triphenylisobutan unter Verwendung von Isoamylbromid (Sdp. 121°) an Stelle von Isopropylbromid hergestellt. Bis jetzt konnte es nicht in krystallisirter Form erhalten werden; Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung wurden mit dem öligen Product ausgeführt. Triphenylisobutan und Triphenyl-

isohexan sind hellgelbe, dicke, stark lichtbrechende Oele von starker blauer Fluorescenz.

0.4196 g Subst.: 1.4153 g CO₂, 0.3071 g H₂O.

C₂₄H₂₆. Ber. C 91.66, H 8.34.

Gef. » 91.97, » 8.19.

15.64 g Naphtalin: 0.2630 g Subst.: 0.415⁰ Gefrierpunktserniedrigung. —
0.6305 g Subst.: 0.990⁰ Gefrierpunktserniedrigung.

C₂₄H₂₆. Mol.-Gew. Ber. 314. Gef. 284, 285.

II. Nitroverbindungen.

Alle im Vorstehenden beschriebenen Kohlenwasserstoffe wurden in Nitroderivate übergeführt, indem 1 Theil Kohlenwasserstoff in 15 Theile auf -10° abgekühlte, rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1.5 eingetragen wurde.

Nachdem völlige Lösung erfolgt war, liess man die Temperatur auf 0° , in einigen Fällen auf 5° , steigen. Die durch Eingiessen in Wasser abgeschiedenen rohen Nitrokörper wurden zunächst durch Krystallisation aus Essigester gereinigt, dann wurden sie noch aus Eisessig umkrystallisirt. Wenn die Analyse zeigte, dass die Zahl der eingetretenen Nitrogruppen kleiner war als diejenige der im Molekül anwesenden Phenylgruppen, so wurde die Verbindung nochmals in rauchender Salpetersäure gelöst und wiederum gereinigt. Auf diese Weise konnten wir aus jedem Kohlenwasserstoff einen Nitrokörper erzeugen, welcher auf jede Phenylgruppe eine Nitrogruppe enthielt. Alle diese (unten beschriebenen) Nitrokörper, mit Ausnahme des Trinitrotriphenylbutans, geben die Fuchsinreaction und sind daher, letzteres ausgenommen, wahrscheinlich sämmtlich Tri-*p*-derivate. Die Ausbeute an diesen Verbindungen beträgt gewöhnlich 50–60 pCt. der Theorie; der Rest besteht aus einem Gemisch niedrig schmelzender Isomerer.

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher Tetranitrotetraphenyläthan die Fuchsinreaction giebt. Beim blossen Zusatz von Zinkstaub zur essigsäuren Lösung entsteht eine intensive Fuchsinfärbung, welche erst bei grossem Ueberschuss an Zinkstaub und bei längerem Kochen verschwindet. Die Färbung ist viel intensiver und beständiger als die mit Trinitrotriphenylmethan selbst hervorgerufene. Wie der Eine von uns¹⁾ vor einiger Zeit angegeben hat, zeigt Tetranitrotetraphenylmethan ebenfalls eine sehr intensive Fuchsinreaction. Eine Erklärung für dieses auffällige Verhalten kann zur Zeit nicht gegeben werden; wir hoffen jedoch, durch das Studium der entsprechenden Aminverbindungen einige Aufklärung zu erhalten. Die übrigen hier

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 20, 774 [1898].

beschriebenen Nitroverbindungen geben die Fuchsinreaction nur schwach, aber ganz deutlich.

Tetranitro-*asymm.*-Tetraphenyläthan.

Diese Verbindung löst sich ziemlich leicht in heissem Essigester, aber nur wenig in heissem Eisessig; 1 g erfordert von letzterem 400 ccm. Es wurden zwei isomere Verbindungen erhalten, welche beide die Fuchsinreaction geben, beide hoch schmelzen, sich aber durch die Löslichkeit in Eisessig unterscheiden. Die leichter lösliche, nur in geringer Menge entstehende Verbindung krystallisirt mit Krystall-Essigsäure und schmilzt bei 258°. Die schwerer lösliche Verbindung krystallisirt aus Eisessig in kleinen gelben Tafeln vom Schmp. 269° (uncorr.). Sie gab bei der Analyse folgende Zahlen:



Trinitro-1.1.1-Triphenylpropan.

Zur Herstellung dieser Verbindung musste die Nitrirung wiederholt werden, wobei man die Temperatur auf 5° steigen liess. Der Trinitrokörper ist in Essigester sehr leicht löslich, kann aber daraus bei Zusatz von etwas Alkohol krystallisirt werden. In heissem Eisessig löst er sich ziemlich leicht, ungefähr 3 g in 25 ccm. Er giebt die Fuchsinreaction, aber erst, nachdem die nach E. und O. Fischer¹⁾ erzeugte Aminobase auf dem Platinblech viel höher erhitzt worden ist, als zur Erzeugung der Farbe beim Trinitrotriphenylmethan nöthig ist. Die Verbindung schmilzt scharf bei 194—195°. Sie krystallisirt aus Eisessig in hellgelben Tafeln.



Trinitro-1.1.1-Triphenylbutan.

Diese Verbindung krystallisirt leicht aus Essigester, enthält dann aber 1 Mol. des Lösungsmittels. Die Thatsache, dass diese Verbindung von allen von uns dargestellten die einzige ist, welche mit Essigester krystallisirt, und dass sie die Fuchsinreaction nicht giebt, scheint dafür zu sprechen, dass sie kein Tri-*p*-derivat ist. Aus Eisessig krystallisirt die Verbindung ohne Lösungsmittel. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 191—192°.



Trinitro-1.1.1-Triphenylisobutan.

Diese Verbindung wurde bei einmaliger Nitrirung erhalten, wobei die Temperatur auf 5—10° steigen gelassen und einige Zeit erhalten

¹⁾ Ann. d. Chem. 194, 273 [1878].

wurde. Die Verbindung krystallisirt am besten aus Eisessig; 2 g erfordern davon etwa 100 ccm bei Siedetemperatur. Sie giebt leicht die Fuchsinreaction und schmilzt bei 262—263°.

$C_{22}H_{19}O_6N_3$. Ber. N 9.98. Gef. N 9.49.

Trinitro-1.1.1-Triphenylisohexan.

Diese Verbindung kann leicht aus Essigester krystallisirt werden, doch scheint hierdurch keine vollständige Trennung von mitanwesenden anderen Nitrokörpern bewirkt zu werden. Aus Eisessig krystallisirt sie in feinen, prismatischen Krystallen, welche scharf bei 207—208° schmelzen. Etwa 3 g lösen sich in 100 ccm siedendem Eisessig; in kaltem Eisessig ist die Verbindung fast unlöslich. Die Fuchsinreaction giebt sie leicht.

$C_{24}H_{23}O_6N_3$. Ber. N 9.54. Gef. N 9.50.

III. Einwirkung von molekularem Silber auf Phenylchlorfluoren.

Die in unserer letzten Mittheilung gemachte Angabe, dass das Product der Einwirkung von molekularem Silber auf Phenylchlorfluoren (Diphenylphenylmethylchlorid) ein Kohlenwasserstoff vom Typus des Hexaphenyläthans sei, bedarf der Berichtigung. Die von Hrn. C. P. Long im hiesigen Laboratorium ausgeführte genauere Untersuchung ergab, dass die Reaction analog derjenigen des Triphenylmethylchlorids unter den gleichen Bedingungen verläuft. Das in unserer letzten Mittheilung beschriebene Product vom Schmp. 193° ist kein Kohlenwasserstoff, sondern das Peroxyd des Phenylfluorens.

Phenylchlorfluoren wurde von Kliegl¹⁾ aus dem Carbinol durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid bereitet. Bequemer ist es, eine Lösung des Carbinols in Benzol über Chlorcalcium mit trockenem Salzsäuregas zu behandeln. Nach erfolgter Sättigung lässt man 24 Stunden über Chlorcalcium stehen, concentrirt alsdann und fügt Petroläther hinzu, wodurch das Chlorid in reinem Zustande (Schmp. 79°) gefällt wird. Das Chlor wurde durch Fällen der ätherisch-alkoholischen Lösung mit Silbernitrat bestimmt.

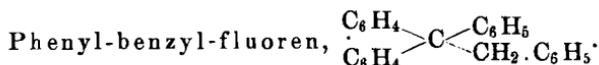
0.4513 g Sbst.: 0.2377 g AgCl.

$C_{19}H_{13}Cl$. Ber. Cl 12.83. Gef. Cl 13.02.

Die Fällung des Halogens aus der ätherisch-alkoholischen Lösung des Chlorids erfolgt augenblicklich. Das Chlorid ähnelt hierin und vielleicht in einigen anderen Reactionen dem Triphenylmethylchlorid; im allgemeinen aber bleibt die Beweglichkeit des Chloratoms, wie auch schon von Kliegl angegeben wurde, hinter derjenigen des Halogens im Triphenylmethylchlorid weit zurück. Diese Stabilität wird durch folgenden Versuch illustriert.

¹⁾ Diese Berichte 38, 284 [1905].

Eine Benzollösung von Phenylchlorfluoren wurde 4 Tage mit 5 proc. Natronlauge mittels eines Rührers kräftig durchgeschüttelt; das nach Verdampfen des Benzols erhaltene Product enthielt noch 12 pCt. Chlor, während sich für das angewandte Chlorid 12.83 pCt. berechnen.



Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt ganz analog derjenigen des asymmetrischen Tetraphenyläthans. Sobald die Lösung des Phenylchlorfluorens zur Lösung des Benzylmagnesiumchlorids gegeben wird, fällt ein weisser Niederschlag, vermuthlich Magnesiumchlorid, aus. Nachdem in der bei der Grignard'schen Reaction üblichen Weise zersetzt und der Aether verdampft worden ist, wird der Rückstand aus Petroläther krystallisirt. Das Phenyl-benzyl-fluoren scheidet sich in langen Krystallen aus, welche denjenigen des asymmetrischen Tetraphenyläthans ähneln. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Substanz liegt bei 136°. Die Lösungen zeigen starke blaue Fluorescenz.

Einwirkung von molekularem Silber.

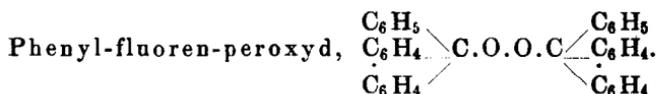
Fügt man zu einer Lösung von Phenylchlorfluoren unter Luftausschluss molekulares Silber, so bedeckt sich dieses sofort mit einer braunen Schicht; letztere verschwindet bald, und es scheidet sich ein weisser, krystallinischer Körper aus, während die Lösung eine blaue Fluorescenz annimmt. In einigen Fällen, in welchen die angewandten Lösungen die Concentration von 4 g Chlorid in 60 ccm Benzol hatten, wurde nach mehrtägigem Schütteln mit Silber eine Fluorescenz beobachtet, welche, wenn die Flüssigkeit warm war, so stark war wie die Farbe einer ammoniakalischen $\frac{1}{10}$ -n. Kupfersulfatlösung. Der aus Phenylchlorfluoren durch Chlorabspaltung gebildete Kohlenwasserstoff ist in den üblichen Solventien nur wenig löslich. Wir konnten ihn daher nicht in reinem Zustande isoliren und können auch nicht sagen, ob die oben erwähnte Fluorescenz von dem Kohlenwasserstoff selbst oder von einem anderen Reactionsproduct herrührt. Der Ersatz des Benzols durch andere Lösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff, Aether, Essigester etc., giebt im wesentlichen das gleiche Resultat. Die Schwefelkohlenstofflösung färbte sich bei einigen Versuchen intensiv roth, ohne dass wir hierfür bis jetzt eine Erklärung geben können. Alle von uns untersuchten Chloride vom Typus des Triphenylmethylchlorids geben mit molekularem Silber sofort Färbungen, von Gelb, wie bei Triphenylmethylchlorid selbst, bis Tiefroth und Purpur, wie bei den Trihalogenderivaten. Phenylchlorfluoren bildet eine auffällige Ausnahme, wenn man nicht die in diesem Falle auftretende Fluorescenz als Farbe ansehen

will. Die Thatsache, dass die Reaction zwischen molekularem Silber und Phenylchlorfluoren bei Luftzutritt ein Peroxyd liefert, beweist indessen, dass auch in diesem Falle ein ungesättigter Kohlenwasserstoff vom Typus des Triphenylmethyls gebildet wird. Dass das Halogen aus dem Phenylchlorfluoren durch molekulares Silber quantitativ entfernt wird, ergibt sich aus folgendem Versuch:

1 g Chlorid wurde zwei Tage mit molekularem Silber geschüttelt; dann wurde die Menge des Chlorsilbers bestimmt.

1 g Subst.: 0.5227 g Ag Cl.

$C_{19}H_{13}Cl$. Ber. Cl 12.83. Gef. Cl 12.92.



Es ist wiederholt beschrieben worden, mit welcher Begierde Triphenylmethyl in Benzollösung Sauerstoff absorbiert. Es wurde z. B. gezeigt, dass von 50 ccm Sauerstoff, welche 1 g des Kohlenwasserstoffs zur Bildung des Superoxyds gebraucht, etwa 40 ccm in der ersten Minute absorbiert werden. Der ungesättigte Kohlenwasserstoff aus Phenylchlorfluoren absorbiert Sauerstoff wesentlich langsamer, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

1 g Chlorid wurde in Benzollösung eine Woche mit molekularem Silber geschüttelt; dann wurde die Sauerstoffabsorption der Lösung in dem früher¹⁾ beschriebenen Apparate gemessen.

Zeit in Tagen	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbirter Sauerstoff in pCt.	4.80	5.95	6.10	6.25	6.38	6.48	6.77	8.89

Für einen ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{13}$ berechnet sich die Menge des absorbirten Sauerstoffs zu 6.64 pCt.

Während der Oxydation nimmt die Benzollösung in Folge einer Nebenreaction eine intensiv rothe Farbe an. Zur Gewinnung des Peroxyds, welches das Hauptproduct der Reaction bildet, wird die Benzollösung warm vom Silber und Chlorsilber abfiltrirt und die Extraction mehrmals mit neuen Mengen heissen Benzols wiederholt. Beim Concentriren und Abkühlen scheidet sich das Superoxyd in durchsichtigen, tafelförmigen Krystallen aus, welche 2 Mol. Krystallbenzol enthalten. An der Luft verwittert es und verliert das Benzol. Es schmilzt bei 193°. In Aether und Petroläther ist es sehr wenig löslich; in kaltem Benzol ist es mässig, in heissem leicht löslich. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung wurden mit einem bei 100° getrockneten Präparat ausgeführt.

¹⁾ Diese Berichte 37, 3539 [1904].

0.3220 g Sbst.: 1.0476 g CO₂, 0.1441 g H₂O.

C₃₈H₂₆O₂. Ber. C 88.68, H 5.10.

Gef. » 88.73, » 5.01.

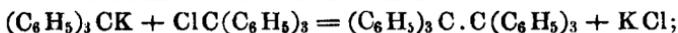
19.61 g Naphtalin: 0.3621 g Sbst.: 0.280° Gefrierpunktserniedrigung. —
0.7656 g Sbst.: 0.598° Gefrierpunktserniedrigung. — 1.1329 g Sbst.: 0.885°
Gefrierpunktserniedrigung.

C₃₈H₂₆O₂. Mol.-Gew. Ber. 514. Gef. 462, 457, 457.

Darstellung des Peroxyds mittels Natriumperoxyds. Da Phenylchlorfluoren in Gegenwart von Wasser oder Natronlauge nur sehr langsam hydrolysisirbar ist, so bereitet die Darstellung des Peroxyds mittels Natriumperoxyds wegen dieser Beständigkeit des Chlorids beträchtliche Schwierigkeiten. Folgendes Verfahren lieferte schliesslich das gewünschte Product. Die Lösung von 5 g Chlorid in 200 ccm Benzol wurde mittels eines Schultze'schen Rührers sieben Tage lang mit 100 ccm einer 5-proc. Natriumperoxydlösung, welche etwas Essigsäure enthielt, gerührt. Die Natriumperoxydlösung wurde zweimal täglich durch eine frische Lösung von derselben Stärke ersetzt. Dann wurde das Benzol verdunstet und der Rückstand mit warmem Petroläther behandelt. Es wurden so 0,3 g Peroxyd erhalten, welches in Petroläther unlöslich ist. Es erwies sich als völlig identisch mit dem Product, welches entsteht, wenn eine Lösung von Phenylchlorfluoren mit Silber behandelt und dann der Luft ausgesetzt wird.

Wenn auch Phenylchlorfluoren bei der Behandlung mit molekularem Silber nicht das erwartete Derivat vom Typus des Hexaphenyläthans liefert, so dürfen wir doch aus der Existenz der in dieser Mittheilung beschriebenen phenylirten Kohlenwasserstoffe, besonders des Tetraphenyl- und Pentaphenyl-Aethans, schliessen, dass auch Hexaphenyläthan existenzfähig ist, und dass es, einmal gebildet, sich als beständiger und wenig reactionsfähiger Kohlenwasserstoff erweisen wird.

Wir haben versucht, Hexaphenyläthan nach der Methode von Hanriot und Saint-Pierre darzustellen:



diese Arbeit ist aber noch nicht abgeschlossen.

Ann Arbor, Michigan, Juni 1906.