

1860. Ferreira da Silva, A. J. O Acido salicylico e a questao dos vinhos portuguezes no brazil. Coimbra 1906.  
 1861. Dennstedt, M. Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse. 2. Aufl. Hamburg 1906.  
 1862. Neumann, R. O. Die Bewerthung des Cacaos als Nahrungs- und Genuss-Mittel. München und Berlin 1906.

Der Vorsitzende:  
 E. Fischer.

Der Schriftführer:  
 C. Schotten.

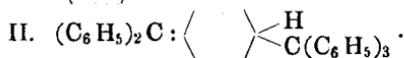
## Mittheilungen.

518. M. Gomberg und L. H. Cone: Ueber Triphenylmethyl.  
 [XV. Mittheilung.]

(Eingeg. am 13. August 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

In Bezug auf die Constitution des Triphenylmethyls bestehen zur Zeit die folgenden Ansichten: 1) Es enthält ein dreiwertiges Kohlenstoffatom; 2) es ist Hexaphenyläthan; 3) es ist ein chinonartiger Körper.

Seitdem jedoch hochphenylirte Derivate des Aethans, wie das *asymm.* Tetraphenyläthan und das Pentaphenyläthan, bekannt geworden sind und sich als völlig stabile Kohlenwasserstoffe erwiesen haben, erscheint die Annahme recht plausibel, dass auch das Hexaphenyläthan, falls es erst einmal dargestellt sein würde, sich gleichfalls als eine durchaus beständige Verbindung zu erkennen geben dürfte. Da nun aber das Triphenylmethyl, wie bekannt, thatsächlich ein recht unbeständiger Körper ist, so kann es nicht die Constitution des Hexaphenyläthans besitzen. Von chinoiden Formeln sind für das Triphenylmethyl bisher die beiden folgenden aufgestellt worden:



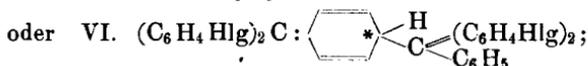
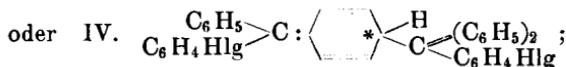
Nach der Ansicht von Heintschel<sup>1)</sup> ist das Triphenylmethyl ein Diphenylderivat der Constitution I; da nun aber Triphenylmethyl

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 320 [1903].

durch Vereinigung mit dem Luftsauerstoff oder mit Jod selbst in verdünnten Lösungen in Triphenylmethanabkömmlinge übergeht, so hält es schwer, sich eine Vorstellung darüber zu machen, aus welchen Gründen hier die Bindung zwischen den beiden Phenylgruppen ganz ungewöhnlich leicht lösbar sein sollte. Die Vortheile und Nachtheile, welche die von Jacobson<sup>1)</sup> aufgestellte Formel II aufweist, haben wir schon etwas eingehender in unserer XII. Mittheilung<sup>2)</sup> discutirt.

Wie der Eine von uns bereits früher nachgewiesen hat, ist eine ganze Reihe von ähnlichen Verbindungen wie das Triphenylmethyl existenzfähig; denn es konnten Toly-, Naphtyl- und halogensubstituirte Verbindungen vom gleichen Typus gewonnen werden, die sämmtlich das allgemeine Verhalten des Triphenylmethyls zeigen und in Folge dessen auch eine ähnliche Constitution haben müssen.

Wenn nun halogenirte Triphenylmethylchloride, die ein, zwei oder drei Halogenatome in den  $\gamma$ -Stellungen der Phenylgruppen enthalten, mit molekularem Silber behandelt werden, dann müssen die entstehenden Körper, falls sie überhaupt dem Triphenylmethyl (II) analog constituirt sind, die folgenden Formeln haben:



Es ist klar, dass bezüglich der aus den Monohalogen- und Di-halogen-Triphenylmethylchloriden darstellbaren Verbindungen die Möglichkeit besteht, dass entweder ein halogenirter (III. oder V.), oder ein halogenfreier (IV. oder VI.) Benzolring chinoid wird. Nur in den aus trihalogenirten Triphenylmethylchloriden gewonnenen Verbindungen muss der chinoiden Kern ein Halogenatom enthalten, welches an das in den Formeln mit \* bezeichnete Kohlenstoffatom gebunden ist — gleichgültig, welche Phenylgruppe in den chinoiden Zustand übergeht (VII). Aus der besonderen Art seiner Bindung folgt, dass dieses Halogenatom etwa in der Weise reactionsfähig sein muss, wie in den aliphatischen Substanzen. Wenn naturgemäss der erste Schritt bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 196 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 2447 [1905].



— ein ganzes Chloratom verloren hat. In diesem Falle könnte demgemäss das Silber im ganzen nicht mehr als 2 Atome Halogen aus einem Molekül Halogentriphenylmethylchlorid herausnehmen. Ausserdem müsste die Entfernung der beiden paraständigen Halogene in den zwei Chinokernen während der zweiten Phase der Reaction die Entstehung einer Substanz (X) veranlassen, deren Molekulargewicht kleiner sein müsste als dasjenige des Chinols IX., von welchem sie sich ableitet. Ferner sollte eine derartige Verbindung ganz andere Eigenschaften aufweisen als das Ausgangsmaterial, da dieses ein Chinol, sie selbst aber ein Chinon ist.

Doch welche der beiden chinoïden Formeln I. oder II. wir auch dem Triphenylmethyl und seinen Analogen zuweisen mögen, es kann nicht zweifelhaft sein, dass wir es in jedem Falle mit zwei Reactionen zu thun haben werden: der Entfernung des Carbinol-Halogenatoms in der ersten und der Herausnahme des chinoïd gebundenen Halogens in der zweiten Phase der Umsetzung. Wenn nun das molekulare Silber auf ein Halogentriphenylmethylchlorid zur Einwirkung gelangt, welches ein Halogen, z. B. Chlor, in der Carbinolstellung und ein anderes, z. B. Brom oder Jod, in der *p*-Stellung enthält, so muss es möglich sein, einen Ueberblick über das Verhältniss dieser beiden Reactionen zu einander dadurch zu gewinnen, dass man nach dem Ablauf bestimmter Zeitintervalle in dem zur Abscheidung gelangten Gemisch von Silbersalzen die relativen Mengen der einzelnen Bestandtheile ermittelt.

Wir haben die Richtigkeit des in den vorangehenden Abschnitten entwickelten Gedankenganges einer experimentellen Prüfung unterzogen. Bezüglich der Reactionsfähigkeit in Chinokernen *p*-ständiger Halogenatome machten wir hierbei eine ähnliche Voraussetzung, wie dies Baeyer<sup>1)</sup> bei seinen Studien über die Natur und Constitution der gefärbten Sulfate aus dem Tri-*p*-chlor- und Tri-*p*-jod-Triphenylcarbinol gethan hat. Die von uns bei der Bestimmung der Reactionsfähigkeit angewendete Methode war jedoch eine etwas andere als die von Baeyer benutzte. Wir haben Resultate positiver Art erzielt.

Im Laufe dieser Versuche begegneten wir allerdings, abgesehen von den Unannehmlichkeiten, die uns die Darstellung der benöthigten Präparate bereitete, noch mancherlei Schwierigkeiten bei der Umsetzung dieser Substanzen mit dem molekularen Silber. Obgleich wir fast hundert mit einer quantitativen Bestimmung des Halogens verbundene Versuche ausgeführt haben, sind unsere Resultate aus den angeführten Gründen doch noch weit davon entfernt, als abschliessende

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1156 [1905].

gelten zu dürfen. Immerhin möchten wir im Folgenden wenigstens über einen Theil der bisher erzielten Ergebnisse Bericht erstatten.

### I. Darstellung der Ausgangsmaterialien.

#### *p*-Chlor-benzophenon, $C_6H_5.CO.C_6H_4Cl$ .

Das bei mehreren der nachstehend beschriebenen Versuche verwendete *p*-Chlorbenzophenon haben wir wie folgt dargestellt: Ein Gemisch von 1 Mol Benzoylchlorid mit 2 Molen Chlorbenzol wurde 3 Stunden auf Wasserbad-Temperatur erwärmt und während dieser Zeit 1 Mol Aluminiumchlorid hinzugefügt. Dann wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches für 2 Stunden auf 120° erhöht. Nach beendigter Umsetzung wurde die Masse mit Wasser behandelt und das Rohproduct abgeschieden. Aus diesem liess sich das reine *p*-Chlorbenzophenon leicht durch Destilliren im Vacuum gewinnen. Zahlreiche Wiederholungen dieser Darstellungsmethode belehrten uns, dass Ausbeuten von 80—90 pCt. der Theorie an reinem Chlorderivat ohne Schwierigkeit zu erzielen sind, während Wegerhoff<sup>1)</sup>, der unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen arbeitete, jedoch keinen als Lösungsmittel dienenden Ueberschuss von Chlorbenzol verwendete, nur auf eine Ausbeute von 40 pCt. gekommen ist.

#### *p*-Chlor-triphenylmethylchlorid, $(C_6H_4Cl)(C_6H_5)_2C.Cl$ .

Die Darstellung dieser Verbindung aus Benzophenondichlorid und Chlorbenzol, bezw. aus *p*-Chlorbenzophenondichlorid und Benzol nach der Friedel-Crafts'schen Reaction ist bereits beschrieben worden<sup>2)</sup>. Inzwischen haben wir den Körper auch mit Hilfe des Grignard'schen Verfabrens aus *p*-Chlorbenzophenon und Phenylmagnesiumbromid gewonnen. Alle diese Methoden liefern das gleiche, bei 87° schmelzende Präparat.

Mit *p*-Toluidin behandelt, giebt das Carbinolchlorid *p*-Chlor-triphenylmethyl-*p*-toluidin vom Schmp. 131°.

0.6190 g Sbst.: 0.2242 g AgCl.

$C_{26}H_{22}NCl$ . Ber. Cl 9.29. Gef. Cl 8.96.

Das zugehörige *p*-Chlor-triphenylcarbinol,  $(C_6H_4Cl)(C_6H_5)_2C.OH$ , wurde aus dem Chlorid durch Hydrolyse mit Schwefelsäure erhalten; es krystallisirt nur schwer und zeigt den Schmp. 85°.

#### *p*-Brom-triphenylmethylchlorid, $(C_6H_4Br)(C_6H_5)_2C.Cl$ .

Diese Verbindung wurde zuerst durch Condensation von Brombenzol mit Benzophenondichlorid dargestellt. Später versuchten wir, die angenommene Formel der Substanz durch eine analoge Umsetzung zwischen Benzol und *p*-Brombenzophenondichlorid sicherzustellen. Das

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 252, 6 [1889].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 1634 [1904].

hierzu erforderliche *p*-Brom-benzophenon erhielten wir auf dem gleichen Wege, wie er weiter oben für die Darstellung des Chlorderivates angegeben ist, jedoch mit dem Unterschied, dass hier eine niedrigere Reactionstemperatur (80°) bessere Ausbeuten lieferte<sup>1)</sup>. Bei unseren Bemühungen, das *p*-Brombenzophenon mit Hilfe von Phosphorpentachlorid in das Dichlorid umzuwandeln, fanden wir, dass hierbei ein Theil des Broms durch Chlor ersetzt und demgemäss ein Gemisch von Brom- und Chlor-Benzophenondichlorid erhalten wird, das nicht in seine Bestandtheile zerlegt werden kann<sup>2)</sup>. Nach dem Misslingen dieser Versuche wurde das *p*-Brombenzophenon mit Phenylmagnesiumbromid condensirt und das so gewonnene tertiäre Carbinol in das Chlorid übergeführt. Dieses Chlorid erwies sich als identisch mit dem zuerst aus Brombenzol und Benzophenondichlorid hergestellten Präparat. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 114°, die meisten Proben wurden aber schon bei 111—112° flüssig.

Das *p*-Brom-triphenylcarbinol,  $(C_6H_4Br)(C_6H_5)_2C.OH$ , krystallisirt erst nach längerem Stehen und zeigt dann den Schmp. 74°.

*p* Jod-triphenylmethylchlorid,  $(C_6H_4J)(C_6H_5)_2C.Cl$ .

Die Darstellung dieses Körpers gelingt relativ am besten aus Benzophenondichlorid und Jodbenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid; da sich hierbei jedoch grosse Mengen von Jod abscheiden, ist die Ausbeute nicht gross: ungefähr 30 pCt. der Theorie. Das reine Product schmilzt bei 123°, und nicht bei 119°, wie früher angegeben worden ist<sup>3)</sup>.

0.4566 g Sbst.: 0.1627 g AgCl.

$C_{19}H_{14}ClJ$ . Ber. Cl 8.77, Gef. Cl 8.81.

Di-*p*-chlor-triphenylmethylchlorid,  $(C_6H_4Cl)_2(C_6H_5)C.Cl$ .

Alle unsere Versuche, diese Verbindung in krystallisirtem Zustande abzuschneiden, sind bislang erfolglos geblieben. Zuerst bemühten wir uns, den Körper nach der Reaction von Friedel und Crafts aus Benzotrichlorid und Benzol oder aus *p*-Chlorbenzophenon und Chlorbenzol zu erhalten; keine der von uns behufs Reinigung der gewonnenen Producte angewendeten Methoden ermöglichte es jedoch, aus dem Gemisch einen krystallisirten Stoff zu isoliren. Wir wandten uns deshalb nunmehr der weniger heftig verlaufenden Grignard'schen Reaction zu. Zunächst stellten wir uns Di-*p*-chlorbenzophenon nach dem Verfahren von Norris und Twiege<sup>4)</sup> her durch Conden-

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 28, 521 [1906].

<sup>2)</sup> Ibid.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 1634 [1904].

<sup>4)</sup> Amer. chem. Journ. 30, 392 [1903].

sation von Chlorbenzol mit Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur. Das Dichlorproduct wurde dann mit Phenylmagnesiumbromid behandelt. Aber auch das sich hierbei bildende Carbinol wollte nicht krystallisiren und wurde deshalb mittels Salzsäure in das Chlorid umgewandelt. Das für sich ebensowenig krystallisationsfähige Di-*p*-chlortriphenylmethylchlorid lösten wir in Essigester und fügten Eisenchlorid hinzu. Hierbei schied sich das grünlich irisirende, Krystalle bildende Doppelsalz aus.

0.4290 g Sbst.: 0.0700 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub>.FeCl<sub>3</sub>. Ber. Fe 10.96. Gef. Fe 11.42.

Das Doppelsalz wurde mit angesäuertem Wasser zerlegt und auf diesem Wege das nunmehr reine Di-*p*-chlortriphenylcarbinol regenerirt. Als seine concentrirte Lösung in Petroläther bei 0° über Nacht stehen blieb, schied es sich in opaken Klumpen ab, die bei 87° schmolzen.

0.1718 g Sbst.: 0.1478 g AgCl.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 21.51. Gef. Cl 21.27.

Auch als das analysenreine Carbinol wieder in das Chlorid übergeführt wurde, war kein krystallisirtes Präparat zu erzielen. Wir beabsichtigen jedoch, grössere Quantitäten des Chlorids aus *p*-Chlorbenzophenon und *p*-Chlorjodbenzol herzustellen, und hoffen, dass es uns hierbei gelingen wird, das Präparat in krystallisirtem Zustande zu gewinnen.

Di-*p* brom-triphenylmethylchlorid, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)C.Cl, wurde nach der Grignard'schen Reaction aus *p,p'*-Dibrombenzophenon und Phenylmagnesiumbromid synthetisirt. Sowohl das Chlorid als auch das Carbinol erwiesen sich als in Petroläther leicht löslich und krystallisirten nur schwer. Von den in Form opaker Massen abgeschiedenen Substanzen schmolz das Carbinol bei 110° und das Chlorid bei 100°.

Das durch Hydrolyse aus letzterem abspaltbare Chlor wurde bestimmt:

0.5988 g Sbst.: 0.1904 g AgCl.

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>ClBr<sub>2</sub>. Ber. Cl 8.12. Gef. Cl 7.86.

*o,p',p''*-Trichlor-triphenylmethylchlorid, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>3</sub>C.Cl.

Kohlenstofftetrachlorid liefert bei der Condensation mit Benzol mittels Aluminiumchlorid zwei tertiäre, dreifach chlorirte Carbinolchloride; von diesen bildet sich das *o,p',p''*-Derivat in grösserem und das *p,p',p''*-Trichlorderivat in weit geringerem Betrage. Ersteres ist nur ziemlich wenig, letzteres sehr leicht löslich in Petroläther.

Wir haben bezüglich dieser Reaction eine Reihe von Versuchen ausgeführt und fanden hierbei, dass sich die beiden Chloride bei Temperaturen zwischen

40° und 120° erhalten lassen. Bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel ist die Ausbeute gering: nur ungefähr 20 pCt. der Theorie. Die besten Resultate werden bei 60—70° erzielt, wenn man einen Ueberschuss, und zwar etwa das Doppelte des theoretisch erforderlichen Betrages, an Chlorbenzol verwendet.

Schliesslich sind wir bei folgender Arbeitsweise stehen geblieben: Ein Gemisch von Kohlenstofftetrachlorid und Chlorbenzol (6 Mole) wurde auf 60—70° erwärmt und dann das Aluminiumchlorid (1 Mol) in kleinen Antheilen eingetragen. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde das Gemisch auf Eis gegossen und der Ueberschuss an Chlorbenzol durch Behandeln mit Wasserdampf entfernt. Hierauf wurde das Rohproduct in Benzol aufgenommen, die Lösung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und über Calciumchlorid getrocknet. Beim Einengen der Benzollösung schied sich das *o,p',p''*-Trichlorderivat aus dem syrupösen gewordenen Gemisch als krystallinische Masse ab, während das *Tri-p*-chlorderivat in Lösung blieb. Die festen Bestandtheile wurden abfiltrirt und aus Petroläther umgelöst. So wurden grosse, schön entwickelte Krystalle gewonnen; die Ausbeute an diesen betrug 12—15 g aus 15 g Tetrachlorid, d. h. etwa 35—40 pCt. der Theorie. Das sorgfältig gereinigte Präparat zeigte den Schmp. 153°. Dass dieser Verbindung die Formel eines *o,p',p''*-Trichlorproductes zukommt, liess sich durch die Synthese mit Hilfe der Grignard'schen Reaction, wie auch durch die Oxydation zum *p,p'*-Dichlor-benzophenon beweisen.

#### Synthese mittels der Grignard'schen Reaction.

Das für diese Darstellungsmethode erforderliche *p*-Jodchlorbenzol liess sich wie folgt bereiten: *p*-Chloranilin wurde in verdünnter salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit diazotirt und vor dem Zufügen des Jodkaliums ein Strom trockener Luft durch die Flüssigkeit gesaugt, der den Ueberschuss an salpetriger Säure mit sich fortnahm. Das Rohproduct wurde abfiltrirt und dann der Destillation mit Dampf unterworfen. Die Ausbeute an dem so erhaltenen, bereits reinen Material betrug 80—90 pCt. der Theorie. Diese Darstellungsmethode gab weit zufriedenstellendere Resultate als die Knoevenagel'sche, welche auch Baeyer<sup>1)</sup> angewendet hat.

Bevor es zu der Grignard'schen Reaction verwendet wird, muss das Präparat jedoch noch einmal im Vacuum destillirt werden, damit sicher jede Spur von Feuchtigkeit entfernt ist. Man löst alsdann 1.2 g Magnesium und 15 g *p*-Jodchlorbenzol in absolutem Aether, fügt 12 g *o,p'*-Dichlorbenzophenon hinzu und erwärmt 5 Stunden. Hierauf zersetzt man die Magnesiumdoppelverbindung mit verdünnter Säure und entfernt den Rest des Jodchlorbenzols mittels eines Wasserdampfstromes. Den Rückstand nimmt man in Benzol auf, trocknet mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 587 [1905].

Chlorcalcium und sättigt mit Chlorwasserstoffgas. Aus der so erhaltenen Lösung fällt man das Chlorid in Form seiner Chlorzinn-Doppelverbindung aus, die bei der Zerlegung das Carbinol liefert. Letzteres, das ohne weitere Reinigung bei  $108^{\circ}$  schmolz, wurde durch Umlösen aus Acetylchlorid in das Chlorid übergeführt. Dieses zeigte den Schmp.  $153^{\circ}$  und erwies sich auch in jeder anderen Hinsicht als identisch mit dem aus Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol unter Zuhilfenahme von Aluminiumchlorid dargestellten *o,p',p''*-Trichlortriphenylmethylechlorid.

*o,p',p''*-Trichlor-triphenylcarbinol,  $(C_6H_4Cl)_3C.OH$ .

Dieses Carbinol kann aus dem zugehörigen Chlorid leicht durch Kochen mit Wasser oder, besser noch, mit 10-procentiger Natriumbicarbonatlösung erhalten werden. Aus Petroläther umkrystallisirt, schmilzt es bei  $111.5-112.5^{\circ}$ .

0.2378 g Sbst.: 0.2803 g AgCl (nach Carius).

$C_{19}H_{13}OCl_3$ . Ber. Cl 29.28. Gef. Cl 29.16.

Wird das Carbinol in Benzol aufgenommen und die Lösung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, so bildet sich das Chlorid zurück.

Oxydation des Carbinols zu *p,p'*-Dichlor-benzophenon.

Zu einer Lösung von 2 g des Carbinols in 50 ccm Eisessig wurden 2 g Chromsäure hinzugegeben und die Mischung dann 3 Stdn. gekocht. Als die Lösung nach dieser Zeit in Wasser eingegossen wurde, schied sich ein Oel ab, das mit Wasser gewaschen und in Alkohol aufgenommen wurde. Die alkoholische Flüssigkeit wurde in einer Kältemischung abgekühlt und die sich zuerst abscheidende Krystallmasse gesondert abfiltrirt. Sie wog ungefähr 0.2 g, schmolz bei  $146-147^{\circ}$  und erwies sich als *p,p'*-Dichlorbenzophenon. Der zweite Krystallanschluss bestand aus unverändertem Carbinol. Behufs weiterer Identificirung wurde das Dichlorbenzophenon in das Oxim verwandelt, welches nach dem Umkrystallisiren bei  $133^{\circ}$  schmolz. Dittrich<sup>1)</sup> hat für das *p,p'*-Dichlorbenzophenon-oxim den Schmp.  $132-133^{\circ}$  angegeben.

*o,p',p''*-Trichlor-triphenylmethan,  $(C_6H_4Cl)_3CH$ ,

liess sich sowohl aus dem Carbinol als auch aus dessen Chlorid durch Reduction der Essigsäurelösungen mit Zinkstaub erhalten; in beiden Fällen war die Ausbeute jedoch gering. Der aus Petroläther umgelöste Kohlenwasserstoff schmolz bei  $106^{\circ}$ .

*o,p',p''*-Trichlortriphenylmethyl-äthyl-äther,  
 $(C_6H_4Cl)_3C.O.C_2H_5$ .

12 g des *o,p',p''*-Trichlortriphenylcarbinolchlorids wurden durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung der berechneten Menge Na-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem 264, 174 [1891].

triumäthylat quantitativ in den Aether übergeführt. Beim Eingiessen der alkoholischen Lösung in Wasser schied sich ein Oel ab, das selbst nach dem Entfernen auch der letzten Reste des Lösungsmittels erst krystallisirte, nachdem es 2 Wochen bei 0° gestanden hatte. Die Verbindung ist sehr leicht löslich, ausser in kaltem Petroläther und Alkohol, von welchen Mitteln sie nur in mässiger Menge aufgenommen wird. Aus einem Gemisch dieser beiden Solventien umgelöst, schmilzt sie unscharf bei 40°.

Tri-*p*-chlor-triphenylmethylchlorid,  $(C_6H_4Cl)_3C.Cl$ .

Dieses trichlorirte Carbinolchlorid bildet sich gleichzeitig mit dem *o*, *p'*, *p''*-Derivat bei der Condensation des Chlorbenzols mit Kohlenstofftetrachlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Da es leichter löslich ist als das Isomere, kann es aus dem Reactionsproduct nicht durch directe Krystallisation isolirt werden; man vereinigt deshalb die Filtrate von dem rohen *o*, *p'*, *p''*-Trichlorid, verdünnt sie mit Benzol und fügt eine Lösung von Zinnchlorid hinzu. Hierbei fällt das Doppelsalz als schwerer Niederschlag aus, der mit Benzol gewaschen und durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt wird. Das Carbinol scheidet sich dann als ölige Masse ab, deren Benzollösung mit Thierkohle gekocht, filtrirt, mit Salzsäuregas gesättigt und getrocknet wird. Wird die Lösung nunmehr auf ein kleines Volumen eingeeengt, so scheidet sich das Tri-*p*-chlorderivat aus; die Ausbeute ist aber sehr gering. Durch Umlösen aus Petroläther verwandelte sich das Rohproduct in farblose Nadeln vom Schmp. 112–113°. Auch in jeder anderen Hinsicht erwies sich dieses Präparat als identisch mit einer nach der Baeyer'schen Methode<sup>1)</sup> aus *p*-Jodchlorbenzol und *p*-Chlorbenzoësäureester dargestellten Substanzprobe.

Tri-*p*-brom-triphenylmethylchlorid,  $(C_6H_4Br)_3C.Cl$ .

Der Tetrachlorkohlenstoff kann mit Brombenzol ebenso gut condensirt werden wie mit Chlorbenzol. Das Tri-*p*-bromderivat entsteht hierbei in bei weitem grösstem Betrage; das gleichzeitig, aber in viel geringerer Quantität, gebildete Isomere ist aller Wahrscheinlichkeit nach die *o*, *p'*, *p''*-Verbindung.

1 Mol Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 4 oder 5 Molen Brombenzol auf 75° erwärmt und dann 1.5 Mol Aluminiumchlorid in kleinen Antheilen hinzugefügt. Nachdem das Gemisch noch mehrere Stunden erhitzt worden war, wurde die Aluminiumchlorid-Verbindung in bekannter Weise zersetzt und der Ueberschuss an Brombenzol im Wasserdampfstrom entfernt. Die bei der Reaction entstandenen isomeren Carbinole sind einander in den Löslichkeits-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 587 [1905].

verhältnissen so ähnlich, dass sie durch Krystallisation nur schwer von einander getrennt werden können. Der bei Destillation mit Wasserdampf hinterbleibende Rückstand wird deshalb wie folgt weiter behandelt: Man nimmt das Rohproduct in Benzol auf, engt bis auf ein kleines Volumen ein und giebt Petroläther hinzu. Das Tri-*p*-bromcarbinol scheidet sich alsdann zuerst ab und kann durch mehrfach wiederholte fractionirte Krystallisationen von dem etwas leichter löslichen Begleiter befreit werden.

Das Tri-*p*-bromcarbinol krystallisirt in klaren, durchsichtigen, hexagonalen Prismen, während sich das Isomere in opaken, knopfartigen Gebilden abscheidet. Dieser Unterschied fällt so in die Augen, dass man beim Ueberwachen der Krystallisation mit Leichtigkeit den Zeitpunkt erkennen kann, in welchem sich das *o*, *p'*, *p''*-Derivat auszuscheiden beginnt; es ist dann nicht schwer, die Flüssigkeit im rechten Moment abzugiesen und so die Beimischung des Isomeren zu verhindern. Das in dieser Weise gereinigte Tri-*p*-bromtriphenylcarbinol zeigt den Schmp. 131°. Durch Umlösen aus Acetylchlorid kann es leicht in das Tri-*p*-bromtriphenylmethylchlorid umgewandelt werden. Dieses Chlorid krystallisirt in dünnen, hexagonalen Prismen, die Neigung zeigen, sich tafelförmig zu entwickeln, und bei 153° schmelzen.

1.000 g Sbst.: 0.2765 g AgCl.

$C_{19}H_{12}ClBr_3$  Ber. Cl 6.88. Gef. Cl 6.84.

*o*, *p'*, *p''*-Tribrom-triphenylmethylchlorid,  $(C_6H_4Br)_3C.Cl$ .

Während das Tri-*p*-bromderivat nach der soeben geschilderten Methode einer fractionirten Krystallisation der Carbinole ganz frei von dem isomeren *o*, *p'*, *p''*-Derivat gewonnen werden kann, gilt bezüglich der Reinheit des *o*, *p'*, *p''*-Tribromtriphenylcarbinols keineswegs das Gleiche, vielmehr pflegt letzteres immer durch kleine Quantitäten des weniger löslichen Isomeren verunreinigt zu sein. Das Gemenge der beiden Carbinole wurde deshalb in die Chloride und weiterhin in die Aethoxyverbindungen übergeführt. Eine Trennung der so erhaltenen Aether gelingt ohne Schwierigkeit dank der grossen Unterschiede in ihren Löslichkeitsverhältnissen: Die Tri-*p*-bromverbindung ist fast ganz unlöslich in Alkohol und Petroläther. Die beiden so gereinigten Aethoxyderivate lassen sich dann mit Hilfe von Acetylchlorid wieder in die ihnen zu Grunde liegenden Carbinolchloride zurückverwandeln.

Das *o*, *p'*, *p''*-Tribromtriphenylcarbinolchlorid scheidet sich in kleinen, würfelartigen Formen ab, die charakteristisch verschieden sind von den Krystallen des Tri-*p*-bromderivates. Die Schmelzpunkte der beiden Chloride liegen ziemlich dicht bei einander: Die *o*, *p'*, *p''*-Verbindung wird bei 154–155°, das Tri-*p*-bromderivat bei

153° flüssig; die Schmelzpunkte der zugehörigen Carbinole sind 134° und 131°. Am schärfsten unterscheiden sich die beiden Chloride in der beim Zufügen von molekularem Silber zu ihrer Benzollösung auftretenden Färbung: Die Tri-*p*-bromverbindung liefert hierbei eine ziemlich intensiv orangerothe Flüssigkeit, während man bei dem *o*, *p*', *p*''-Isomeren eine Lösung erhält, die zunächst tief roth erscheint, bald aber intensiv purpurfarben wird, etwa wie eine Kaliumpermanganatlösung. Das *o*, *p*', *p*''-Tribromderivat ist ferner nicht so leicht hydrolysirbar wie das Tri-*p*-brom-Isomere.

Unsere Annahme, dass wir es mit der *o*, *p*' *p*''-Tribromverbindung zu thun haben, stützt sich auf die folgenden Thatsachen: 1. Bei der Condensation des Tetrachlorkohlenstoffs mit Chlorbenzol entstehen, wie oben bewiesen wurde, gleichzeitig ebenfalls das Tri-*p*-chlor- und das *o*, *p*', *p*''-Trichlor-Derivat; 2. Die Unterschiede in der Löslichkeit und in den Schmelzpunkten sind bei den zugehörigen Aethoxyderivaten und den Peroxyden ganz unverkennbar die gleichen wie bei den Aethoxyderivaten und Peroxyden aus den analogen beiden Trichlorverbindungen; 3. Bei der Umsetzung der beiden Trichlorderivate mit molekularem Silber ergibt die Tri-*p*-chlorverbindung eine orangerothe und die *o*, *p*', *p*''-Trichlorverbindung eine viel tiefere, bläulichig fuchsinrothe Färbung; die beiden Tribromproducte weisen die gleichen Unterschiede auf, nur dass letztere hier noch viel schärfer hervortreten.

#### Synthese des Tri-*p*-bromtriphenylmethylchlorids aus Pararosanilin.

20 g Pararosanilin wurden nach der von Baeyer<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift diazotirt; das feste Diazoniumsulfat wurde von Methylalkohol befreit und bei Gegenwart von Kupferbromür zersetzt. Das aus dem Reaktionsgemisch sich abscheidende Product wurde abfiltrirt und nach dem Trocknen mit warmem Benzol extrahirt. Als nunmehr die Benzollösung mit Salzsäuregas gesättigt, getrocknet und eingeengt wurde, liessen sich ungefähr 3 g rohes Tri-*p*-bromtriphenylmethylchlorid isoliren. Nachdem beigemischte Azokörper durch dreimaliges Umkrystallisiren entfernt waren, schmolz das Chlorid bei 152°, während das aus ihm auf bekanntem Wege erhaltene Carbinol den Schmp. 131° zeigte. Diese Schmelzpunkte stimmen nun völlig überein mit den Constanten der nach dem Friedel-Crafts'schen Verfahren gewonnenen Verbindungen, die weiter oben als die Tri-*p*-bromderivate bezeichnet worden sind.

<sup>1)</sup> l. c.

Tri-*p*-bromtriphenylmethyl-äthyl-äther,  $(C_6H_4Br)_3C.O.C_2H_5$ .

5 g des Tri-*p*-bromtriphenylcarbinolchlorids wurden durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung der berechneten Menge Natriumalkoholat in das Aethoxyderivat übergeführt. Wegen der geringen Löslichkeit des Chlorids in Alkohol und der fast völligen Unlöslichkeit der Aethoxyverbindung in dem gleichen Solvens lässt sich eine vollkommene Umwandlung nur durch sehr lange fortgesetztes Kochen erreichen. Das Product wird am besten durch Umkrystallisiren aus Benzol, dem kleine Mengen Petroläther hinzugefügt wurden, gereinigt. Es scheidet sich dann in schönen Krystallen ab, die in warmem Benzol ziemlich leicht, in kaltem Benzol aber wenig löslich sind, während sie von Alkohol und Petroläther kaum aufgenommen werden. Die Substanz schmilzt bei 206°.

*o, p', p''*-Tribromtriphenylmethyl-äthyl-äther,  
 $(C_6H_4Br)_3C.O.C_2H_5$ ,

wurde auf dem gleichen Wege dargestellt wie die Tri-*p*-verbindung. Der Aether ist ziemlich leicht löslich in allen Solventien, mit Ausnahme von kaltem Petroläther. Aus letzterem Solvens kann er durch starkes Abkühlen umgelöst werden und zeigt dann den unscharfen Schmp. 75—80°.

## II. Gleichzeitige Einwirkung von molekularem Silber und von Luft.

Die Einwirkung des Silbers auf die Halogen-triphenylmethylchloride ist unter drei verschiedenen Bedingungen untersucht worden: 1. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Silber und Luft; 2. bei successiver Einwirkung von Silber und Luft (bei diesen Versuchen wurde die Luft erst zugeführt, nachdem das Silber bereits einige Zeit allein hatte einwirken dürfen; die Producte waren jedoch die gleichen wie in der ersten Versuchsreihe — ein Beweis, dass die beiden Reactionen von einander verschieden sind und zeitlich getrennt verlaufen); 3. bei einer verlängerten Einwirkung des Silbers, die sich über Wochen, in einigen Fällen auch über Monate, erstreckte.

### Darstellung des molekularen Silbers.

Eine mittels Formaldehyd in alkalischer Flüssigkeit dargestellte Probe des Metalles enthielt eine Verunreinigung, die sie für unsere Zwecke ungeeignet machte. Bevor wir von diesem Umstande Kenntniss erlangt hatten, misslang uns eine ganze Reihe von Versuchen. Die nachstehend beschriebene Methode zur Darstellung von molekularem Silber hat den Vortheil, dass alle bei der Reaction entstehenden

Nebenproducte in Wasser löslich sind und durch Auswaschen aus dem Silber leicht entfernt werden können.

Reines, gut ausgewaschenes Chlorsilber wurde in ein Batterieglas gebracht und mit Wasser überschichtet. Dann wurde eine feinporige Zelle, die mehrere Zinkstangen enthielt, auf das Silberchlorid gestellt. Ein Stück Platinblech, an welches ein Platindraht angeschweisst worden war, wurde in das Chlorsilber versenkt und dann der elektrische Strom durch Umwickeln der Zinkstangen mit dem Platindraht geschlossen. Fügt man einige Tropfen Salzsäure zu dem in der Zelle befindlichen Wasser, so lässt sich der Beginn der Reaction wesentlich beschleunigen, und es gelingt, 250 g Silberchlorid innerhalb weniger Tage zu reduciren. Umrühren der Flüssigkeit ist nicht erforderlich. Mit Hilfe eines einfachen Hebers kann die Oberfläche der Flüssigkeit in der Zelle tiefer stehend als diejenige des Wassers im Batterieglas erhalten und so die Diffusion des Zinkchlorids nach aussen auf ein Minimum beschränkt werden. Das graue, pulverige Silber wird zunächst mit Wasser, dann — um Spuren von noch nicht reducirtem Silberchlorid zu entfernen — mit Ammoniak, hierauf wiederum mit Wasser und schliesslich mit Alkohol und Aether gewaschen. Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure wird es noch auf 150° erhitzt und zuletzt, damit das zur Verwendung gelangende Präparat einheitlich ist, durch ein 100 Maschen-Sieb getrieben.

#### Einwirkung des Silbers.

Wenn molekulares Silber (auch Quecksilber oder Zink) zur Einwirkung auf ein tertiäres Carbinolchlorid vom Typus des Triphenylmethylchlorids gelangt, so wird das Chlor von dem Metall rasch herausgenommen, und es resultirt eine Substanz von ausserordentlich stark ungesättigtem Charakter, die Sauerstoff aus der Luft aufnimmt unter Bildung eines Peroxydes der allgemeinen Formel  $R_3C.O.O.CR_3$ . Dieses Verfahren zur Darstellung von Peroxyden wird praktisch am besten in dem vor einiger Zeit<sup>1)</sup> beschriebenen Apparat ausgeführt. Man löst das Carbinolchlorid in Benzol, fügt molekulares Silber hinzu und treibt einen trocknen Luftstrom so lange durch die Flüssigkeit, als noch derjenige Theil der Lösung, der mit dem Silber in Berührung steht, eine Färbung zeigt. In einigen Fällen ist das Peroxyd in kaltem Benzol nur wenig löslich und scheidet sich direct als krystallinischer Niederschlag aus. Nachdem man die organische Substanz dem aus Silber und Silberchlorid bestehenden Bodensatz mit Hilfe von Benzol entzogen hat, werden die Peroxydlösungen filtrirt und der freiwilligen Verdunstung an der Luft überlassen. Wäscht man dann den Rückstand behufs Entfernung öligter Nebenproducte mit ein wenig Aether, so bleiben die Peroxyde ungelöst und sind meist schon annähernd rein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1629 [1904].

Die auf diesem Wege aus *p*-Monochlor-, *p*-Monobrom- und *p*-Monojod-Triphenylmethylchlorid erhältlichen Peroxyde sind bereits beschrieben worden<sup>1)</sup>. Inzwischen wurden das *o*-Monochlor- und *m*-Monobrom-Triphenylmethylperoxyd ebenfalls hergestellt, von welchen ersteres bei 150°, letzteres bei 170° schmilzt.

Als das Di-*p*-brom-triphenylmethylchlorid in derselben Weise mit Silber behandelt wurde, lieferte es ein bei 174° flüssig werdendes Peroxyd, das bei der Zersetzung mit Soda in einem Platintiegel folgende Zahlen ergab:

0.1563 g Sbst.: 0.1431 g AgBr.

$C_{36}H_{26}O_2Br_4$ . Ber. Br 33.36. Gef. Br 39.05.

#### *o, p', p''*-Trichlor-triphenylmethylperoxyd.

Nach dem geschilderten Verfahren lassen sich nicht nur die Monohalogen- und die Dihalogen-Triphenylmethylchloride in Peroxyde überführen, sondern auch die Trihalogenderivate, selbst wenn alle drei Halogenatome in *p*-Stellung stehen.

Die früher<sup>2)</sup> als Trichlortriphenylmethylperoxyd beschriebene Substanz, die durch 10-tägiges Schütteln einer Benzollösung des Trichlorcarbinolchlorides mit molekularem Silber und darauf folgende Einwirkung der Luft gewonnen worden war, kann das erwartete Peroxyd nicht gewesen sein, wie aus den weiter unten mitgetheilten Versuchen hervorgeht. Das wirkliche Peroxyd entsteht nur bei gleichzeitiger Einwirkung von Silber und Luft; es ist in Benzol schon in der Kälte völlig löslich, aber nur wenig löslich in Aether und Petroläther. Aus einer concentrirten Benzollösung lässt es sich durch Zufügen von etwas Petroläther umkrystallisiren und zeigt dann den Schmp. 140°.

0.3128 g Sbst.: 0.3622 g AgCl.

$C_{36}H_{24}O_2Cl_6$ . Ber. Cl 29.33. Gef. Cl 28.63.

#### Tri-*p*-chlor-triphenylmethylperoxyd

ist in kaltem Benzol nicht sehr leicht löslich, sodass es beim Durchleiten von Luft durch eine über Silber stehende Lösung des Carbinolchlorids bald auszufallen beginnt. Beim Erwärmen des Benzols löst es sich aber leicht, und die Flüssigkeit kann dann ohne Schwierigkeit vom Silber abfiltrirt werden. Aus dem Filtrat scheidet es sich mit 2 Mol. Krystallbenzol in hexagonalen Prismen ab, die in Aether und kaltem Petroläther ganz unlöslich sind und bei 182° schmelzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1634 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 1635 [1904].

0.5188 g Sbst.: 0.0907 g Gewichtsverlust bei 100°.

$C_{38}H_{24}O_2Cl_6 + 2C_6H_6$ . Ber.  $C_6H_6$  17.72. Gef.  $C_6H_6$  17.48.

0.3739 g Sbst.: 0.3625 g AgCl.

$C_{38}H_{24}O_2Cl_6 + 2C_6H_6$ . Ber. Cl 24.14. Gef. Cl 23.97.

### Tri-*p*-brom-triphenylmethylperoxyd.

Auch dieses Peroxyd ist in kaltem Benzol so wenig löslich, dass es sich schon beim Einleiten der Luft abscheidet; durch heisses Benzol lässt es sich dem Silberniederschlage aber ebenfalls entziehen. Am besten reinigt man es durch Umlösen aus Benzol. In Aether und Petroläther ist es nur wenig löslich; der Schmelzpunkt liegt bei 192°.

0.3341 g Sbst.: 0.3769 g AgBr.

$C_{38}H_{24}O_2Br_6$ . Ber. Br 48.37. Gef. Br 48.01.

### *o, p', p''*-Tribromtriphenylmethylperoxyd.

Dieses Peroxyd ist dem aus dem *o, p', p''*-Trichlortriphenylmethylchlorid erhältlichen sehr ähnlich. Es löst sich in Benzol, aber nicht in Aether und Petroläther. Bei 153° wird es flüssig.

### Darstellung von Peroxyden mit Hülfe von Natriumperoxyd.

Der Beweis, dass die bei der Einwirkung von Silber und Luft auf die Triphenylmethylchloride entstehenden Verbindungen thatsächlich Peroxyde sind, ist von uns in mehreren Fällen durch die Synthese der gleichen Peroxyde mit Hülfe von Natriumperoxyd erbracht worden<sup>1)</sup>. Zu diesem Zweck wird eine Benzollösung des Carbinolchlorids ungefähr eine Stunde mit einer 10-procentigen Natriumperoxydlösung geschüttelt, dann das Benzol bei Zimmertemperatur verdampft und der Rückstand mit Aether gewaschen. Hierdurch werden das unveränderte Carbinolchlorid wie auch das durch Hydrolyse entstandene Carbinol entfernt, während das unlösliche Peroxyd zurückbleibt. Die Ausbeuten schwanken erheblich je nach der Natur des angewendeten Carbinolchlorids; bei einigen Verbindungen erzielt man 50—60 pCt. der Theorie, bei dem Tri-*p*-bromcarbinolchlorid dagegen nur 3—4 pCt. Die Peroxyde aus den drei Monohalogentriphenylmethylchloriden und dem Tri-*p*-bromcarbinolchlorid wurden nach der Natriumperoxydmethode dargestellt und als identisch mit den bei der Einwirkung von Silber und Luft auf die Carbinolchloride gewonnenen Substanzen erkannt. Hiernach dürfte die Schlussfolgerung berechtigt erscheinen, dass auch die anderen halogenirten Carbinolchloride mit Hülfe von Natriumperoxyd in Peroxyde überführbar sein werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1630 [1904].

### III. Beweis, dass die Umsetzung der Carbinolchloride mit Silber und die Einwirkung der Luft zwei verschiedene, zeitlich getrennte Reactionen darstellen.

Triphenylmethyl kann sowohl in festem Zustande als auch in Lösung Monate, selbst Jahre aufbewahrt werden, ohne seine Fähigkeit einzubüssen, sich durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft in das Peroxyd zu verwandeln. Demnach muss bei der Entstehung der Peroxyde unter der Einwirkung von Silber und Luft auf die halogenirten Triphenylmethylchloride die erste Phase der Umsetzung ebenfalls in der Bildung eines ungesättigten Körpers bestehen, der dem Triphenylmethyl analog ist. Die Vereinigung dieses ungesättigten Körpers mit dem Sauerstoff der Luft stellt dann die zweite, von der ersten deutlich unterschiedene Etappe der Reaction dar. Dies lässt sich dadurch zeigen, dass man die beiden Reactionen zeitlich trennt. Wir haben den Beweis zwar nur in einigen Fällen erbracht, zweifeln aber nicht, dass unsere Schlussfolgerung auch für alle übrigen Fälle zutrifft.

1. 1 g Triphenylmethylchlorid, 2 g Silber und 15 ccm Benzol wurden in einem kleinen Einschmelzrohre 24 Stdn. mit Hilfe der Maschine geschüttelt; die Lösung wurde dann der Luft ausgesetzt, wobei sich 0.750 g Peroxyd bildeten;

2. 1 g *p*-Chlortriphenylmethylchlorid, 2 g Silber und 15 ccm Benzol wurden 4 Stdn. geschüttelt; erhalten 0.740 g Peroxyd;

3. Dieser Versuch wurde wie No. 2 ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass das Schütteln 7 Tage hindurch fortgesetzt wurde; als die Lösung dann der Luft ausgesetzt wurde, schied sich kein Peroxyd ab;

4. 1 g *p*-Bromtriphenylmethylchlorid wurde mit 2 g Silber 4 Stdn. geschüttelt und die Lösung darnach der Einwirkung des Luftsauerstoffes ausgesetzt; Ausbeute 0.470 g Peroxyd;

5. Als 1 g des Monobromids mit Silber 24 Stdn. geschüttelt worden war, lieferte die Lösung bei der Oxydation durch den Luftsauerstoff nur 0.250 g Peroxyd;

6. Versuch 5 wurde in der Weise wiederholt, dass das Schütteln jetzt 5 Tage hintereinander fortgesetzt wurde; in diesem Falle erhielten wir bei der nachfolgenden Einwirkung des Luftsauerstoffes überhaupt kein Peroxyd, sondern lediglich eine glasartige, nicht krystallisirbare Masse;

7. 1 g Tri-*p*-bromtriphenylmethylchlorid wurde mit 2 g Silber 3 Stunden geschüttelt; als die Lösung dann der Luft ausgesetzt wurde, liessen sich nur 0.010 g Peroxyd isoliren, obwohl ein erheblicher Betrag des Carbinolhalogens abgespalten worden war.

Schon aus diesen wenigen Versuchen geht zweifellos hervor, dass alle Halogentriphenylmethylchloride unter der Einwirkung des Silbers bei gleichzeitigem oder unmittelbar darauf folgendem Zutritt der Luft

Peroxyde liefern. Wenn aber die Einwirkung des Silbers verlängert wird, so lassen die Chloride weniger oder selbst gar kein Peroxyd entstehen; die Quantität des letzteren hängt von der Natur des Carbinolchlorids und der Länge der Zeit ab, während welcher das Silber vor dem Zutritt der Luft mit dem Chlorid in Berührung blieb. Mit anderen Worten: Die halogenirten Analogen des Triphenylmethyls werden vom Silber angegriffen, und zwar spalten sie hierbei einen Theil des im Ring stehenden Halogens ab, sodass bei der darauf folgenden Einwirkung der Luft nicht mehr das gleiche Peroxyd wie früher entstehen kann.

#### IV. Verlängerte Einwirkung des Silbers auf die halogenirten Triphenylmethylchloride.

Die Geschwindigkeit, mit welcher das im Ring stehende Halogen aus den halogenirten Triphenylmethylchloriden durch das Silber herausgespalten wird, schwankt mit der Natur der betreffenden Verbindung: sie ist bei Monohalogen-, Dihalogen- und Trihalogen-Derivaten eine andere. In einigen Fällen erfolgt diese zweite Phase der Reaction gleichzeitig mit der ersten, d. h. mit der Abspaltung des Carbinol-Halogens. Führt man Brom oder Jod in den Ring und Chlor in die Carbinolposition ein, so wird es möglich, den relativen Antheil jeder einzelnen dieser beiden Reactionen an der gesammten Umsetzung zu bestimmen; man hat zu diesem Zwecke nur das Verhältniss zwischen Chlor und Brom bzw. Jod in den Silber-Niederschlägen zu ermitteln, die sich nach bestimmten Zeitabschnitten ausgeschieden haben. Im Zusammenhang hiermit sind die folgenden drei Punkte zu beachten: 1. Die Färbungen, die bei der Einwirkung des Silbers auf die Benzollösungen der verschiedenen halogensubstituirten Triphenylmethylchloride auftreten; 2. die Menge des »Ring-Silbers«, das von dem Metall herausgespalten wird, und 3. die Natur des entstehenden Products.

##### Bei der Einwirkung des molekularen Silbers auf die halogenirten Triphenylmethylchloride auftretende Färbungen.

Triphenylmethyl und wahrscheinlich auch seine Analogen sind sehr empfindlich gegen Spuren von Säuren. Aus diesem Grunde wurde das zur Verwendung gelangende thiophenfreie Benzol mit starkem Alkali geschüttelt, dann über festem Kaliumhydroxyd getrocknet und unmittelbar vor dem Beginn des Versuchs durch eine lange Bürette laufen gelassen, die mit Aetzkalistückchen gefüllt war. 1 g des betreffenden Carbinolchlorides und 2 g molekulares Silber wurden inzwischen in ein Reagensglas gebracht und der Hals dieses Röhr-

chens theilweise verengert. Hierauf wurde die Luft durch trocknes Kohlendioxyd verdrängt, das Benzol (ca. 15 ccm) einlaufen gelassen und das Rohr zugeschmolzen. Beim Schütteln scheint die Umsetzung sofort einzutreten, da die Lösung fast unmitttelbar sich zu färben beginnt. Die Gläser werden alsbald, um ihren Inhalt vor der Einwirkung des Lichtes zu schützen, in schwarzes Papier und Tuch eingewickelt und auf eine Schüttelmaschine gebracht, deren Lauf ein möglichst gleichmässiger war.

Die Art der auftretenden Färbungen hängt mehr von der Stellung des Halogens im Ring, als von der Natur und Zahl der Halogenatome im gesammten Molekül ab. Unsere Studien erstreckten sich für Zwecke des Vergleichs auf wenigstens je einen Vertreter der drei Klassen substituierter Triphenylmethyl-derivate (*o*-, *m*- und *p*-Verbindungen). Die volle Intensität der Färbungen wird gewöhnlich bereits  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde nach dem Mischen der Reagentien erreicht und erhält sich in der Regel mit gleicher Stärke, selbst wenn die Lösungen monatelang aufbewahrt werden.

Tabelle I.

Substanz	Bei der Einwirkung des Silbers auftretende Färbung
1. Triphenylmethylchlorid . . . . .	Tiefes Gelb
2. <i>m</i> -Brom-triphenylmethylchlorid . . . . .	desgl.
3. <i>o</i> -Chlor-triphenylmethylchlorid . . . . .	Dunkles Roth
4. <i>p</i> -Chlor-triphenylmethylchlorid . . . . .	Lichtes Roth
5. <i>p</i> Brom-triphenylmethylchlorid . . . . .	Dunkles, braunstichiges Roth
6. <i>p</i> -Jod-triphenylmethylchlorid . . . . .	desgl.
7. Di- <i>p</i> -brom-triphenylmethylchlorid . . . . .	Orangegelb
8. <i>o</i> , <i>p'</i> -Dichlor-triphenylmethylchlorid . . . . .	Intensives bläuliches Roth, ähnlich der Farbe einer Kaliumpermanganatlösung
9. <i>o</i> , <i>p'</i> , <i>p''</i> -Tribrom-triphenylmethylchlorid . . . . .	Ganz ähnlich wie bei No. 8, nur weniger intensiv blautichig
10. <i>o</i> , <i>p'</i> , <i>p''</i> -Trichlor-triphenylmethylchlorid . . . . .	Fuchsinroth
11. Tri- <i>p</i> -chlor-triphenylmethylchlorid . . . . .	Orangeroth
12. Tri- <i>p</i> -brom-triphenylmethylchlorid . . . . .	desgl.

Die *m*-Stellung scheint den geringsten, die *o*-Stellung dagegen den stärksten Einfluss bezüglich der auftretenden Färbungen auszuüben, wie ein Vergleich der in der Tabelle I unter No. 2, 3, 8 und 9 aufgeführten Verbindungen erkennen lässt. Die Nuancen der *o*-Derivate sind bemerkenswerth durch ihre Brillanz und Stärke; sie zeigen in allen Fällen eine Hinneigung zum violetten Ende des Spectrums.

Noelting<sup>1)</sup> hat gefunden, dass durch Einführung eines Halogens in die *o*-Stellung des nichtamidirten Phenylkerns im Malachitgrün die Nuance des Farbstoffes sich merklich nach Blau hin verschiebt. Die Aehnlichkeit der Erscheinungen in Noelting's und in unserem Falle ist sehr überraschend und findet wahrscheinlich ihre Erklärung in einer gemeinsamen, in der Structur der beiden Körper liegenden Ursache.

#### Die Menge des abgespaltenen »Ring-Halogen«.

Soll eine Bestimmung des durch das Silber herausgespaltenen Halogens ausgeführt werden, so lässt man das fein vertheilte Metall sich in dem Reagensrohr absetzen, öffnet dann das Gefäss, entfernt die darüber stehende Flüssigkeit mittels einer Pipette und wäscht den hinterbleibenden Silberniederschlag so lange mit Benzol aus, bis alle organische Substanz entfernt ist. Der Rückstand ist dann fertig zur Analyse. Wenn das »Ring-«, wie auch das »Carbinol-Halogen« Chlor sind, ist das Verfahren ein sehr einfaches. Der Ueberschuss an metallischem Silber wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und durch Auswaschen entfernt; dann wird das zurückgebliebene Chlorsilber in verdünntem Ammoniak aufgenommen, die Lösung filtrirt, eingeeengt und mit verdünnter Salpetersäure ausgefällt. Die durch Rechnung ermittelte Menge Chlorsilber aus dem »Carbinol-Chlor« wird von der Gesamtmenge des gefundenen Chlorsilbers abgezogen, worauf der sich so ergebende Werth dann demjenigen Betrag an Chlor entspricht, der aus dem Ring herausgespalten war. Für den Fall, dass das »Ring-Halogen« Brom oder Jod ist, entfernt man den Rest an metallischem Silber wie zuvor und behandelt den Rückstand mit starkem Ammoniak. Hierdurch geht das Chlorsilber, wie auch ein erheblicher Theil des Brom- und Jod-Silbers in Lösung und kann aus dem zuvor eingeeengten Filtrat mit Salpetersäure wieder ausgefällt werden. Die letzten Antheile von Brom- und Jod-Silber, die mittels Ammoniak nicht in Lösung zu bringen sind, werden in verdünnter Kaliumcyanidlösung aufgenommen, aus welcher sich das Silber durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von etwas Bromammonium bzw. Jodkalium wieder ausfällen lässt. Die aus der Ammoniak-, wie auch die aus der Cyanid-Lösung gewonnenen Niederschläge sind jetzt frei von organischer Substanz; sie werden in einem Asbestfilterrohr gesammelt, das nach dem Trocknen und Wägen im Chlorstrom erhitzt wird. Aus dem hierbei eintretenden Gewichtsverlust lässt sich dann die Menge des vorhandenen Broms und Jods berechnen. Beim mehrtägigen Schütteln der *p*-Monohalogenderivate mit Silber bildete sich ein weisser Niederschlag, der sich nicht absetzen wollte. Die betreffenden Reagentgläser mussten deshalb vor dem Oeffnen mehrere Stunden centrifugirt werden, und auch das Auswaschen des Bodensatzes erwies sich ohne Zuhilfenahme der Centrifuge nicht ausführbar.

Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, bei unseren quantitativen Bestimmungen die gewünschte Uebereinstimmung in den Resultaten zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 2041 [1906].

erreichen; doch möchten wir in der folgenden Tabelle II die Ergebnisse aus einigen der verlässlichsten unter unseren Versuchen zusammenstellen.

Tabelle II.

Substanz	Zahl der Tage, welche geschüttelt wurde	»Carbinolchlor«		»Ring-Halogen«		
		Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet für	
					$\frac{1}{2}$ Atom	1 Atom
pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	
1) Tri- <i>p</i> chlortriphenylmethyl-äthyl-äther	13	—	—	0.000	4.54	9.07
2) <i>p</i> -Monochlor-triphenylmethylchlorid	$\frac{1}{6}$	11.25	11.34	0.000	5.67	11.34
»	65	11.34	»	6.05	»	»
»	66	»	»	6.26	»	»
»	73	»	»	6.14	»	»
3) <i>p</i> -Monobrom-triphenylmethylchlorid	$\frac{1}{8}$	8.22	9.92	2.37	11.18	22.37
»	1	9.82	»	4.22	»	»
»	79	9.62	»	12.80	»	»
»	144	9.62	»	12.40	»	»
4) <i>p</i> -Monojod-triphenylmethylchlorid	140	9.47	8.78	16.28	15.68	31.37
5) <i>o</i> -Monochlor- »	106	11.15	11.34	0.00	5.67	11.34
6) <i>m</i> -Monobrom- »	106	9.75	9.92	0.00	11.18	22.37
7) <i>o, p</i> -Dichlor- »	124	9.47	9.47	2.59	4.73	9.47
8) Di- <i>p</i> -Brom- »	49	7.78	8.12	13.92	9.16	18.32
»	69	8.29	»	13.47	»	»
9) Tri- <i>p</i> -chlor- »	40	9.29	9.29	8.05	4.64	9.29
10) <i>o, p', p''</i> -Trichlor- »	12	9.29	9.29	6.92	4.64	9.29
»	26	»	»	6.95	»	»
»	31	»	»	6.86	»	»
»	56	»	»	6.58	»	»
»	207	»	»	7.11	»	»
11) Tri- <i>p</i> -brom- »	$\frac{1}{8}$	3.74	6.88	5.75	7.76	15.52
»	$\frac{1}{5}$	5.02	»	9.61	»	»
»	153	6.74	»	14.20	»	»
»	157	6.90	»	13.41	»	»
12) <i>o, p', p''</i> -Tribrom- »	141	6.88	6.88	9.61	7.76	15.52

Versuch No. I mit dem Aethyläther des Tri-*p*-chlortriphenylcarbinols zeigt, dass das molekulare Silber, so reaktionsfähig es auch ist, doch nicht einmal Spuren von Halogen herauspaltet, wenn die betreffende Substanz nicht gleichzeitig »Carbinol-Halogen« enthält. Aus den mitgetheilten Resultaten geht ferner ganz zweifellos hervor, dass in allen Fällen das Carbinol-Halogen schon in ganz kurzer Zeit — vermuthlich in wenigen Stunden — durch das Silber abgelöst wird. Wenn das substituirte Triphenylmethylchlorid ein Halogenatom in der *p*-Stellung enthält, wird gleichzeitig mit dem Carbinol-Halogen auch von diesem etwas an das Silber gebunden; die schrittweise Zunahme

in der Menge des »Ring-Halogens«, die bei den Dihalogen- und Trihalogen-Derivaten in grösserem Betrage als bei den Monohalogen-derivaten durch das Silber herausgespalten wird, lässt zur Zeit jedoch kaum die Schlussfolgerung zu, dass mehr als eine Phenylgruppe mit der Entfernung des Carbinol-Halogens eine neue Function annimmt. Diejenige eine Phenylgruppe nun, welche die neue Function annimmt, ist — wie sich aus den Versuchen 5 und 6 ergibt — vorzugsweise dieselbe, welche das Halogen in der *p*-Stellung enthält. Wenn man aber die Geschwindigkeit, mit welcher dieses Halogen herausgenommen wird, einer Prüfung unterzieht, so lässt sich gegenwärtig noch nichts anderes sagen, als dass sich dieser Vorgang bei den Monochlorderivaten langsam, bei den Monobromderivaten etwas rascher und bei den Trihalogenderivaten fast gleichzeitig mit der Abspaltung des Carbinol-Halogens vollzieht. Die *o*- und *m*-Monohalogenderivate verlieren ihr Ring-Halogen selbst bei mehrwöchigem Schütteln nicht. Die Ursache dieser Erscheinung kann entweder darin liegen, dass in diesem Fall einer der nichthalogenirten Phenylkerne chinoid wird, oder dass, wenn einer der halogenirten Kerne diese Function annimmt, das Halogen in der *o*- und *m*-Stellung trotzdem nicht reactionsfähig wird. Bevor diese Frage zur Entscheidung gelangen kann, wird es nöthig sein, ein Tri-*o*- und ein Tri-*m*-Halogentriphenylmethylchlorid darzustellen.

Bezüglich der Menge des vom Silber abgespaltenen »Ring-Halogens« hat sich deutlich gezeigt, dass diese bei den di- und trihalogenirten Verbindungen grösser ist als der zu erwartende Betrag, falls das Triphenylmethyl und seine Analogen die von Jacobson vorgeschlagene Formel hätten; andererseits erscheint sie in fast allen Fällen kleiner, als man beim Zutreffen der Chinonformel von Heintschel erwarten sollte.

Ueber die Natur der bei theilweiser Abspaltung des »Ring-Halogens« entstehenden Verbindungen.

Wenn nach ausschliesslicher Abspaltung des »Carbinol-Chlors« mittels Silber die aus den verschiedenen Triphenylmethylchloriden erhaltenen gefärbten Lösungen der Einwirkung der Luft überlassen werden, so verschwindet deren Färbung, und es bildet sich in allen Fällen ein Peroxyd. Werden aber Lösungen der *p*-Halogenderivate lange genug mit Silber geschüttelt, um alles überhaupt entfernbare »Ring-Halogen« herauszunehmen, so behalten sie ihre Färbung in unverminderter Stärke bei; sie verlieren diese Färbung zwar, sobald sie der Luft ausgesetzt werden, bilden indess auch jetzt keines der oben beschriebenen Peroxyde. Hätten Triphenylmethyl und seine Analogen

die Constitution II (vergl. die Formeln auf S. 3274 - 3276), so müsste dieser abermalige Verlust an chinoid gebundenem Halogen zu einem Körper der Formel VIII führen, der noch den gleichen Typus darstellt wie das Triphenylmethyl (II), aber das doppelte Molekulargewicht hat. Nun sprechen allerdings das Bestehenbleiben der intensiven Färbung bei längerer Einwirkung des Silbers, wie das Verschwinden dieser Färbungen beim Zutritt der Luft dafür, dass gerade eine solche Reaction stattgefunden hat; andererseits finden wir aber, dass die aufgenommene Menge Sauerstoff durchgängig viel kleiner ist, als zur Bildung eines Peroxydes des neuen, complicirter gebauten Derivates nöthig wäre.

Die beim Verdampfen von Benzollösungen, welche zuvor der Einwirkung der Luft überlassen worden waren, hinterbleibenden Producte sind amorph, glasartig, von blassgelber Farbe, löslich in Benzol und oft auch in Aether — kurz in allen ihren physikalischen Eigenschaften verschieden von den normalen Peroxyden. Einige dieser Rückstände wurden durch Aufnehmen in Benzol und Wiederausfällen mit Alkohol so gut als möglich gereinigt; mit den so gewonnenen amorphen Pulvern wurden nach dem Trocknen bei 100° die folgenden Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt:

Rückstand aus dem *o,p',p''*-Trichlor-triphenylmethylchlorid.

0.4777 g Sbst. in 14.50 g Naphtalin: 0.186° Gefrierpunktserniedrigung.  
 — 1.0316 g Sbst. in 14.50 g Naphtalin: 0.415° Gefrierpunktserniedrigung.  
 [2(C<sub>35</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>6</sub>) — 2Cl]. Ber. Mol.-Gew. 1320. Gef. Mol.-Gew. 1240, 1200.

Rückstand aus dem Tri-*p*-brom-triphenylmethylchlorid.

0.8385 g Sbst. in 14.09 g Benzol: 0.260° Gefrierpunktserniedrigung.  
 [2(C<sub>35</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>6</sub>) — 2Br]. Ber. Mol.-Gew. 1740. Gef. Mol.-Gew. 1602.

Es scheint, dass die neuen Verbindungen, unabhängig davon, welches in Wirklichkeit ihre Constitution ist, ihre Entstehung einer nach dem Abspalten des Ring-Halogens eintretenden Verdoppelung des Moleküls verdanken. Die so gewonnenen Körper müssten demnach das vierfache Molekulargewicht haben wie die einfachen Reste [CR<sub>3</sub>] vom Triphenylmethyltypus. Diese Folgerung stimmt aber wesentlich besser mit dem überein, was zu erwarten wäre, wenn das Triphenylmethyl die Formel II hätte, als wenn es dem Symbol I entspräche. Leider kann eine vollständige Analyse dieser Producte nicht eher ausgeführt werden, als bis es gelungen ist, sie in krystallinischer Form zu erhalten, oder doch wenigstens ein Kriterium dafür aufzufinden, ob sie in reinem Zustande vorliegen oder nicht.

## V. Schlussfolgerungen.

Mit Rücksicht auf das noch unvollständige experimentelle Material wäre es verfrüht, schon jetzt bezüglich der Constitution des Triphenyl-

methyls definitive Schlüsse ziehen zu wollen; die nachstehenden Folgerungen dürften jedoch berechtigt erscheinen.

1. Die gefärbten Verbindungen, die bei ausschliesslicher Entfernung des »Carbinol-Chlors« aus den halogenirten Triphenylmethylchloriden erhalten werden, müssen die gleiche Constitution wie das Triphenylmethyl selbst haben, denn sie geben unter ähnlichen Bedingungen sämmtlich Peroxyde vom gleichen Typus.

2. Die Constitution der bei der Entfernung des »Carbinol-Chlors« aus den Halogentriphenylmethylchloriden entstehenden Körper dürfte kaum durch die Formel  $(C_6H_4Hg)_3C$  auszudrücken sein. Eine solche Formel würde auf eine gleiche Function der drei Phenylgruppen hindeuten, die aber thatsächlich nicht vorhanden ist. Derselbe Schluss lässt sich nun aber auch bezüglich des Triphenylmethyls selbst ziehen: auch dieser Kohlenwasserstoff dürfte kaum die einfache Formel  $(C_6H_5)_3C$  haben, so befriedigend letzteres Symbol auch alle übrigen Eigenschaften dieser stark ungesättigten Verbindung erklärt;

3. Die Thatsache, dass beim Entfernen des »Carbinol-Chlors« eine der drei Phenylgruppen (oder eine der sechs Gruppen des dimolekularen Triphenylmethyls) eine Function annimmt, die von dem Verhalten der beiden anderen abweicht, deutet mit aller Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass eine Umwandlung in chinoïde Substanzen irgend welcher Art vor sich gegangen ist. Keine der bisher in Vorschlag gebrachten Formeln steht jedoch in völliger Uebereinstimmung mit den in dieser Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen.

4. Es dürfte eine sehr nahe constitutive Beziehung zwischen den stabilen Triphenylmethanfarbstoffen und den nicht weniger intensiv gefärbten, aber unbeständigen Farbstoffen vom Typus des Triphenylmethyls bestehen. Bei den letzteren muss die Ursache der Färbung in der Thatsache gesucht werden, dass eine der Phenylgruppen eine neue, und zwar wahrscheinlich eine chinoïde, Function annimmt. Auch bei den Triphenylmethanfarbstoffen lässt sich die Ursache der Färbung in der abweichenden Function einer der Phenylgruppen suchen. Die Hypothese einer chinoïden Structur dieser Farbstoffe gewinnt deshalb in den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit eine directe experimentelle Stütze.

Wir hoffen, unsere Untersuchung in der im Voraufgehenden angedeuteten Richtung fortsetzen zu können, und wollen hieran auch eine Studie über die verschiedenen *o*- und *m*-halogensubstituirten Verbindungen, sowie über die Derivate von gemischtem Typus anschliessen.

Ann Arbor, Mich., Juli 1906.