

Die so erhaltene *p'*-Jod-*p*-biphenyloxaminsäure bildet kleine, gelblich weisse, kugelförmige Nadelagregate, ähnlich der entsprechenden Bromverbindung, welche in verdünntem Ammoniak und Benzol schwer löslich, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind. Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz, ohne zu schmelzen, bei ungefähr 280°. Durch Verseifung mit 60-proc. Schwefelsäure erhält man das *p'*-Jod-*p*-Amidobiphenyl vom Schmp. 166° corr.

0.1435 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2418 g CO₂, 0.0394 g H₂O. —
0.2611 Sbst.: 9.2 ccm N (12°, 740 mm). — 0.2435 g Sbst.: 0.1547 g AgBr.

C₁₄H₁₀NO₃J. Ber. C 47.77, H 2.72, N 3.81, J 34.60.

Gef. » 45.32, » 3.01, » 4.11, » 34.35.

9. Ammonsalz. Wurde durch Lösen der Säure in heissem Ammoniak und langsames Abkühlenlassen der Lösung in kleinen gelblichen Nadeln erhalten. Es zersetzt sich beim Erhitzen bei ungefähr 290°. Das Ammonsalz dieser Säure ist von den anderen beiden Ammonsalzen, nämlich der Chlor- und Brom-Biphenyloxaminsäure in besonders charakteristischer Weise durch seine besondere Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln verschieden.

0.5662 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.023554 g Ammoniak.

C₁₄H₉NO₃J.NH₄. Ber. NH₃ 4.42. Gef. NH₃ 4.16.

Hr. Dr. Hlawatsch hatte die Freundlichkeit, die Krystalle der Halogenamidobiphenyle auf ihr optisches Verhalten zu untersuchen, wofür ich ihm hier meinen besten Dank ausspreche.

Zum Schlusse gestatte ich mir noch, Hrn. Prof. Dr. W. Suida für seine Unterstützung, sowie Hrn. Dr. J. Herbabny für die Anregung zu dieser Arbeit bestens zu danken.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

671. Julius Schmidlin: Das Triphenylmethyl und der dreiwertige Kohlenstoff. Zur Constitution des Benzpinakolins.

[Aus dem chem. Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingeg. am 7. November 1906; mitgeth. in der Sitzung am 12. Nov. von Hrn.

P. Jacobson.)

Die Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans¹⁾ erscheint in hohem Maasse geeignet, über die Constitution des Triphenylmethyls näheren Aufschluss zu geben. Wenn man sich die verschiedenen für das Triphenylmethyl vorgeschlagenen Formeln und andererseits die im Folgenden beschriebenen Beobachtungen über das merkwürdige Verhalten der vorerwähnten Magnesiumverbindung vor Augen hält, so drängt sich unwillkürlich die Vorstellung auf, dass das Triphenyl-

¹⁾ Diese Berichte 39, 628 [1906].

methyl schwerlich der von Gomberg zuerst angenommenen Formel mit dreiwertigem Kohlenstoff entsprechen dürfte, sondern wahrscheinlicher als ein chinoider Körper aufzufassen ist.

Die Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans zeigt nämlich die merkwürdige Eigenschaft in zwei Formen aufzutreten, deren eine beim Zersetzen mit verdünnter Salzsäure normaler Weise Triphenylmethan, deren andere jedoch das Triphenylmethyl liefert und sich dadurch als ein Derivat dieser eigenartigen Substanz zu erkennen giebt.

Bei der Einwirkung von Magnesium auf Triphenylchlormethan in absolut ätherischer Lösung entsteht zuerst diese Magnesiumverbindung vom Typus des Triphenylmethyls, welche *α* Form genannt sein möge und welche sich in verschiedener Hinsicht von der zweiten umgelagerten Form unterscheidet. Bei der Zersetzung dieser *α*-Verbindung mit verdünnter Salzsäure erhält man Triphenylmethyl neben Triphenylmethan, bei der Einwirkung von Kohlensäure erhält man keine Triphenylessigsäure; besonders charakteristisch ist aber das Verhalten gegen Benzaldehyd, indem ein Körper vom Schmp. 165⁰ entsteht, welcher dem Benzpinakolin isomer, wahrscheinlich mit dem von Bourcet¹⁾ dargestellten *p*-Benzoyl-triphenylmethan vom Schmp. 164⁰ identisch sein dürfte.

Die oben genannte Magnesiumverbindung konnte jedoch nicht in reinem Zustande isolirt werden, da sie eben so leicht wie das Triphenylmethyl selber mit Begierde Luftsauerstoff aufnimmt und das Triphenylmethylperoxyd liefert.

Die hierbei erhaltene Ausbeute war in meiner ersten Mittheilung²⁾ zu niedrig angegeben (1.5 g Peroxyd aus 10 g Triphenylchlormethan), während spätere Versuche viel höhere Ausbeuten (5.4 g Peroxyd aus 10 g Chlorid) ergeben haben. Daher ist es auch zu erklären, dass Gomberg und Cone³⁾ zur Ansicht gelangten, dass dieses Peroxyd aus zuvor abgespaltenem Triphenylmethyl entstanden sein könnte, während ich daran festhalten muss, dass das Peroxyd lediglich durch Oxydation der Magnesiumverbindung entsteht. Schon die hohe Ausbeute an Peroxyd, vielmehr noch aber die Thatsache, dass die Magnesiumverbindung nach dem Umlagern durch Erhitzen und Einleiten von Kohlendioxyd fast vollständig als Triphenylessigsäure ausgefällt wird und in der verbliebenen Lösung kein Triphenylmethyl mehr nachgewiesen werden konnte, widerlegt die Annahme, dass Triphenylmethyl selber in diesen Lösungen vorhanden sei, wie im experimentellen Theil noch näher ausgeführt werden soll.

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 15, 945 [1896].

²⁾ Diese Berichte 39, 631 [1906]. ³⁾ Diese Berichte 39, 1461 [1906].

halten kann, so kann auch das aus dieser Verbindung durch einfache Zersetzung entstandene Triphenylmethyl nicht mehr die Constitution $(C_6H_5)_3C$ haben.

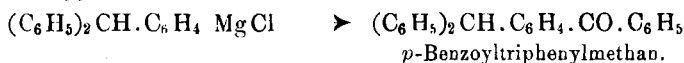
Da die beiden isomeren Magnesiumverbindungen mit Benzaldehyd zwei isomere Producte erzeugen, so bildet die Verschiedenheit dieser beiden Derivate einen wichtigen Fingerzeig für die Constitutionsverschiedenheit von Triphenylmethyl und Triphenylmethan.

Die β -Verbindung giebt beim Zersetzen mit verdünnter Salzsäure ausschliesslich Triphenylmethan, mit Benzaldehyd unter nachfolgender Oxydation das β -Benzpinakolin:



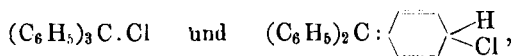
Die eingetretene Gruppe Benzoyl markirt also die Stelle, wo ursprünglich die MgCl-Gruppe befestigt war.

Vergegenwärtigen wir uns, dass die α Verbindung dagegen mit Benzaldehyd einen isomeren Körper lieferte, für den die Identität mit *p*-Benzoyltriphenylmethan zunächst noch mit aller Sicherheit festgestellt werden soll, so würde also auch hier die Benzoylgruppe die MgCl-Gruppe ersetzt haben:

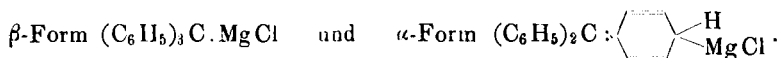


So würde man zum Schluss gelangen, dass die α -Form der Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans die Gruppe MgCl in *p*-Stellung zum Methan enthalten würde und der Formel $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.MgCl$ entsprechen könnte. Die Umlagerungsfähigkeit und auch die übrigen Eigenschaften der unbeständigen α Form der Magnesiumverbindung lassen aber diese Constitution nicht zu, sondern entsprechen ganz einer isomeren chinoiden Form, die ebenfalls die MgCl Gruppe in *p*-Stellung zum Methankohlenstoff enthält: $(C_6H_5)_2C:C_6H_4 \begin{matrix} \text{MgCl} \\ \text{H} \end{matrix}$, und welche der Magnesiumverbindung der desmotropen, von Kehrman aufgestellten Form des Triphenylchlormethans entspricht.

Von den beiden verschiedenen, von Kehrman¹⁾ angenommenen Formen des Triphenylchlormethans:



würden sich dann die folgenden beiden Formen der Magnesiumverbindung ableiten:



¹⁾ Diese Berichte 34, 3815 [1901].

Falls somit die noch auszuführende genaue Vergleichung die Identität der aus der α -Form mit Benzaldehyd erhaltenen Verbindung mit dem *p*-Benzoyltriphenylmethan unzweifelhaft ergeben sollte, so dürfte hieraus die chinoïde Structur sowohl der α -Magnesiumverbindung als auch des sich daraus ableitenden Triphenylmethyls hervorgehen.

Genau quantitative Ermittlungen über den Verlauf der Umlagerung der α - in die β -Verbindung und andererseits die Feststellung der Ausbeuteverhältnisse bei der Bildung von Triphenylmethyl dürften dann eine genügend sichere Handhabe dafür geben, ob die reine α -Form allein, oder ob nur ein Gemenge der α - und β -Form beim Zersetzen mit Säure Triphenylmethyl zu bilden vermag. Die sehr schwankenden Ausbeuten an Triphenylmethyl könnten dieser letzteren Auffassung, die sich in der Triphenylmethylformel von Jacobson¹⁾ ausdrückt:



eine gewisse Berechtigung verleihen.

Unter Zugrundelegung der von Baeyer²⁾ jüngst geäußerten Ansichten über die Möglichkeit, die Isomerie bei Triphenylmethanderivaten durch die Annahme einer besonderen »Carboniumvalenz« zu erklären, würde sich dann, wenn man an Stelle der Kehrmannschen Formel für die in Lösung gelb gefärbte Form des Triphenylchloromethans die entsprechende, von Baeyer vorgeschlagene Formulierung setzt:



folgender Isomeriefall für die Magnesiumverbindung ergeben:



Für das Triphenylmethyl, das sich von der α -Form der Magnesiumverbindung ableitet, würde man dann zu folgendem Formelbild gelangen: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \sim$, wobei der specielle Charakter der Carboniumvalenz das Ungesättigtbleiben der Triphenylmethyl-Gruppe erklären müßte.

Derartige Formelbilder dürften aber wohl erst dann zur Anwendung gelangen, wenn die auf den bisherigen Anschauungen beruhenden Formeln wirklich versagen sollten.

Die vorliegende Untersuchung berührt dann noch einige Fragen, welche in Betreff der Constitution der Benzpinakoline schweben und bis heute noch nicht zur Erledigung gekommen sind; gelangt doch

¹⁾ Diese Berichte 38, 196 [1905]. ²⁾ Diese Berichte 39, 572 [1906].

phenylmethylperoxyd, und zwar war die Ausbeute damals* zu niedrig angegeben, da man in Wirklichkeit bis 57 pCt. der Theorie an Peroxyd erhalten kann. Das Peroxyd entsteht dabei nicht, wie Gomberg¹⁾ angenommen hatte, aus zuvor nebenbei gebildetem Triphenylmethyl, sondern direct aus der Magnesiumverbindung des Triphenylchloromethans selbst, was schon daraus hervorgeht, dass beim Einleiten von Luft in klare Benzol- oder Aether-Lösungen der Magnesiumverbindung immer Niederschläge entstehen, die neben Peroxyd und Triphenylmethan noch wechselnde Mengen, bis gegen 9 pCt., Magnesium als Oxyd enthielten. Dass die gelbe Lösung der Magnesiumverbindung kein Triphenylmethyl enthält, soll durch einen am Schluss dieser Mittheilung beschriebenen Versuch noch eigens demonstrirt werden.

Wie schon früher erwähnt worden, liefern die gelben Lösungen beim Eindampfen krystallinische Producte, die aber grosse Mengen Sauerstoff absorbiren und deshalb noch keine befriedigenden Analysenzahlen gaben. Diese gelben Lösungen besitzen aber die wichtige Eigenschaft, beim Zersetzen mit verdünnter Salzsäure Triphenylmethyl in einer Ausbeute von 50 pCt. der Theorie zu liefern, neben dem normaler Weise zu erwartenden Triphenylmethan.

Bildung von Triphenylmethyl.

Beim Zersetzen einer frisch hergestellten Lösung der Magnesiumverbindung des Triphenylchloromethans in sorgfältigst getrocknetem Aether, mittels verdünnter Salzsäure, erhält man in einer Ausbeute, welche im Maximum 52 pCt. erreichte, Triphenylmethyl neben ungefähr ebenso viel Triphenylmethan. Diese Bildung von Triphenylmethyl und Triphenylmethan unterbleibt aber vollständig, und es tritt statt dessen fast quantitativ Triphenylcarbinol auf, wenn der angewandte Aether auch nur Spuren von Feuchtigkeit enthält. Das war bei den in der ersten Mittheilung beschriebenen Versuchen der Fall, wo statt des erwarteten Triphenylmethans beim Zersetzen der Magnesiumverbindung mit verdünnter Salzsäure bei sorgfältigstem Luftabschluss in einer Wasserstoffatmosphäre stets nur Triphenylcarbinol erhalten wurde. Bei Verwendung von sorgfältigst getrocknetem Aether entsteht an Stelle dessen das Triphenylmethyl.

»Absoluter Aether« ist ein ziemlich relativer Begriff, wie schon daraus hervorgeht, dass bei den Grignard'schen Reactionen, bei denen die Anwendung absolut trocknen Aethers vorgeschrieben ist, die Erscheinung einer Niederschlagsbildung von Magnesiumhydroxyd als ein Characteristicum der eintretenden Reaction angesehen wird. Das Hydroxyd ist hierbei natürlich aus dem im »absoluten Aether«

¹⁾ Diese Berichte 39, 1461 [1906].

vorhandenen Wasser entstanden. Die Verwendung von solchem Aether, wie er für die Grignard'sche Reaction gewöhnlich gebraucht werden kann, würde aber im vorliegenden Falle die Bildung von Triphenylcarbinol bewirken, und es ist nöthig, durch stets zu erneuernde ganz frische Flächen von Natrium dem Aether auch die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu entziehen, um beim Zersetzen der damit hergestellten Magnesiumverbindung Triphenylmethyl zu erhalten. Die Entfernung der letzten Spuren von Wasser soll noch an anderer Stelle besonders erörtert werden.

5 g reines Triphenylchlormethan und 1 g Magnesiumfeile (beides längere Zeit im Vacuumexsiccator über concentrirter Schwefelsäure aufbewahrt) werden mit 0.1 g Jod und 70 ccm absolutem, durch vorheriges wiederholtes Eintragen von blauem Natrium bis zum fast völligen Verschwinden der Wasserstoffentwicklung sorgfältig getrocknetem Aether während einer Stunde auf dem Wasserbade zu möglichst lebhaftem Sieden erhitzt. Durch das Kühlerrohr leitet man währenddessen, über das Niveau der Flüssigkeit im Kolben, einen langsamen Strom von trockenem Wasserstoff.

Die Magnesiumverbindung wird nun direct im Kölbchen zersetzt, und zwar in der Weise, dass man das Kölbchen, das in Verbindung mit dem Kühler bleibt, in kaltes Wasser eintaucht und durch den Kühler herab ein Gemenge von 20 ccm concentrirter Salzsäure und 30 ccm Wasser allmählich eintropft. Nachdem alles überschüssige Magnesium gelöst ist, erhält man zwei klare Schichten, deren untere farblos, während die obere, ätherische Lösung gelb gefärbt ist und das Triphenylmethyl enthält.

Verdrängt man in dem Kölbchen die Wasserstoffatmosphäre, indem man über das Niveau der ätherischen, oberen Schicht Sauerstoff einleitet, und befestigt man mittels eines Pfropfens ein Quecksilbermanometer, so beobachtet man nach einigem Schütteln ein starkes Sinken des Quecksilbers in Folge der eingetretenen Absorption und gleichzeitig scheidet sich ein weisslicher Niederschlag von reinem Peroxyd aus, in dem Maasse, wie die Flüssigkeit sich entfärbt. Die mit Sauerstoff gesättigte Lösung wird an der Pumpe filtrirt und der Niederschlag mit Wasser und Aether gewaschen. Schmelzpunkt $173 - 176^{\circ}$; aus Benzol umkrystallisirt 185° . Ausbeute 2.5 g Peroxyd = 52 pCt. der Theorie.

Das fast farblose, eine ätherische und eine wässrige Schicht bildende Filtrat wird mit Wasser, dann mit Lauge und wieder mit Wasser gewaschen und die abgehobene ätherische Schicht mit Chlorcalcium getrocknet. Die eingedampfte Lösung giebt eine auf dem Wasserbade geschmolzen bleibende bräunlichgelbe Masse, die, aus

Benzol umkrystallisirt bei 75° schmelzende, verwitternde Krystalle von Triphenylmethan liefert. Ausbeute: 1.6 g = 37 pCt. der Theorie. Es entstehen somit zu annähernd gleichen Theilen Triphenylmethyl und Triphenylmethan.

Einwirkung von Kohlendioxyd auf die ursprüngliche α -Magnesiumverbindung; Bildung von Triphenylmethyl.

Es macht einen grossen Unterschied, ob das Kohlendioxyd auf die α -Magnesiumverbindung im Entstehungszustande oder auf die fertige Lösung zur Einwirkung gebracht wird. Während im ersteren Falle, wie schon früher beschrieben¹⁾, Triphenylessigsäure in einer Ausbeute von 8.3 pCt. der Theorie entsteht, so erhält man im letzteren Falle, also beim Zersetzen von fertigen Lösungen, sehr viel Triphenylmethyl neben sehr wenig Triphenylessigsäure.

Die Ursache dieser Erscheinung dürfte darin liegen, dass im Entstehungszustande, wie allgemein bei den Grignard'schen Reactionen, zuerst eine Aetherverbindung des Magnesiumcomplexes sich bildet, welche normale Triphenylmethanstructur besitzt. Bei der Zersetzung durch das Erwärmen würde dann der Aether wieder abgespalten und die Magnesiumverbindung in dieser eigenartigen α Form, von Triphenylmethylstructur, übrig bleiben. Dass bei dieser Reaction Aetherverbindungen unbedingt eine grosse Rolle spielen, geht schon daraus hervor, dass beim Ersatz des Aethers durch Benzol bei tagelangem Erhitzen keine Spur von Magnesium in Lösung geht.

5 g Triphenylchlormethan werden in die Magnesiumverbindung übergeführt, in der Weise, dass man während einer Stunde ganz gelinde erwärmt, sodass die Lösung möglichst klar bleibt. Nun wird während einer halben Stunde trocknes Kohlendioxyd eingeleitet. Die gelbe Lösung bleibt dabei vollkommen klar und liefert nach dem Zersetzen mit verdünnter Salzsäure bei Berührung mit der Luft 2.8 g Peroxyd. Aus dem Filtrat erhält man 0.3 g Triphenylessigsäure und 0.9 g Triphenylmethan. Ausbeute: 59 pCt. Triphenylmethyl, 6 pCt. Triphenylessigsäure und 21 pCt. Triphenylmethan.

Einwirkung von Benzaldehyd auf die ursprüngliche α -Magnesiumverbindung.

Bildung von Benzoin; Bildung von γ -Benzpinakolin.

Die Einwirkung von Benzaldehyd auf frisch dargestellte Lösungen der Magnesiumverbindung liefert ein anderes Product als die Einwirkung auf eine Lösung, die vorher 2-3 Stunden lang mit Benzol

¹⁾ Diese Berichte 39, 636 [1906].

gekocht wurde. Beide Substanzen, die man erhält, sind isomer, aber deutlich von einander zu unterscheiden. Da die eine der erhaltenen Substanzen mit dem β -Benzpinakolin identisch ist, so soll die andere vorläufig den Namen γ -Benzpinakolin tragen, obschon dieselbe wahrscheinlich mit p -Benzoyltriphenylmethan identisch sein dürfte.

Die Einwirkung von Benzaldehyd auf die ätherischen Lösungen der Magnesiumverbindung liefert nur wenig von dem neuen Producte. Dagegen tritt die Magnesiumverbindung, wenn man den Aether zum Theil verdampft und durch absolut trocknes Benzol ersetzt, unter Einhaltung bestimmter Bedingungen mit Benzaldehyd in lebhaft Reaction, wobei die Benzolätherlösung in's Sieden geräth und sich intensiv blutroth färbt.

Die Reaction versagte zu Anfang sehr oft und erst später wurde aufgefunden, dass für das Eintreten der Reaction die gleichen Bedingungen nöthig sind, die auch beim nachherigen Zersetzen der ursprünglichen Magnesiumverbindung mit Salzsäure zu den grössten Ausbeuten an Triphenylmethyl führen. Es wurde somit sorgfältigst mit frischem, blankem Natrium getrockneter Aether verwendet; die Lösung wurde zu möglichst heftigem Sieden erhitzt, damit sich die Magnesiumverbindung grösstentheils als Pulver oder als Kruste abscheidet.

Unterlässt man die sorgfältige Beobachtung dieser Bedingungen, so findet beim nachherigen Zusatz des Benzaldehyds weder ein Aufsieden, noch Rothfärbung statt, sondern die Magnesiumverbindung wird durch den Benzaldehyd bloss mechanisch aus der Lösung durch Verdrängung ausgefällt; die Farbe bleibt gelb. Die Magnesiumverbindung scheint dabei merkwürdiger Weise eine polymerisirende Wirkung auszuüben, denn aus dem Benzaldehyd hatten sich geringe Mengen Benzoin gebildet. Deshalb soll einer dieser Versuche, bei dem nicht die gewünschte Einwirkung des Benzaldehyds eintrat, hier Erwähnung finden.

80 g Triphenylchlormethan wurden mit 1 g Jod, 15 g Magnesiumfeile und 100 ccm absolutem Aether während $1\frac{1}{2}$ Stunden gelinde erwärmt. Durch Zusatz von 200 ccm Benzol und Erwärmen wurde das ausgeschiedene Pulver vollständig gelöst, worauf 90 g frisch destillirten reinen Benzaldehyds (Kahlbaum) hinzugefügt wurden. Es erfolgte kein Aufsieden, sondern man beobachtete nur die Bildung eines hellgelben Niederschlags. Das Reaktionsgemisch wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die Benzolschicht, nach dem Abfiltriren von 1.75 g gebildetem Triphenylmethylperoxyd, mit Chlorcalcium getrocknet und concentrirt. Hierbei schieden sich 19.5 g Krystalle ab, die aus 1.4 g Peroxyd, 0.5 g Triphenylcarbinol und 17.6 g Triphenylmethan bestanden. Die bleibende honigartige Mutterlauge wurde in viel Petroläther gelöst und die Lösung dem langsamen Eindunsten überlassen, wobei sich an den Wandungen des Gefässes eine krystallinische Kruste ausschied vom Ge-

wicht 2.3 g und Schmelzpunkt zwischen 120° und 130° . Aus Benzol und hernach aus Alkohol umkrystallisirt, erhielt man feine, weiche Nadelchen vom Schm.p $135-136^{\circ}$.

Schmelzpunkt, Analyse und Löslichkeitsverhältnisse lassen die Substanz als Benzoin, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$, erkennen.

0.2085 g Sbst.: 0.6050 g CO_2 , 0.1035 g H_2O .

$C_{11}H_{12}O_2$. Ber. C 79.24, H 5.66.

Gef. » 79.14, » 5.52.

Darstellung des γ -Benzpinakolins.

Unter Anwendung von sorgfältig-t getrocknetem Aether, bei genauem Einhalten der Vorschrift, tritt beim Eingießen des Benzaldehyds in die Lösung der Magnesiumverbindung ein heftiges Aufsieden ein und die Flüssigkeit färbt sich tiefroth. Beide Erscheinungen zeigen das Gelingen der Reaction an; bleiben sie aus, so ist der Versuch missglückt, und man constatirt dann in der Reactionsmasse das Auftreten von viel Triphenylmethyl bezw. dessen Peroxyd. Beim Gelingen des Versuches erhält man dagegen fast gar kein Peroxyd. Das vom Magnesium befreite Reactionsgemenge bildet nach dem Eindampfen der benzolischen Lösung einen honigähnlichen Syrup, aus dem sich unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel nichts Krystallisirbares abscheiden lässt. Es gelingt dies aber dadurch, dass man den Syrup in sehr viel Petroläther auflöst und dem langsamen Eindunsten an der Luft überlässt. Es scheiden sich dann an den Gefässwänden weisse Krusten ab, welche das γ -Benzpinakolin enthalten.

10 g Triphenylchlormethan werden mit 0.4 g Jod, 2 g Magnesiumfeile und 50 ccm sorgfältigst getrocknetem Aether während $1\frac{1}{2}$ Stunden im langsamen Wasserstoffstrom zu recht lebhaftem Sieden erhitzt, sodass sich ein Theil der Magnesiumverbindung als weisse Kruste abscheidet. Hierauf fügt man 70 ccm mit blankem Natrium getrocknetes Benzol zu und erwärmt, sodass sich der am Boden sitzende Klumpen der Magnesiumverbindung löst und man eine orange-gelbe Flüssigkeit erhält, die nur noch das überschüssige Magnesiumpulver ungelöst enthält. Sobald dies geschehen, werden 14 g frisch destillirten, bei $174-175^{\circ}$ aufgefundenen reinen Benzaldehyds (Kahlbaum) durch das Kühlerrohr hinzugegossen. Hierbei erfolgt heftiges Aufsieden und nach einigen Minuten färbt sich die Flüssigkeit tiefroth. Nun wird auf dem erwärmten Wasserbad, während man das Wasser im Kühler abgestellt hat, der Aether durch Abdampfen im Wasserstoffstrom rasch entfernt. Nachher wird die nun verbleibende Benzollösung während vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei man den Kühler wieder functioniren lässt. Die ursprünglich roth gefärbte Lösung hat nunmehr eine gelbbraune Färbung angenommen.

Man giesst die Benzollösung vom überschüssigen Magnesium ab in einen Scheidetrichter und zersetzt die Lösung mit 40 ccm concentrirter Salzsäure und 40 ccm Wasser; hierauf giebt man noch 20-30 ccm Benzol zu, wäscht

mit Wasser, Lauge und nochmals mit Wasser und trocknet mit Chlorcalcium. Diese Benzollösung wird eingedampft und der verbleibende, honigähnliche Syrup wird successive mit einzelnen Quantitäten von Petroläther (Siedepunkt 30–35°) erwärmt, bis die Gesamtmenge der Petrolätherauszüge 300–400 ccm erreicht. Der Rest der syrupösen Masse wird noch mit wenig heissem Ligroin (Siedepunkt 80°) ausgezogen, wobei bis auf wenig harzige Substanz beinahe alles in Lösung geht.

Der Ligroinauszug wird mit der Petrolätherlösung vereinigt, wobei sich die Lösung trübt. Man lässt dieselbe nun während mehrerer Tage in einem Becherglas an der Luft langsam eindunsten, wobei höchstwahrscheinlich eine Oxydation des unkrystallisirbaren Alkohols zum Keton stattfindet, das sich allmählich an den Wandungen und am Boden des Becherglases abscheidet. Die stark eingedunstete dickliche Petrolätherlösung wird nun abgegossen und die abgekratzten Krusten werden mit kaltem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 2.4 g γ -Benzpinakolin = 19 pCt. der Theorie.

Durch Zusatz von ziemlich viel Alkohol zur Petrolätherlösung lässt sich die Ausscheidung noch weiterer krystallinischer Substanz bewirken; aber es muss der Alkoholzusatz vorsichtig bemessen werden, damit nicht bei einem zu grossen Ueberschusse die Ausscheidung einer honigähnlichen Masse erfolge.

Es ist nach Vornahme zahlreicher Versuche nicht gelungen, die Ausbeute besser zu gestalten, und es hängt dies wohl wesentlich mit der sehr schwierigen Isolirung des Productes aus einem Gemenge von ähnlichen Körpern zusammen, das einen sehr schwer krystallisirbaren Honig bildet.

Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man die Substanz in farblosen, spiessigen Nadeln, welche bei 165–166° vollkommen farblos schmelzen.

0.1928 g Sbst.: 0.6330 g CO₂, 0.0996 g H₂O.

C₂₈H₂₂O (Tetraphenyläthanol). Ber. C 89.14, H 6.29.

C₂₆H₂₀O (γ Benzpinakolin). „ » 89.65, „ 5.74.

Gef. » 89.53, „ 5.74.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether und Benzol.

Unterscheidung des γ -Benzpinakolins vom α - und β -Benzpinakolin.

Die oben erhaltene Substanz gleicht im Schmelzpunkt und in den Löslichkeitsverhältnissen sehr dem von Bourcét¹⁾ beschriebenen p -Benzoyltriphenylmethan vom Schmp. 164°, das zu einer genauen Vergleichung noch dargestellt werden soll. Es lag aber auch die Möglichkeit nahe, dass die erhaltene Substanz mit dem schon von Thörner und Zincke beobachteten eutektischen Gemisch von α - und β -Benzpinakolin identisch sei, für welches der Schmp. 159° angegeben wird.

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 15, 945 [1896].

Es wurde deshalb die von Delacre¹⁾ angewandte Methode der Trennung von α - und β -Benzpinakolin mittels Eisessig versucht. Die verschiedenen Ausscheidungen zeigten aber denselben Schmelzpunkt, und die Substanz erwies sich als einheitlich.

Während sich ein Gemenge von α - und β -Benzpinakolin beim Erhitzen mit Acetylchlorid in reines β -Benzpinakolin vom Schmp. 178^o umlagern lässt, zeigt der neue Körper keine Aenderung des Schmelzpunktes.

Im Gegensatz zu dem α - und β -Benzpinakolin, die bei der Reduction mit Zinkstaub und auch bei der Einwirkung von Phenylhydrazin keine Veränderung erleiden, zeigt sich das γ -Benzpinakolin diesen Reagentien gegenüber als sehr empfindlich.

Das γ -Benzpinakolin löst sich zum Unterschied von β -Benzpinakolin in concentrirter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe und zeigt also wie Triphenylcarbinol Halochromie.

Umlagerung der α - in die stabile, normale β -Magnesiumverbindung.

Die bei der Einwirkung von Magnesium auf eine absolut trockne, ätherische Lösung von Triphenylchlormethan erhaltene α -Magnesiumverbindung zeigt, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, ganz abnorme Reactionen.

Wird diese α -Magnesiumverbindung jedoch trocken oder in Benzollösung während drei Stunden auf dem Wasserbad auf 80—90^o erhitzt, so vollzieht sich eine Umwandlung, die sich schon äusserlich durch einen Farbenumschlag von gelb in ein schmutziges Grün zu erkennen giebt. Zugleich ist aber das Reactionsbild ein ganz anderes geworden. Diese β -Magnesiumverbindung zeigt ganz normale Reactionen, entsprechend der Formel $(C_6H_5)_3C.MgCl$.

Beim Zersetzen mit Salzsäure entsteht allein reines Triphenylmethan, beim Einleiten von Kohlendioxyd Triphenylessigsäure in einer Ausbeute von 80 pCt., bei Einwirkung von Benzaldehyd aber entsteht β -Benzpinakolin vom Sdp. 178—179^o.

Eigenschaften der umgelagerten β -Form der Magnesiumverbindung.

Auf die Bildung von Triphenylmethan und Triphenylessigsäure aus der β -Magnesiumverbindung soll hier nicht weiter eingegangen werden; nur mag noch Erwähnung finden, dass beim Zersetzen der α - wie der β -Verbindung mittels Eisessig in allen Fällen immer nur

¹⁾ Privatmittheilung an Beilstein III, 264.

Triphenylmethan entsteht, indem aus der α -Verbindung frei gemachtes Triphenylmethyl durch den Eisessig und das überschüssige Magnesium sofort reducirt wird. Demnach ist es für eine möglichst rasche Darstellung von Triphenylmethan am bequemsten, das Triphenylchlormethan zuerst in ätherischer Lösung mit Magnesiumfile in die Magnesiumverbindung überzuführen und dann aber nicht, wie in einer früheren Mittheilung¹⁾ angegeben, den Abdampfrückstand mit kochender Salzsäure zu behandeln, sondern die ätherische Lösung direct im Kolben mit Eisessig langsam und unter Kühlung zu zersetzen. Durch Waschen mit Wasser und Lauge wird dann der Eisessig entzogen und die verbleibende getrocknete ätherische Lösung liefert beim Eindunsten Krystalle von Triphenylmethan.

Einwirkung von Benzaldehyd auf die umgelagerte β -Magnesiumverbindung.

Synthese des β -Benzpinakolins.

Besonders auffällig ist das Verhalten der beiden isomeren Magnesiumverbindungen gegen Benzaldehyd; während die ursprüngliche, mit α bezeichnete Verbindung das neue γ -Benzpinakolin liefert, entsteht aus der umgelagerten β -Magnesiumverbindung das bekannte β -Benzpinakolin, offenbar nach der auf S. 4185 angegebenen Gleichung.

60 g Triphenylchlormethan wurden mit 12 g Magnesiumfeile, 1 g Jod und 300 ccm sorgfältigst getrocknetem Aether während zwei Stunden im langsamen trocknen Wasserstoffstrom zum kräftigen Sieden erhitzt, wobei sich eine voluminöse weisse Kruste abscheidet. Man fügt nun 200 ccm absolut trocknes Benzol durch das Kühlerrohr hinzu, worauf sich die Kruste vollständig auflöst und eine orangegelbe Lösung bildet.

Zum Zweck der Umlagerung wird nun diese Lösung der α -Verbindung während drei Stunden auf dem Wasserbad zum lebhaften Sieden erhitzt, wobei die Entstehung der β -Verbindung sich durch die allmählich eintretende Grünfärbung anzeigt. Durch das Kühlerrohr werden hierauf 41 g frisch destillirten, reinen, zwischen 174–175° aufgefangenen Benzaldehyds (Kahlbaum) zugefügt, worauf heftiges Aufsieden erfolgt und sich die Flüssigkeit tief braunroth färbt. Nach 2-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade kühlt man den Kolben mit Wasser und zersetzt das Reactionsgemisch, indem man durch das Kühlerrohr ein Gemenge von 80 ccm concentrirter Salzsäure und 50 ccm Wasser einfließen lässt. Zum Schluss fügt man noch 40 ccm concentrirter Salzsäure zu und erwärmt noch einen Augenblick auf dem Wasserbad. Dann giesst man die braune Flüssigkeit in einen Scheidetrichter, wäscht mit Wasser, Lauge, abermals mit Wasser und trocknet mit Chlorcalcium. Die hellgelbe Lösung wird eingedampft. Es scheiden sich dabei Krystalle ab, die von einem gelben Honig bedeckt sind. Dieser wird zuerst mit kaltem, dann

¹⁾ Diese Berichte 39, 634 [1906].

mit warmem Petroläther entfernt. Hierauf wird das krystallinische Pulver zwei Mal mit wenig Alkohol abgekocht und abgesaugt.

Ausbeute: 21.5 g rohes β -Benzpinakolin = 28.6 pCt. der Theorie.

Die Thatsache, dass man aus dem Rohproduct nur einen kleinen Antheil reines β -Benzpinakolin isoliren kann, lässt darauf schliessen, dass diesem Product noch etwas unveränderter Tetraphenyläthylalkohol beigemischt ist, welcher der Oxydation durch den Luftsauerstoff entgangen ist. Das hellgelbe Krystallpulver wird aus wenig Benzol umkrystallisirt und man erhält 8.5 g farblose Krystalle vom Schmp. 177—178°. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bleibt der Schmelzpunkt constant bei 178—179°. Zur Analyse wurde im Wasserbadtrockenschrank und hernach im Exsiccator über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0.2752 g Sbst.: 0.9055 g CO₂, 0.1418 g H₂O.

C₂₆H₂₂O (Tetraphenyläthanol). Ber. C 89.14, H 6.29.

C₂₆H₂₀O (Benzpinakolin). » » 89.65, » 5.74.

Gef. » 89.74, » 5.72.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Benzol.

Ein Reductionsversuch, bei welchem die Substanz in Eisessiglösung mit Zinkstaub während drei Stunden gekocht wurde, zeigte, dass die Verbindung, ebenso wie β -Benzpinalzolin, durch Zinkstaub nicht reducirbar ist.

Zur völligen Identificirung wurde nach der Methode von Paal¹⁾, durch Einwirkung von überschüssigem Acetylchlorid auf Benzophenon bei Gegenwart von Zinkstaub reines β -Benzpinakolin vom Schmp. 178—179° dargestellt. Eine Mischprobe mit der synthetisirten Substanz ergab genau denselben Schmp. 178—179°.

Eine Mischprobe von β -Benzpinakolin vom Schmp. 178—179° mit dem γ -Benzpinakolin vom Schmp. 165—166° ergab eine starke Schmelzpunktsdepression; das Gemenge erweicht schon bei 141° und schmilzt zwischen 150° und 155°, was die Verschiedenheit beider Isomeren zur Genüge beweist.

Beweis für das Fehlen von Triphenylmethyl in den Lösungen der α -Magnesiumverbindung.

Es soll noch bewiesen werden, dass 1. das beim Einleiten von Sauerstoff in die ursprüngliche Lösung der Magnesiumverbindung gebildete Peroxyd nicht aus Triphenylmethyl, sondern aus der Magnesiumverbindung entstanden ist und 2. dass das beim Zersetzen der α -Verbindung erhaltene

¹⁾ Diese Berichte 17, 911 [1884].

Triphenylmethyl wirklich erst im Moment des Zersetzens der Magnesiumverbindung entsteht und nicht etwa schon vorher in der Lösung zugegen war und durch directe Einwirkung des Magnesiums auf Triphenylchlormethan gebildet wurde.

1. Versuch. Es wurde zuerst eine Lösung der Magnesiumverbindung in absolut trockenem Aether hergestellt; die nach dem Abdunsten des Aethers hinterbliebene Kruste der α -Magnesiumverbindung wurde in Benzol gelöst und durch 3-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade in die β -Verbindung umgelagert. Nun wurde der bis dahin durchgeleitete langsame Strom von Wasserstoff durch einen Strom von trockenem Kohlendioxyd ersetzt. Nach einer halben Stunde wurde der entstandene Niederschlag abfiltrirt. Derselbe enthielt 79 pCt. reine Triphenylessigsäure; das benzolische Filtrat enthielt aber keine Spur von Triphenylmethyl, welches im Filtrate hätte zurückbleiben müssen.

2. Versuch. Das Triphenylmethyl verbindet sich zwar nicht mit Kohlendioxyd zu Triphenylessigsäure, auch ist nichts darüber bekannt, dass etwa vorhandenes Triphenylmethyl spurlos hätte verschwinden können, da es sich beim Erhitzen in Benzol nur langsam zersetzt. Es wurde deshalb eine Menge von 3.8 g Triphenylmethyl ebenso mit Magnesium und Aether erhitzt und genau derselben Behandlung unterzogen, wie beim vorstehend beschriebenen Versuch. Aber es zeigt sich beim Erhitzen weder ein Farbenumschlag, noch constatirt man beim Einleiten von Kohlendioxyd Bildung von Triphenylessigsäure, sondern die Benzollösung behält die orangegelbe Farbe des Triphenylmethyls unverändert bei, absorbirt beim Aussetzen an der Luft viel Sauerstoff und scheidet 2.3 g reines Peroxyd ab. Das Triphenylmethyl ist somit zum grössten Theil unverändert geblieben.

672. Julius Schmidlin: Beiträge zur Hexaphenyläthanfrage.

[Aus dem chem. Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich.]
(Eingeg. am 7. November 1906; mitgetheilt in der Sitzung am 12. November von Hrn. P. Jacobson.)

Die neulich von Gomberg ¹⁾ beschriebenen, schönen Versuche, welche durch Kuppelung Grignard'scher Verbindungen mit Triphenylchlormethan zur Darstellung des unsymm. Tetra- und Pentaphenyläthans geführt haben und welche auf eine baldige Darstellung des schon so lange gesuchten Hexaphenyläthans abzielen, veranlassen mich, meine schon seit längerer Zeit zu demselben Zweck unternommenen Versuche zu veröffentlichen.

Seit das von Ullmann und Borsum ²⁾ aufgefundene Hexaphenyläthan^s von Tschitschibabin ³⁾ als Benzhydryltetraphenyl-

¹⁾ Diese Berichte 39, 1461 und 2957 [1906].

²⁾ Diese Berichte 35, 2877 [1902]. ³⁾ Diese Berichte 37, 4709 [1904].