

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  $\alpha$ -Magnesiumverbindung wurde in Benzol gelöst und durch 3-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade in die  $\beta$ -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 Triphenylelessigsäure; 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 Triphenylelessigsäure, 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 Triphenylelessigsäure, 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 <sup>1)</sup> 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 <sup>2)</sup> aufgefundene Hexaphenyläthan<sup>s</sup> von Tschitschibabin <sup>3)</sup> als Benzhydryltetraphenyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1461 und 2957 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2877 [1902].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 4709 [1904].

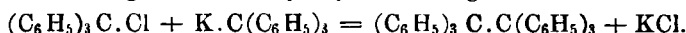
methan erkannt worden, ist die Formel des Hexaphenyläthans wieder vacant geworden, wenn man nicht etwa der Ansicht Tschitschibabin's<sup>1)</sup> beipflichten will, dass das Triphenylmethyl Gomberg's das gesuchte Hexaphenyläthan sei. Auch Hantzsch<sup>2)</sup>, der einen Vergleich zwischen Hexaphenyläthan und Hexanitroäthan anstellt, findet darin keinen Widerspruch. Hantzsch vergleicht das Trinitroiodmethan mit dem Triphenylmethan und schliesst aus der Unmöglichkeit, bei der Einwirkung von Trinitroiodmethan auf Nitroformsilber Hexanitroäthan zu erhalten:



auf die grosse Zersetzlichkeit des Hexanitroäthans und auf die Unbeständigkeit des ähnlichen Hexaphenyläthans, in welchem die Haftfestigkeit der beiden Aethankohlenstoffatome so gering geworden ist, dass sie Gomberg zur Annahme eines gänzlichen Zerfalles in freie Triphenylmethylreste führte.

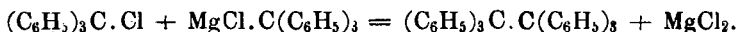
Dieser Ansicht von Tschitschibabin und Hantzsch gegenüber, nehmen Gomberg<sup>3)</sup> und Cone an, dass das wahre Hexaphenyläthan nicht aus Mangel an genügender Stabilität, sondern bloß aus dem Grunde des bisherigen Fehlens einer geeigneten Darstellungsmethode noch nicht aufgefunden worden sei; diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit, da es Gomberg und Cone gelungen ist, ähnliche Körper, wie das unsymm. Tetra- und Pentaphenyl-Aethan, zu isoliren, die sich als ganz beständig erwiesen.

Gomberg hofft neuerdings durch Einwirkung von Triphenylchlormethan auf das Triphenylmethylkalium von Hanriot und Saint-Pierre<sup>4)</sup> das gesuchte Hexaphenyläthan zu gewinnen:



Der von Gomberg zuerst vorgeschlagene Weg, das Hexaphenyläthan mittels der Grignard'schen Synthese aus dem Pentaphenyläthan aufzubauen, scheint somit in den Hintergrund getreten zu sein.

Auch die verschiedenen von mir unternommenen Versuche, zum Hexaphenyläthan zu gelangen, haben schliesslich zur Anwendung einer ähnlichen, einfachen, aber etwas rohen Methode geführt, das Triphenylchlormethan auf seine eigene normale  $\beta$ -Magnesiumverbindung bei ziemlich hoher Temperatur zur Einwirkung zu bringen:



Bei dieser Reaction wurde nun ein farbloser, aus Benzol gut krytallisirbarer Körper vom hohen Schmp. 276° erhalten. Es bot sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 4209 [1904] und Journ. für prakt. Chem. 74, 340 [1906].

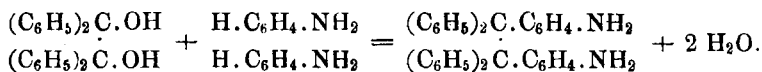
<sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 2479 [1906].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 39, 2970 [1906].

<sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [3] 1, 774 [1889].

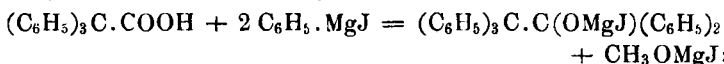
aber die ganz unerwartete Schwierigkeit den Körper aschefrei zu bekommen, indem derselbe geringe Mengen von Magnesium mit beispielloser Hartnäckigkeit zurückhält. Dieses Magnesium geht auch in alle übrigen organischen Lösungsmittel, selbst Ligroin über, und es gelang nicht, durch 10 stündiges Kochen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Benzollösung und Schütteln mit concentrirter Salzsäure, den Körper vom Magnesium völlig zu befreien.

Die Analyse des Körpers stimmt, wenn man die Asche abzieht, mit der Formel des Hexaphenyläthans überein, und es ist zu erwarten, dass auch die völlige Reinigung des Hexaphenyläthans in Bälde gelingen wird.

Von den übrigen eingeschlagenen Methoden hat keine zum Ziele geführt. Es wurde zunächst versucht in einer analogen Reaction, wie sie Ullmann und Münzhuber <sup>1)</sup> zum Aminotetraphenylmethan geführt hat, Benzpinakon und Anilin zum Diaminohexaphenyläthan zu condensiren, jedoch ohne Erfolg:



Phenylmagnesiumjodid wurde sodann auf den Ester der Triphenyllessigsäure bei höherer Temperatur zur Einwirkung gebracht:



es wurde aus Aether ein schön krystallisirender Körper erhalten, dessen abnorm hoher Kohlenstoffgehalt die Möglichkeit, dass Pentaphenyläthanol vorliege, anschloss.

Auch die Methode, durch Einwirkung von Benzophenon auf die normale  $\beta$ -Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans zum Pentaphenyläthanol zu gelangen:

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO} + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CMgCl} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C(O MgCl).C(C}_6\text{H}_5)_3$ , bereitete unüberwindliche Schwierigkeiten. Die Anwesenheit des überschüssigen Magnesiumpulvers machte sich hierbei störend bemerkbar, sodass als Hauptproduct durch Reduction des Benzophenons Benzpinakon und, bei hoher Reactionstemperatur, Tetraphenyläthylen entstanden. Bei Anwendung von im Wasserstoffstrom filtrirten Lösungen der Magnesiumverbindung gelang es sodann, sehr geringe Mengen eines Körpers vom Schmp.  $260^\circ$  zu erhalten, der aber in seiner Zusammensetzung nicht dem erwarteten Pentaphenyläthanol entspricht und hartnäckig anhaftendes Magnesium ebenfalls äusserst schwer abgiebt, sodass durch langes Kochen mit concentrirter Salzsäure nie alles Magnesium entfernt werden konnte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 404 [1903].

## Versuch zur Darstellung von Hexaphenyläthan.

73 g Triphenylchlormethan wurden in ca. 400 ccm absolut trockenem Aether gelöst und in einem Fractionirkolben, dessen Ansatzrohr mit einem Propfen versehen war, mit 15 g Magnesium und 1 g Jod während 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, während man durch das Kühlerrohr einen langsamen Strom von trockenem Wasserstoff über das Niveau der Flüssigkeit leitete. Hierauf wurde das Kühlwasser abgestellt, der Aether grösstentheils verdampft und die ausgeschiedene Kruste durch 400 ccm trocknes Benzol wieder in Lösung gebracht. Durch 3-stündiges Sieden wurde dann die braungelbe Lösung der  $\alpha$ -Magnesium-Verbindung in die grüne Lösung der normalen  $\beta$ -Verbindung umgewandelt. Die klare Lösung wurde durch das Ansatzrohr des Fractionirkolbens vom überschüssigen Magnesiumpulver abgegossen und unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserstoff in einen zweiten Rundkolben eingefüllt, der mit 73 g Triphenylchlormethan beschickt war.

Man erhitzte das Reaktionsgemenge hierauf im Paraffinbad, bis alles Benzol verdampft war, und hernach während einer Stunde auf 240°. Nachdem die Masse sich etwas abgekühlt hatte, wurden durch das Kühlrohr 400 ccm Benzol und nach und nach 100 ccm concentrirter Salzsäure zufließen gelassen und die warmen Flüssigkeiten im Kolben solange durchgeschüttelt bis fast alles gelöst war.

Die oben aufschwimmende, tiefbraun gefärbte Benzolschicht wurde abgehoben; sie lieferte nach längerem Stehen eine starke Krystallabscheidung, die abgesaugt und wiederholt mit Aether ausgewaschen wurde. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Benzol erhielt ich ein hellbraunes Krystallpulver, das der Hauptmenge nach aus Triphenylmethan bestand. Beim Extrahiren mit warmem Petroläther und hernach mit Ligroïn hinterblieb aber eine schwer lösliche, krystallinische Paste, die nochmals aus Benzol umkrystallisirt und auf Thon gestrichen wurde, wobei ein hellbraunes Krystallpulver hinterblieb, das bei 240° sinterte und bei 260° schmolz. Da die Verbindung sich als aschehaltig erwies, wurde sie in Benzol gelöst und mit concentrirter Salzsäure unter Einleiten eines Stromes von Chlorwasserstoff zuerst längere Zeit gelinde erwärmt und dann während 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Diese Behandlung hatte aber das hartnäckig anhaftende Magnesium noch nicht zu entfernen vermocht. Die hellbraune Benzollösung wurde mit Wasser gewaschen, hernach mit etwas Thierkohle behandelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Eindampfen hinterblieben 0.6 g Krystalle, die — auf Thon abgepresst und noch 2 Mal aus Benzol umkrystallisirt — eine Substanz von rein weisser

Farbe ergaben, die bei 240° schwach, bei 260° stark sintert und bei 275—276° unter Braunfärbung und Blasenbildung schmilzt. Mit concentrirter Schwefelsäure tritt keine Färbung auf, und die Substanz löst sich nicht. Zur Analyse wurde im Dampftrockenschrank getrocknet.

0.2298 g Sbst. ergaben 0.0107 g Asche. — 0.2191 g aschefreie Sbst.: 0.7545 g CO<sub>2</sub>, 0.1176 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>33</sub>H<sub>30</sub>. Ber. C 93.82, H 6.17.

Gef. » 93.92, » 5.96.

Es steht zu hoffen, dass auch die Darstellung der ganz aschefreien Substanz bald gelingen werde.

### Einwirkung von Benzophenon auf die Magnesium- Verbindung des Triphenylchlormethans.

Bei der Einwirkung des Benzophenons auf die Magnesiumverbindung machte sich ein stark störender Einfluss des überschüssigen Magnesiums bemerkbar, indem ein grosser Theil des Benzophenons als Benzpinakon erhalten wurde, das beim Schmp. 187—189° die charakteristische Bildung von Glasbläschen zeigte und nach dem Erkalten geschmolzen blieb.

0.2398 g Sbst.: 0.7518 g CO<sub>2</sub>, 0.1275 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 85.24, H 6.01.

Gef. » 85.50, » 5.91.

Die Substanz erwies sich auch, mit reinem Benzpinakon gemischt, als damit identisch.

Wurde die Reaction des Benzophenons auf die Magnesiumverbindung bei höherer Temperatur vorgenommen, so bildete sich in ziemlich heftiger Reaction Tetraphenyläthylen, das wohl aus zuvor entstandenem Benzpinakon gebildet wurde. Ogleich das Tetraphenyläthylen schon von Staedel<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Zinkstaub auf Benzophenon bei sehr hoher Temperatur erhalten worden ist, verdient die vorliegende Bildungsweise einiges Interesse, weil sie sich bei viel niedrigerer Temperatur (200—250° im Heizbad) vollzieht. Man wäre versucht, aus dem Umstand, dass vom überschüssigen Magnesium befreite Lösungen der Magnesiumverbindung mit Benzophenon erhitzt, kein Tetraphenyläthylen lieferten, den Schluss zu ziehen, dass es sich nur um eine Wirkung dieses Magnesiums auf das Benzophenon handle. Dem gegenüber steht aber die Thatsache, dass beim Kochen von reinem Benzophenon mit Magnesiumfeile während einiger Minuten, also bei einer weit höheren Temperatur sich keine Spur von Tetraphenyläthylen bildete.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 194, 307 [1878].

Das Tetraphenyläthylen wurde an seinem Schmp. 223—224°, an der Unlöslichkeit in Alkohol, sowie aus der Analyse erkannt.

0.2064 g Sbst.: 0.7081 g CO<sub>2</sub>, 0.1105 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 93.98, H 6.02.

Gef. » 93.56, » 5.96.

Eine Einwirkung des Benzophenons auf die Magnesiumverbindung ist erst über 200° zu beobachten. Es müssen aber, wenn man die oben erwähnte Bildung von Benzpinakon und Tetraphenyläthylen vermeiden will, vom überschüssigen Magnesium durch Filtriren oder Abgießen im Wasserstoffstrom befreite Lösungen der Magnesiumverbindung verwendet werden.

Bei der Einwirkung von Benzophenon auf eine Lösung der ursprünglichen  $\alpha$ -Magnesiumverbindung vom Triphenylmethylcharakter und beim kurzen Erhitzen auf 250° erhielt man aus der Reaktionsmasse geringe Mengen eines bei 170—171° unter plötzlichem Aufperlen schmelzenden, dabei jedoch farblos bleibenden Körpers.

Als besonders charakteristisch erscheint für diese Substanz, die bisher nicht weiter untersucht wurde, die Eigenschaft, sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv fuchsinrother Farbe zu lösen und durch Zusatz von Wasser wieder farblos ausgefällt zu werden. Sie stellt sich demnach dem durch Einwirkung von Benzaldehyd auf die  $\alpha$ -Magnesiumverbindung erhaltenen  $\gamma$ -Benzpinakolin an die Seite; dieses Letztere löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe und wird durch Zusatz von Wasser wieder farblos ausgefällt.

Durch Einwirkung von Benzophenon auf die durch Erhitzen umgelagerte  $\beta$ -Magnesiumverbindung bei 250° wurden dagegen sehr geringe Mengen eines bei 260° schmelzenden Körpers erhalten. Auch diese Substanz hielt Magnesium zurück, das bei vielstündigem Kochen mit concentrirter Salzsäure nicht herausgelöst werden konnte und das in alle organischen Lösungsmittel, selbst Ligroin unverändert übergeht. Dem Analysenresultate zufolge konnte dieser Körper dem erwarteten Pentaphenyläthanol nicht entsprechen; seine weitere Untersuchung wurde, schon wegen der sehr geringen Ausbeuten, aufgegeben.

0.1790 g Sbstanz enthielten 0.0036 g Asche. — 0.1754 g Sbst.: 0.5946 g CO<sub>2</sub>, 0.0941 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O. Ber. C 88.13, H 7.62.

Gef. » 92.45, » 5.96.

C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>. Ber. » 93.82, » 6.17.

Die Analysenzahlen lassen vielmehr die Ansicht zu, dass der bei 260° schmelzende Körper nichts anderes als das vorstehend beschrie-

bene verunreinigte Hexaphenyläthan ist, das nicht durch Einwirkung des Benzophenons, wohl aber durch Einwirkung von etwas unverändert gebliebenen Triphenylchlormethan, auf dessen Magnesiumverbindung entstanden ist.

### 673. Julius Schmidlin:

#### Schwefelhaltige basische Triphenylmethanfarbstoffe.

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

(Eingegangen am 22. November 1906.)

Die Rosaniline lassen sich mittels rauchender Schwefelsäure in die entsprechenden Sulfosäuren verwandeln; die Leukaniline scheinen dagegen von der rauchenden Schwefelsäure in ganz anderer Weise angegriffen zu werden, indem neuartige, schöne, blaue Farbstoffe entstehen, die wegen ihrer Lichtempfindlichkeit weniger praktische Bedeutung haben, als theoretisch von Interesse sind.

Nach dem Wortlaut des betreffenden Patents<sup>1)</sup> der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning waren aber nur die Homologen des *p*-Leukanilins, also Triaminodiphenyltolylmethan (Leukanilin), Triaminoditolylphenylmethan und Triaminotritolylmethan dieser Umwandlung in die blauen Farbstoffe fähig.

Es liess sich nun zunächst feststellen, dass auch das *p*-Leukanilin selber den entsprechenden blauen Farbstoff beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure liefert, wenn auch in sehr geringen Mengen. Mit Zunahme der Tolyreste in den Leukanilinen wachsen auch die Ausbeuten und erreichen ihren Höhepunkt bei der Behandlung des Triaminotritolylmethans (Leukobase des Neufuchsins).

Diese blauen, schwer löslichen Farbstoffe von basischer Natur bilden sich nur bei längerer Einwirkung von rauchender Schwefelsäure bei niedriger Temperatur. Hierbei lässt sich die theilweise Bildung von leicht löslichen Sulfosäuren der blauen Basen nicht vermeiden, während bei erhöhter Reactionstemperatur ausschliesslich Sulfosäuren gebildet werden.

Die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure von 60—80 pCt. Anhydridgehalt bedingt den Eintritt zweier Sulfongruppen in die Leukaniline, wobei zunächst Leukokörper entstehen, die dann am besten auf elektrolytischem Wege zu dem schwer löslichen blauen,

<sup>1)</sup> D. R. P. 100556; Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation V, 191 (1901).