

315. Julius Schmidlin: Zur Konstitution des Triphenylmethyls.

(2. Mitteilung.)

[Aus dem Chem. Laborat. des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich.]

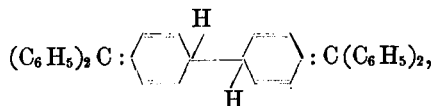
(Eingegangen am 10. April 1907.)

Ist das Triphenylmethyl eine im Prinzip ganz neuartige Erscheinung, die auch eine Erweiterung der theoretischen Vorstellungen erfordert, oder lassen sich die merkwürdigen Eigenschaften dieses Körpers mit schon bekannten Tatsachen vergleichen und durch das Bild einer chinoiden Formel veranschaulichen?

In dieser Form stellt sich die Hauptfrage über die Natur des Triphenylmethyls zur Beantwortung, und die experimentelle Forschung hat in erster Linie darüber schlüssig zu werden, ob chinoide Konstitution vorliegt oder nicht.

Im Interesse der konsequenten Durchführung der bisher geltenden Anschauungen haben Norris und Sanders, Heintschel, Jacobson versucht, eine chinoide Formel für das Triphenylmethyl aufzustellen.

Die Formel von Norris und Sanders¹⁾, $(C_6H_5)_2C : \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$, fällt aber außer Betracht, da sie der Bruttoformel des Triphenylmethyls nicht entspricht, sondern ein Wasserstoffatom weniger enthält. Ebenso lassen sich gegen die Formel von Heintschel²⁾,



Einwände erheben. Es fällt hier besonders der Mangel an Analogie ins Gewicht, indem sich die Diphenylgruppe bekanntermaßen, wie Willstätter³⁾ auch beim Diphenochinon gezeigt hat, schwer aufspalten läßt. Glücklicher erwies sich die Idee von Jacobson⁴⁾, am Modell der Chinole Bambergers die Eigenschaften des Triphenyl-

methyls als eines Kohlenstoffchinols, $(C_6H_5)_2C : \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$, zu demonstrieren. Auf diese Weise läßt sich die Aufspaltung zum Peroxyd und die Umlagerung in Benzhydryltetraphenylmethan mit Leichtigkeit veranschaulichen.

¹⁾ Journ. Amer. Soc. **25**, 54 [1901].

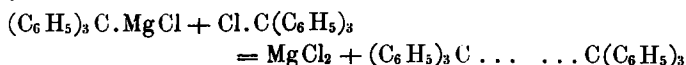
²⁾ Diese Berichte **36**, 322 [1903].

³⁾ Diese Berichte **38**, 1234 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte **38**, 196 [1905].

Diesen Erklärungsversuchen stehen die ursprünglichen Ansichten Gombergs¹⁾ ziemlich unvermittelt gegenüber. Der Begriff freier Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff erscheint zu fremdartig, aber auch mit der Erklärung von Tschitschibabin²⁾ und Hantzsch³⁾, daß das Triphenylmethyl Hexaphenyläthan sei, wird man sich nicht ohne weiteres abfinden können.

Trotzdem führen mich meine Untersuchungen dazu, diesen letzteren Ansichten, entgegen einer früheren Mitteilung⁴⁾, ihre Berechtigung zuzugestehen; denn wie anders ließe sich die neu aufgefundene Tatsache erklären, daß die normale β -Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans, für welche die normale Konstitution $(C_6H_5)_3C.MgCl$, festgestellt wurde mit Triphenylchlormethan lebhaft reagiert unter Abscheidung von Magnesiumchlorid und Bildung von Triphenylmethyl:



Dasselbe Verhalten zeigt anscheinend auch die isomere Magnesiumverbindung, welcher, gestützt auf ihr Verhalten gegen Benzaldehyd, eine chinoide Struktur zukommen muß. Auch diese α -Magnesiumverbindung liefert mit Triphenylchlormethan Lösungen, aus welchen durch den Luftsauerstoff Triphenylmethylperoxyd gebildet wird, welche also anscheinend auch Triphenylmethyl enthalten.

Der Unterschied der beiden isomeren Magnesiumverbindungen⁵⁾, der sich in der Reaktion mit Benzaldehyd ganz deutlich kundgibt, scheint bei Einwirkung von Triphenylchlormethan sich zu verwischen, indem in beiden Fällen Triphenylmethyl entsteht.

Es war nun von Wichtigkeit, festzustellen, ob die angewandten Lösungen der Magnesiumverbindung auch genügend rein gewesen sind, und man mußte zeigen, daß die Lösung ursprünglich, vor dem Umlagern durch Erhitzen, bloß α -Verbindung, nach dem Umlagern aber nur die β -Verbindung und nicht etwa ein Gemenge beider enthielt. Sollten die beiden reinen isomeren Magnesiumverbindungen mit Tri-

¹⁾ Diese Berichte **38**, 2447 [1905]; **39**, 1461, 2970 [1906].

²⁾ Diese Berichte **37**, 4209 [1904] und Journ. für prakt. Chem. **74**, 340 [1906].

³⁾ Diese Berichte **39**, 2479 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 4185 [1906].

⁵⁾ Ähnlich wie die Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans verhält sich auch die Kaliumverbindung des Triphenylmethans, welche mit Benzylchlorid, neben unsymmetrischem Tetraphenyläthan (Schmp. 140°), noch einen isomeren, nicht näher untersuchten Kohlenwasserstoff vom Schmp. 120° liefert, vergl. Harriot und St. Pierre, Bull. Soc. Chim. [3] **1**, 773 [1889].

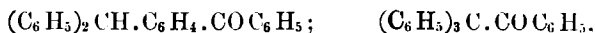
phenylchlormethan unter Bildung von Triphenylmethyl reagieren, so erscheint es nicht ausgeschlossen, daß die beiden Triphenylmethyle sich in gewisser Beziehung, beispielsweise durch die Farbe, unterscheiden, obschon sie sich an der Luft zum gleichen Peroxyd oxydieren. Für die β -Magnesiumverbindung steht fest, daß dieselbe im reinen Zustande mit Triphenylchlormethan Triphenylmethyl liefert; für die α -Verbindung sind die entscheidenden Versuche noch nicht abgeschlossen.

Die beiden isomeren Magnesiumverbindungen lassen sich durch ihr Verhalten gegen Benzaldehyd unterscheiden, und es sollen noch andere Reagenzien zur Unterscheidung versucht werden.

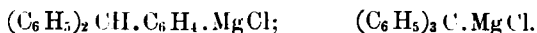
Die durch Erhitzen in Benzollösung ungelagerte β -Magnesiumverbindung liefert mit Benzaldehyd gegen 30 % der theoretischen Ausbeute an β -Benzpinakolin, das durch Oxydation des Benzpinakolinalkohols an der Luft entstanden ist. In manchen Fällen lassen sich aus dem Reaktionsgemisch größere Mengen von Tetraphenyläthylen isolieren, die aus dem β -Benzpinakolinalkohol durch Wasserabspaltung entstanden sind. Aber bei gar keinem Versuch konnte unter Verwendung der β -Magnesiumverbindung p -Benzoyltriphenylmethan nachgewiesen werden. Die ursprüngliche α -Magnesiumverbindung erzeugt mit Benzaldehyd eine dem β -Benzpinakolin isomere Verbindung, die vorläufig γ -Benzpinakolin genannt wurde. Es ist gelungen, diese Verbindung mit p -Benzoyltriphenylmethan zu identifizieren.

Obschon diese Substanz nur in einer Menge von höchstens 10—20 % der Theorie isoliert werden konnte, ist nicht daran zu zweifeln, daß sämtliche vorhandene Magnesiumverbindung in demselben Sinne reagiert hat, da eine große Menge des Reaktionsproduktes in Form eines gelben Honigs erhalten wird, der wahrscheinlich den dem p -Benzoyltriphenylmethan entsprechenden Alkohol enthält. In keinem Falle wurde aber das Auftreten von β -Benzpinakolin beobachtet, sofern die α -Magnesiumverbindung verwendet wurde.

In den beiden Benzoylverbindungen bezeichnet also die Benzoylgruppe die Stellung, welche die MgCl-Gruppe innehatte, und es würden sich von den beiden Benzoylverbindungen:



die beiden isomeren Magnesiumverbindungen ableiten lassen:



Daß eine Verbindung, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgCl}$, vorliegt, wird aber durch das Verhalten der α -Verbindung ausgeschlossen, wie dies noch später durch Darstellung dieses Körpers aus p -Chlortriphenylmethan gezeigt werden soll.

des letzteren läßt sich die Menge der vorhandenen Magnesiumverbindung bestimmen.

Die Benzol-Äther-Lösung ließ man in einer Porzellanschale kurze Zeit an der Luft stehen, wobei sich alles Triphenylmethyl in Peroxyd verwandelt. Die nach einiger Zeit auftretende rotbraune Farbe, herführend von freiem Jod, zeigte das Ende der Oxydation an, und die Lösung wurde eingedampft. Nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol hinterblieb dann reines Peroxyd in Form eines feinkrystallinischen Pulvers. Da das Peroxyd in Alkohol fast ganz unlöslich ist, so entspricht die im Rückstand verbleibende Menge derjenigen des Triphenylmethyls, wenn wir von dem Umstand absehen, daß, wie Gomberg gezeigt hat, die Umwandlung von Triphenylmethyl in Peroxyd nicht vollständig quantitativ verläuft.

Zwei erste Versuchsreihen zeigten, daß die Ausbeute an Triphenylmethyl mit Erhöhung der Konzentration der Triphenylchlormethanlösung wächst, und daß sie auch umsomehr ansteigt, je lebhafter der Äther zum Sieden erhitzt wurde. Die Menge der anwesenden Magnesiumverbindung erscheint für die Triphenylmethylausbeute nicht von großem Einfluß.

Je 5 g Triphenylchlormethan, 1 g Magnesiumpulver und 0.2 g Jod wurden bei allen diesen Versuchen verwendet.

In je 100 ccm absolut trockenem Äther gelöst:

bei lebhaftem Sieden:

während 15 Minuten 1.45 g Peroxyd, 0.80 g $MgSO_4$

bei gelindem Sieden:

während 15 Minuten 0.80 g » 0.53 g »

» 60 » 0.75 » » 1.90 » »

» 3 Stunden 0.63 » » 1.85 » »

» 11 » 0.34 » » 1.80 » »

In je 50 ccm absolutem Äther gelöst:

bei gelindem Sieden:

während 15 Minuten 1.37 g Peroxyd, 0.25 g $MgSO_4$

» 30 » 1.14 » » 0.87 » »

» 60 » 1.12 » » 1.68 » »

Bei diesen Versuchen fällt der Umstand auf, daß in vielen Fällen weniger Magnesiumsulfat erhalten wird als der Triphenylmethylmenge entspricht, sofern letztere durch Zersetzen der Magnesiumverbindung mit Säure entstanden sein sollte.

Diese Erscheinung erläutert eingehender eine weitere Versuchsreihe, für welche außer den beobachteten Mengen an Triphenylmethyl und Magnesiumsulfat in einer besonderen Kolumne die Menge von Magnesiumsulfat aufgeführt wird, welche theoretisch erforderlich wäre, wenn alles Triphenylmethyl aus der Magnesiumverbindung entstanden

Magnesiumverbindung auf unverändertes Triphenylchlor-methan.

Der Grund, warum den angeführten Versuchen über die Beständigkeit des Triphenylmethyls keine Beweiskraft zukommt, dürfte wohl darin zu suchen sein, daß die Versuchsbedingungen nicht genau identisch gehalten werden konnten. Einerseits war das Triphenylmethyl der reduzierenden Wirkung der überschüssigen Magnesiumverbindung ausgesetzt, und andererseits enthielt das verwendete feste Triphenylmethyl viel Peroxyd, das vor einer Reduktionswirkung schützen konnte.

Eine Versuchsreihe, die dazu diente, die Beziehungen zwischen der Dauer des Erhitzens der Ätherlösung und der Quantität der gebildeten Magnesiumverbindung und der Triphenylmethylmenge festzustellen, zeigte, daß das Triphenylmethyl unmöglich erst beim Zersetzen mit Säure aus der Magnesiumverbindung gemäß der Gleichung:

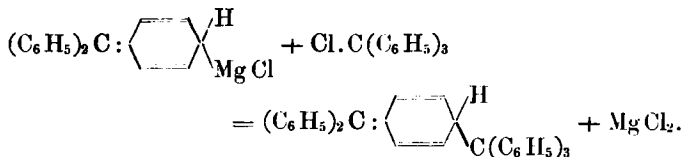


entstanden sein konnte. Es wurden nämlich im Anfangsstadium der Reaktion des Magnesiums mit dem Triphenylchlormethan immer Lösungen erhalten, die bedeutend weniger Magnesium enthielten als der gleichzeitig gebildeten Triphenylmethylmenge entsprochen hätte. In einigen Fällen wurden Triphenylmethylösungen erhalten, die fast gar kein Magnesium enthielten. Das Magnesium scheidet sich teilweise als Magnesiumchlorid aus, und es läßt sich das Auftreten eines weißen Magnesiumchloridniederschlages direkt beobachten. Dieser Niederschlag läßt sich von der in Äther ebenfalls schwer löslichen Magnesiumverbindung durch Erwärmen mit Benzol nicht trennen, indem er unlöslich hinterbleibt.

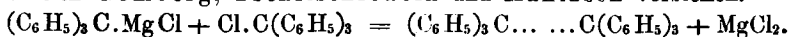
Dieser Hinweis, daß das Triphenylmethyl durch Einwirkung der Magnesiumverbindung auf Triphenylchlormethan entsteht, fand sich vollauf bestätigt. Durch Zusatz von Triphenylchlormethan in Lösung oder in festem Zustande zu einer klaren Benzollösung der Magnesiumverbindung entsteht ein starker weißer Niederschlag von Magnesiumchlorid, und die Lösung enthält eine große Menge von Triphenylmethyl, die den zwanzigfachen Betrag von der Menge erreichen kann, die man erhält, wenn man die Magnesiumverbindung für sich allein zersetzt. — Natürlich hat dieser Vergleich nur für solche Lösungen Geltung, die unter Bedingungen hergestellt sind, unter denen möglichst wenig Triphenylmethyl als Nebenprodukt gebildet wird; diese Bedingungen sind: geringe Konzentration und möglichst gelindes Sieden des Äthers. —

Die chinoide α -Magnesiumverbindung sollte also, indem sie mit Triphenylchlormethan in obengenannter Weise reagiert, ein Triphenyl-

methyl erzeugen, das der Jacobson'schen Formel entspricht, sofern nicht eine nachträgliche Umlagerung stattfindet.



Nun reagiert aber die umgelagerte β -Magnesiumverbindung, für welche die normale Struktur festgestellt wurde, in gleicher Weise; es entsteht ebenfalls eine Lösung, welche den Luftsauerstoff begierig absorbiert, und das gleiche Peroxyd ausscheidet. Dieser Vorgang, in entsprechender Weise formuliert, führt zu einem Triphenylmethyl, wie es sich Gomberg, Tschitschibabin und Hantzsch vorstellen.



Wenn die beiden isomeren Magnesiumverbindungen, jede für sich, mit Triphenylchlormethan Triphenylmethyl erzeugen, so dürfte sich die Strukturverschiedenheit, die sich in den Reaktionsprodukten mit Benzaldehyd ausprägt, auch auf die Triphenylmethyle übertragen.

Gewisse Zweifel drängen sich aber auf bezüglich der Reinheit der Magnesiumverbindungen. Um die Möglichkeit auszuschließen, daß eine beiden Isomeren gemeinsame Beimengung in beiden Fällen die Bildung von Triphenylmethyl bewirkt, mußte vor allem festgestellt werden, daß, im Falle der α -Verbindung, derselbe Körper die Bildung von Triphenylmethyl veranlaßt, der mit Benzaldehyd p -Benzoyltriphenylmethan liefert. Ebenso mußte für die isomere β -Verbindung festgestellt werden, daß derselbe Körper mit Benzaldehyd β -Benzpinakolin bildet, der mit Triphenylchlormethan zu Triphenylmethyl führt.

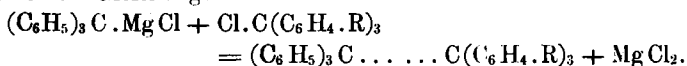
Diese Aufklärung konnte ein Versuch verschaffen, bei dem auf die Magnesiumverbindung sukzessive Triphenylchlormethan und Benzaldehyd zur Einwirkung gebracht wurde. Bei dieser Versuchsanordnung dürfte dann nur Triphenylmethyl, aber keine Benzaldehydverbindung im Reaktionsprodukt nachweisbar sein. Die Umkehrung dieses Versuchs, wobei zuerst Triphenylchlormethan und dann Benzaldehyd auf dieselbe Magnesiumverbindung wirkt, darf dann bloß die Benzaldehydverbindung aber kein Triphenylmethyl ergeben.

Dies bestimmt nachzuweisen, ist für die β -Magnesiumverbindung gelungen. Bei der Reaktion in der Reihenfolge: Triphenylchlormethan, Benzaldehyd, wurde nur Triphenylmethyl erhalten, in einer Ausbeute wie bei Versuchen ohne Zusatz von Benzaldehyd. Bei umgekehrter Reihenfolge: Benzaldehyd, Triphenylchlormethan, wurden nur Spuren von Triphenylmethyl nachgewiesen, dagegen erhielt man bedeutende

Mengen von Tetraphenyläthylen, das bei dieser Versuchsanordnung das β -Benzpinakolin vertritt. Primär entsteht hierbei Benzpinakolinalkohol, der durch Wasserabspaltung das Tetraphenyläthylen liefert¹⁾.

Für die α -Magnesiumverbindung konnte eine derartige Vertretbarkeit der Reagenzien Benzaldehyd und Triphenylchlormethan nicht nachgewiesen werden. So scheint das durch Zusatz von Triphenylchlormethan erzeugte Triphenylmethyl durch Benzaldehyd tiefgreifend umgewandelt zu werden, indem die mit Säure zersetzte Lösung an der Luft nur wenig Peroxyd bildet. Dieses Verhalten der aus der α -Magnesiumverbindung erhaltenen Triphenylmethyllösung läßt eine Verschiedenheit beider Triphenylmethyle vermuten und drängt zur Inangriffnahme der Reindarstellung und Isolierung der beiden isomeren Magnesiumverbindungen.

Die neu aufgefundene Methode zur Darstellung von Triphenylmethyl wird sich auch für die Darstellung von homologen und substituierten Triphenylmethylen, die Gombert eingehender studiert hat, verwenden lassen. Durch die Zerlegung der Triphenylmethylbildung in zwei Phasen wird aber außerdem ermöglicht, »gemischte« Triphenylmethyle darzustellen, die für die weitere Erforschung der Konstitution dienen können, insbesondere für die Beantwortung der Frage, ob freie, unabhängige Radikale oder wirkliche Hexaphenyläthanmoleküle vorliegen. Die Einwirkung von homologen und substituierten Triphenylchlormethanen auf die Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans führt zu einem gemischten Triphenylmethyl nach der allgemeinen Gleichung:



Die wechselseitige Kombination chinoider und nicht chinoider Formen zu gemischten Triphenylmethylen im Sinne der Jacobson'schen Formulierung läßt interessante Isomeriefälle voraussehen.

p-Benzoyl-triphenylmethan.

Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzoylchlorid und Toluol wurde das von Elbs²⁾ dargestellte *p*-Tolyl-phenyl-keton erhalten.

96 g reines *p*-Tolylphenylketon wurden nach den Angaben von Bourcet³⁾ durch Zutropfen von 140 g Brom bei 170° in das ω -Dibromderivat verwandelt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Benzol wurden 50 g Dibromverbindung vom Schmp. 82° erhalten.

¹⁾ Vergl. Delacre: Privatmitteilung an Beilstein II, 1095.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **35**, 466 [1887].

³⁾ Bull. Soc. Chim. [3] **15**, 945 [1896].

38 g ω -Dibrom-*p*-tolylphenylketon ergaben dann beim Behandeln mit 400 g Benzol und 24 g Aluminiumchlorid etwa 30 g rohes *p*-Benzoyl-triphenylmethan. Aus Benzol und Alkohol umkristallisiert, zeigte sich die reine Substanz vollkommen identisch mit dem durch Einwirkung von Benzaldehyd auf die α -Magnesiumverbindung erhaltenen Körper. Der Schmelzpunkt liegt bei 162.5—163° (korr. 165.5—166°). Die Substanz zeigt auch die charakteristische Eigenschaft, sich in konzentrierter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe zu lösen und daraus durch Wasser wieder unverändert ausfällen zu lassen.

Zersetzung der α -Magnesiumverbindung im Gasmeßrohr.

Die Vermutung, daß beim Zersetzen der α -Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans Triphenylmethyl unter Wasserstoffabspaltung entsteht, bot die Veranlassung, folgenden Versuch anzustellen. Eine frisch bereitete Benzollösung der α -Verbindung wurde in einer Wasserstoffatmosphäre filtriert, in ein mit Wasserstoff gefülltes Gasmeßrohr eingefüllt und die Röhre in einen mit verdünnter Salzsäure beschickten Glaszylinder eingetaucht. Nachdem vermittelt des am oberen Ende der Gasmeßröhre befindlichen Hahnes ein Teil der Benzollösung herausgesaugt und durch verdünnte Salzsäure ersetzt worden war, wurden die beiden Flüssigkeiten durchgeschüttelt. Die Magnesiumverbindung wurde dadurch zersetzt, aber es bildete sich keine Spur von Wasserstoff, obschon die Lösung reichlich Triphenylmethyl enthielt.

Der Reaktionsverlauf bei Entstehung der α -Magnesiumverbindung unter gleichzeitiger Bildung von Triphenylmethyl.

Bei diesen Versuchen wurden jeweilen 5 g Triphenylchlormethan in absolut trockenem Äther gelöst und während einer bestimmten Zeit mit 1 g Magnesiumpulver und 0.2 g Jod unter Luftabschluß erhitzt. Da sich hierbei ein Teil der gebildeten Magnesiumverbindung abscheidet, so wurde durch Zusatz von Benzol unter Erwärmen das ausgeschiedene Pulver wieder in Lösung gebracht und die gelbe Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre sogleich filtriert. Die Flüssigkeit gelangte dabei sofort in einen Scheidetrichter, wurde durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure (5 ccm Schwefelsäure auf 30 ccm Wasser) zersetzt und von der wäßrigen Schicht abgetrennt. Die verdünnte Schwefelsäure gelangte dann in einer kleinen Porzellanschale zur Verdampfung. Nach dem vollständigen Abrauchen der Säure brachte man das Magnesium als Magnesiumsulfat zur Wägung. Aus der Menge

des letzteren läßt sich die Menge der vorhandenen Magnesiumverbindung bestimmen.

Die Benzol-Äther-Lösung ließ man in einer Porzellanschale kurze Zeit an der Luft stehen, wobei sich alles Triphenylmethyl in Peroxyd verwandelt. Die nach einiger Zeit auftretende rotbraune Farbe, herführend von freiem Jod, zeigte das Ende der Oxydation an, und die Lösung wurde eingedampft. Nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol hinterblieb dann reines Peroxyd in Form eines feinkrystallinischen Pulvers. Da das Peroxyd in Alkohol fast ganz unlöslich ist, so entspricht die im Rückstand verbleibende Menge derjenigen des Triphenylmethyls, wenn wir von dem Umstand absehen, daß, wie Gomberg gezeigt hat, die Umwandlung von Triphenylmethyl in Peroxyd nicht vollständig quantitativ verläuft.

Zwei erste Versuchsreihen zeigten, daß die Ausbeute an Triphenylmethyl mit Erhöhung der Konzentration der Triphenylchlormethanolösung wächst, und daß sie auch umsomehr ansteigt, je lebhafter der Äther zum Sieden erhitzt wurde. Die Menge der anwesenden Magnesiumverbindung erscheint für die Triphenylmethylausbeute nicht von großem Einfluß.

Je 5 g Triphenylchlormethan, 1 g Magnesiumpulver und 0.2 g Jod wurden bei allen diesen Versuchen verwendet.

In je 100 ccm absolut trockenem Äther gelöst:

bei lebhaftem Sieden:

während 15 Minuten 1.45 g Peroxyd, 0.80 g $MgSO_4$

bei gelindem Sieden:

während 15 Minuten 0.80 g » 0.53 g »

» 60 » 0.75 » » 1.90 » »

» 3 Stunden 0.63 » » 1.85 » »

» 11 » 0.34 » » 1.80 » »

In je 50 ccm absolutem Äther gelöst:

bei gelindem Sieden:

während 15 Minuten 1.37 g Peroxyd, 0.25 g $MgSO_4$

» 30 » 1.14 » » 0.87 » »

» 60 » 1.12 » » 1.68 » »

Bei diesen Versuchen fällt der Umstand auf, daß in vielen Fällen weniger Magnesiumsulfat erhalten wird als der Triphenylmethylmenge entspricht, sofern letztere durch Zersetzen der Magnesiumverbindung mit Säure entstanden sein sollte.

Diese Erscheinung erläutert eingehender eine weitere Versuchsreihe, für welche außer den beobachteten Mengen an Triphenylmethyl und Magnesiumsulfat in einer besonderen Kolumne die Menge von Magnesiumsulfat aufgeführt wird, welche theoretisch erforderlich wäre, wenn alles Triphenylmethyl aus der Magnesiumverbindung entstanden

wäre entsprechend der Gleichung: $(C_6H_5)_3C.MgCl + HCl = MgCl_2 + (C_6H_5)_3C + H$. Die Randkolumne der Tabelle verzeichnet den jeweiligen Überschuß der wirklich vorhandenen Menge an Magnesiumsulfat gegenüber der für das Triphenylmethyl berechneten Menge. Bei allen Versuchen wurden 50 ccm absoluter Äther, 5 g Triphenylchlormethan, 1 g Magnesiumpulver und 0.2 g Jod verwendet; die Lösungen wurden in lebhaftem Sieden erhalten.

Dauer des Erhitzens Min.	Peroxyd g	MgSO ₄ gef. g	MgSO ₄ ber. g	Überschuß an MgSO ₄ gef. g
2	0.19	0.11	0.09	+ 0.02
5	0.64	0.20	0.29	- 0.09
10	1.10	0.21	0.51	- 0.30
15	0.80	0.25	0.37	- 0.17
20	1.20	0.37	0.56	- 0.19
30	1.52	0.47	0.71	- 0.24
40	1.70	0.66	0.79	- 0.13
50	1.58	0.85	0.73	+ 0.12
60	1.10	1.65	0.51	+ 1.14
100	1.12	1.61	0.52	+ 1.09

Aus diesem ganzen Verlauf der Umsetzung ließ sich entnehmen, daß zu Anfang eine Reaktion stattfindet, die entweder die Bildung der Magnesiumverbindung stark zurückdrängt, oder, was wahrscheinlicher war, daß die Magnesiumverbindung in dieser Phase mit dem Triphenylchlormethan reagiert unter Austritt des Magnesiums und Bildung von Triphenylmethyl. Daher erreicht die Ausbeute an Triphenylmethyl ihr Maximum im Moment, wo die Menge des unverändert gebliebenen Triphenylchlormethans stark abnimmt und die Menge der Magnesiumverbindung zugleich stark ansteigt.

Bei Verwendung größerer Mengen Magnesium, beispielsweise 5 g statt 1 g, spielt sich diese Umwandlung in viel kürzerer Zeit ab; das Maximum der Triphenylmethylausbeute wird schon nach 10 Minuten erreicht, und schon nach 15 Minuten ist alles Triphenylchlormethan in die Magnesiumverbindung verwandelt.

Triphenylmethyl als Einwirkungsprodukt von Triphenylchlormethan auf dessen Magnesiumverbindungen.

α-Magnesiumverbindung.

5 g Triphenylchlormethan, 1 g Magnesiumpulver, 0.2 g Jod werden mit 100 ccm absolut trockenem Äther zum gelinden Sieden erhitzt. — Geringe Konzentration und gelindes Sieden wurden als Versuchsbedingungen gewählt, weil sie die Nebenreaktion, die zur Entstehung von Triphenylmethyl führt, stark unterdrücken. — Nach einstündigem

Erhitzen wird der Äther zum größten Teil verdampft, und man bringt durch Zusatz von 50 ccm trockenem Benzol die ausgeschiedene Magnesiumverbindung wieder in Lösung. Läßt man nun eine ätherische Lösung von 5 g Triphenylchlormethan zufließen, so findet leichtes Aufsieden statt, und die Flüssigkeit wird von einem starken Niederschlag von Magnesiumchlorid erfüllt. Nach dem Zersetzen mit Säure wird die gelbe Benzollösung der Oxydation an der Luft ausgesetzt, worauf sich 4.592 g Peroxyd abscheiden. Bei einem anderen Versuch, wobei statt einer ätherischen Lösung festes Triphenylchlormethan zugesetzt wurde, erhielt man 3.475 g Peroxyd. Zwei weitere Versuche ergaben 2.381 und 2.651 g Peroxyd.

Um mit aller wünschenswerten Deutlichkeit zu zeigen, daß das Triphenylmethyl ausschließlich in obgenannter Weise entsteht, habe ich unter denselben Bedingungen einen blinden Versuch unternommen.

5 g Triphenylchlormethan lieferten mit 1 g Magnesium, 0.2 g Jod und 100 ccm Äther bei gelindem einstündigem Sieden und nachherigem Zersetzen und Oxydieren 0.218 g Peroxyd. Andererseits wurde eine ätherische Lösung von 5 g Triphenylchlormethan mit einem Gemenge von Benzol, 1 g Magnesium und 0.2 g Jod während 2 Minuten erwärmt. Man erhielt 0.040 g Peroxyd.

Der blinde Versuch, wobei zwei Lösungen von je 5 g Triphenylchlormethan genau so behandelt wurden wie oben, nur mit dem Unterschied, daß die Lösungen nicht vereinigt wurden, ergab somit insgesamt bloß 0.258 g Peroxyd.

β-Magnesiumverbindung.

Bei der Umlagerung der α -Verbindung in die β -Verbindung durch dreistündiges Erhitzen einer Benzollösung wird das der α -Verbindung beigemengte Triphenylmethyl vollständig zerstört, und man erhält deshalb beim Zersetzen einer Lösung der β -Verbindung ausschließlich Triphenylmethan.

5 g Triphenylchlormethan werden mit 100 ccm Äther, 1 g Magnesium und 0.2 g Jod durch gelindes einstündiges Sieden in die Magnesiumverbindung verwandelt. Hierauf wird der Äther abgedampft und die ausgeschiedene Kruste in Benzol gelöst. Nach dreistündigem Sieden der Benzollösung läßt man eine Lösung von 5 g Triphenylchlormethan in absolut trockenem Äther zufließen. Es erfolgt ein starker Niederschlag von Magnesiumchlorid, und die gelbrot gefärbte Lösung gibt nach dem Zersetzen und Oxydieren an der Luft 5.206 g Peroxyd.

Um ganz sicher zu sein, daß die Umwandlung in β -Verbindung vollständig war, und um andererseits auch die Beständigkeit der β -Verbindung zu prüfen, habe ich ihre Benzollösung während 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Dieselbe lieferte mit Triphenylchlormethan 1.878 g

Peroxyd. Eine andere Lösung wurde sogar während 46 Stunden zum Sieden erhitzt und ergab noch 2.639 g Peroxyd.

Ganz enorm ist der Einfluß der geringsten Spuren von Feuchtigkeit. Der mittels Natrium sorgfältig getrocknete Äther muß jeweils einen Tag vor der Verwendung mit ganz frischen Oberflächen von Natrium in Berührung kommen. Das Eindringen von nicht getrockneter Luft in die Flasche, wie dies bei Entnahme von Flüssigkeit stattfindet, genügt schon, den Äther zur Verwendung bei obigen Reaktionen untauglich zu machen.

Beim Erhitzen der ätherischen Lösung der Magnesiumverbindung muß sich nach einer Stunde ein voluminöser Niederschlag ausscheiden; findet diese Abscheidung nicht statt, so ist man sicher, daß der Äther geringe Mengen von Feuchtigkeit angezogen hatte. In diesem Fall läßt sich die ätherische Lösung, ohne daß irgendwelche Abscheidung in fester Form stattfindet, zu einer dicken sirupösen Flüssigkeit eindampfen. Dieser Sirup, der wahrscheinlich die Ätherverbindung der Magnesiumverbindung darstellt, liefert nach dem Lösen in Benzol bei der Reaktion mit Triphenylchlormethan nur wenig Triphenylmethyl. Es wurden 0.931 g Peroxyd erhalten statt 4.59 g bei Verwendung ganz trocknen Äthers. Eine während sechs Stunden zum Sieden erhitzte Benzollösung dieser sirupösen Magnesiumverbindung ergab nur 0.558 g Peroxyd. Das Auftreten des voluminösen Niederschlags nach einstündigem Erhitzen des Triphenylchlormethans mit Magnesium, Jod und Äther bildet ein sicheres Kennzeichen dafür, daß der Äther genügend trocken war. Mit solchen Lösungen gelingt die Darstellung des Triphenylmethyls auch immer. Diese Niederschlagsbildung in der ätherischen Lösung rührt wahrscheinlich von der Zersetzung der Ätherverbindung des Magnesiumkomplexes her, indem sich die α -Verbindung unlöslich abscheidet; bei Anwesenheit der geringsten Spuren von Feuchtigkeit scheint diese Zersetzung dagegen zu unterbleiben.

Beziehungen zwischen den isomeren Benzoylderivaten der Magnesiumverbindung und dem Triphenylmethyl.

Die beiden isomeren Magnesiumverbindungen liefern mit Benzaldehyd isomere Benzoylderivate: p -Benzoyltriphenylmethan und β -Benzpinakolin. Beide Magnesiumverbindungen liefern mit Triphenylchlormethan Triphenylmethyl, das heißt Lösungen, die sich an der Luft zum gleichen Peroxyd oxydieren.

Die folgenden Versuche sollen zeigen, daß es bestimmt in beiden Fällen dieselbe β -Magnesiumverbindung ist, welche mit Benzaldehyd β -Benzpinakolin beziehungsweise Tetraphenyläthylen und andererseits mit Triphenylchlormethan Triphenylmethyl liefert.

5 g Triphenylchlormethan wurden in die Magnesiumverbindung verwandelt und diese durch 3-stündiges Erhitzen in Benzollösung umgelagert. Beim Zusatz von 5 g Benzaldehyd geriet die Flüssigkeit in starkes Sieden und färbte sich tief rot. Nach kurzem Erwärmen wurden nun 5 g Triphenylchlormethan in ätherischer Lösung hinzugefügt, wodurch sich die Flüssigkeit tief dunkelgrün färbte.

Beim Zersetzen mit verdünnter Säure wurde sofort das Auftreten der braunroten Farbe von Jod beobachtet, was beweist, daß keine nennenswerten Mengen an Triphenylmethyl sich gebildet haben konnten. Die Benzollösung wurde nach dem Eindampfen mit Petroläther mehrmals ausgezogen. Der Rückstand war größtenteils in Alkohol löslich, es blieben nur 0.05 g Peroxyd unlöslich. Die Alkoholauszüge lieferten ungefähr 1 g farblose Kryställchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren mit Tetraphenyl-äthylen identifiziert werden konnten. Die ursprünglichen Petrolätherauszüge scheiden nach längerem Stehen Krusten ab, die aus reinem Tetraphenyläthylen bestehen.

Es wurde früher schon beobachtet, daß bei der Reaktion von Benzaldehyd mit der β -Magnesiumverbindung sich zuweilen neben dem β -Benzpinakolin noch geringe Mengen von Tetraphenyläthylen bilden. Beide Substanzen sind aus dem primär entstandenen Benzpinakolinalkohol hervorgegangen, erstere durch Oxydation, letztere durch Wasserabspaltung. Im vorliegenden Fall hat somit ausschließlich Wasserabspaltung stattgefunden, was an der hier ausschließlich interessierenden Tatsache, daß das Tetraphenyläthylen aus der β -Magnesiumverbindung hervorgegangen sein muß, nichts ändert.

Die Umkehrung des vorstehend beschriebenen Versuchs, wobei zuerst Triphenylchlormethan und dann erst Benzaldehyd zur Einwirkung kam, ergab beim Zersetzen mit Säure eine orangegelb gefärbte Lösung, die erst, nachdem alles vorhandene Triphenylmethyl oxydiert war, die braunrote Farbe des freien Jods annahm. Aus dem Reaktionsgemisch wurden 3.2 g Peroxyd isoliert, außerdem Triphenylmethan, aber von einer Benzaldehydverbindung ließ sich keine Spur entdecken.

Dieses positive Resultat der beiden Versuche würde beweisen, daß sich die normale Struktur der β -Magnesiumverbindung $(C_6H_5)_3C.MgCl$ auch auf das Triphenylmethyl übertragen hat.

Dieselbe Versuchsanordnung führte dagegen bei der α -Magnesiumverbindung zu keinem positiven Resultat.

Die α -Verbindung reagiert mit Benzaldehyd lebhaft unter Rotfärbung, und die darauf folgende Einwirkung von Triphenylchlormethan scheint nur in einem Farbenumschlag von rot in grün zu bestehen. Es ist aber nicht gelungen, aus der Reaktionsmasse das p -Benzoyltriphenylmethan zu isolieren; denn außer 0.15 g Peroxyd wurden nur geringe Mengen eines zwischen 143° und 160° schmelzenden Gemisches beobachtet.

Da die Isolierung des *p*-Benzoyltriphenylmethans sowieso stets große Schwierigkeiten bereitet, so ist es denkbar, daß der nachträgliche Zusatz von Triphenylchlormethan dies ganz unmöglich macht.

Die Umkehrung dieses Versuches, wobei zuerst Triphenylchlormethan und dann Benzaldehyd zur Einwirkung auf die α -Verbindung gelangte, lieferte im Gegensatz zum analogen Versuch bei der β -Verbindung nur 0.450 g Peroxyd. Es muß vorläufig noch dahingestellt bleiben, ob das aus der α -Verbindung erhaltene Triphenylmethyl durch den Benzaldehyd verändert wird, oder ob die starke Verminderung der Ausbeute an Peroxyd auf andere Ursachen zurückzuführen ist.

316. G. Rohde und A. Antonaz: Beiträge zur Kenntnis der Chinaalkaloide.

[Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 22. April 1907.)

Gelegentlich der Darstellung des Isonitrosomethylchinotoxins durch Einwirkung molekularer Mengen von Natriumäthylat und Amylnitrit auf eine absolut-alkoholische Lösung von Methylchinotoxin hatten Rohde und Schwab¹⁾ die Bildung eines Nebenproduktes beobachtet, das in glänzenden gelblichen Nadelchen auskrystallisiert, wenn man die Reaktionsflüssigkeit einige Zeit stehen läßt.

Das in einer Menge von nahezu 10 % vom Gewicht des angewandten Methylchinotoxins zur Ausscheidung kommende Produkt erwies sich als eine Natriumverbindung, die im Gegensatz zur Natriumverbindung des Isonitrosomethylchinotoxins durch Kohlensäure nicht zersetzt wurde. Nachdem nun gegenwärtig sicher nachgewiesen ist, daß die den Piperidin- und Chinolinkern in den Chinaalkaloiden verbindende Kohlenstoffkette dreigliedrig ist²⁾, hielten wir es trotz der seinerzeit von Brunner³⁾ vergeblich versuchten Einführung zweier Isonitrosogruppen in Cinchotoxin für möglich, daß in dem erhaltenen Produkt die Natriumverbindung einer Diisonitrosoverbindung vorlag⁴⁾. Wir haben es daher unternommen, diese Frage zu entscheiden.

¹⁾ Rohde und Schwab, diese Berichte **38**, 317 [1905].

²⁾ Koenigs, Journ. f. prakt. Chem. [2] **61**, 11, und Ann. d. Chem. **347**, 180 ff.; ferner Skraup, Monatsh. f. Chem. **21**, 875 ff.

³⁾ Vergl. W. v. Miller und Rohde, diese Berichte **33**, 3217 [1900].

⁴⁾ Daß eine solche Diisonitrosoverbindung hinreichend sauer sein kann, um die Zersetzung ihres Natriumsalzes durch Kohlensäure auszuschließen, lehrt das Diisonitrosotropinon von Willstätter. Vergl. diese Berichte **30**, 732 [1897].