

2) wird das entstehende Zinnchlorid durch den Schwefelwasserstoff, wenn auch nur in Spuren, wieder zu Zinnchlorür reduziert. Wie leicht ersichtlich, haben diese beiden Umstände die Tendenz, das jodometrisch ermittelte Resultat herabzudrücken.

Endlich wurde noch versucht, die Reduktion des Arsentrisulfids durch Arsen-, Antimon- und Phosphortrichlorid, sowie durch Eisen- und Chromchlorür zu bewerkstelligen, d. h. durch Metallchloride, welche, analog dem Zinnchlorür, noch weitere Chloratome anzulagern vermögen, wodurch, den beiden oben angegebenen Reaktionsgleichungen gemäß, die indirekte Abspaltung eines Schwefelatoms in Form von Schwefelwasserstoff zu erwarten steht. Die Versuche fielen jedoch völlig negativ aus, indem das Arsentrisulfid, mit den angegebenen Reagenzien im Kohlensäurestrome am Rückflußkühler unter Zusatz von rauchender Salzsäure einige Stunden gekocht, entweder unverändert blieb, oder im Falle des Arsentrichlorids reichlich gelöst wurde, um beim Verdünnen der Lösung mit Wasser unverändert abgeschieden zu werden.

Zum Schlusse sei bemerkt, daß, wenn Schwefelkohlenstoff mit salzsaurer Zinnchlorürlösung im zugeschmolzenen Rohre 12 Stunden lang auf 100° erhitzt wird, beim Öffnen des erkalteten Rohres zwar ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt, die Hauptmenge des Schwefelkohlenstoffs jedoch unverändert geblieben ist. Es scheint sich somit in diesem Falle nur die Reaktion: $\text{CS}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{S}$ teilweise abzuspielen.

593. A. E. Tschitschibabin: Zur Frage nach der Strukturformel des »Triphenylmethyls«.

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

Das Erscheinen der Abhandlung von A. von Baeyer¹⁾ über die Struktur von Triphenylmethylhaloidverbindungen zwingt mich, über Versuche zu berichten, welche von mir in demselben Gebiet behufs Aufklärung der Struktur des »Triphenylmethyls« ausgeführt wurden.

Die Resultate dieser Versuche wurden von mir in der Sitzung der chemischen Sektion der »British Association for the advancement of sciences« am 5. August mitgeteilt, als ich die erwähnte Abhandlung von Baeyer noch nicht kannte. Ein Teil fällt fast völlig mit Baeyers

¹⁾ Diese Berichte 40, 3083 [1907].

Versuchen zusammen, und ich erwähne sie deshalb nur kurz. Der andere Theil behält aber noch seine selbständige Bedeutung.

Ich habe schon vielfach meine Ueberzeugung ausgedrückt, daß die Frage nach der Struktur des Kohlenwasserstoffs »Triphenylmethyl« auf das engste mit der Frage nach der Struktur dieses Radikals in seinen Haloidverbindungen zusammenhängt. Würde die chinoider Struktur für das Triphenylchlormethan bewiesen sein, so wäre auch für den Kohlenwasserstoff »Triphenylmethyl« die chinoider Struktur sehr wahrscheinlich.

Für die gewöhnlichen ungefärbten Haloidverbindungen nehmen jetzt alle Forscher die aromatischen Formeln an; doch ist es bekannt, daß diese Verbindungen in gewissen Fällen stark gefärbte Lösungen geben. Um diese Färbungen zu erklären, setzte Kehrman die Existenz der tautomeren chinoiden Verbindungen, z. B.

$(C_6H_5)_2C:\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \begin{matrix} H \\ \diagup \\ Cl \end{matrix}$, voraus. Es ist auch bekannt, daß das in festem Zustande ungefärbte »Triphenylmethyl« gelbe Lösungen gibt. Dieser Umstand veranlaßte mich seinerzeit, auf die Möglichkeit der analogen Erklärung auch in diesem Falle, d. h. auf die Möglichkeit der Existenz von tautomeren »Triphenylmethylen«, hinzuweisen¹⁾. In seiner letzten Abhandlung »Ueber das Triphenylmethyl«²⁾ hat sich Gomberg unbedingt der letzten Hypothese angeschlossen, und zu ihrer Bestätigung berichtete er dabei über eine Reihe von Tatsachen, welche die leichte Beweglichkeit von Halogenatomen in *p*-halogensubstituierten Derivaten des Triphenylchlormethans bezeugen.

Zur Prüfung der chinoiden Struktur der Triphenylchlormethan-Halogenderivate benutzte ich dieselbe Idee wie Baeyer. Die chinoiden Strukturformeln der *p*-Halogenderivate des Triphenylchlormethans fordern nämlich, daß z. B. in einer Substanz $(C_6H_5)_2C:\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \begin{matrix} Cl \\ \diagup \\ Br \end{matrix}$ die beiden Halogenatome völlig analoge Stellungen einnehmen. Indessen sind schon in der Arbeit von Gomberg einige Tatsachen enthalten, welche mit chinoiden Formeln schwer vereinbar sind. Und zwar wurde beim Ersatz der Halogenatome durch den Sulfatrest das Chlor in den meisten Fällen völlig ausgetauscht, während das Brom nur weit langsamer reagierte. Das bezieht sich besonders auf die Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd, d. h. auf solche, deren intensive Färbung bedeutende Umwandlung in chinoider Form vorauszusetzen Anlaß gibt. Wenn auch Gomberg diese Erscheinung durch den negativen kata-

¹⁾ Diese Berichte 40, 367 [1907]; Journ. für prakt. Chem. [2] 74, 480 [1906].

²⁾ Diese Berichte 40, 1847 [1907].

lytischen Einfluß des Schwefeldioxyds erklärt, so bleibt es doch immer unbegreiflich, weshalb derselbe Einfluß sich nicht auch bei dem in gleicher Stellung befindlichen Chloratom zeigt.

Von mir wurden Versuche über die Zersetzung mit Wasser an den stark gefärbten Doppelverbindungen des Mono-*p*-brom- und Tri-*p*-brom-triphenylchlormethans mit Zinnchlorid ausgeführt. Die Resultate dieser Versuche waren dieselben, wie bei Baeyers Untersuchungen über die Zersetzung der Eisenchloridverbindungen. Ich konnte in keinem Falle auch nur Spuren des Broms nachweisen, während das Chlor völlig umgesetzt war.

Doch schien es mir mehr überzeugend, die Versuche nicht mit den Doppelverbindungen, für welche Isomerie z. B.,



vorausgesetzt werden kann, sondern mit den Haloidverbindungen selbst auszuführen. Auf die Möglichkeit solcher Versuche wies mich folgender Gedankengang. Wenn die beiden Halogenatome, wie z. B. in der Formel $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{C}: \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Br} \end{array}$, sich wirklich in völlig analoger Stellung befinden, so sollten bei der rückwärtigen Isomerisation der Substanz zur aromatischen Form nicht nur die Chlor- sondern auch Bromatome zum Methankohlenstoffatom wandern, was zur Bildung zweier Isomerer $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2\text{C} \cdot \text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ und $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2\text{C} \cdot \text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ führen müßte.

Die Versuche wurden, wie folgt, ausgeführt. Gefärbte Lösungen der obengenannten Substanzen in flüssigem Schwefeldioxyd wurden längere Zeit (20—40 Stunden) in zugeschmolzenen Röhren bei 50° erwärmt. Dann wurden die Röhren geöffnet und das Schwefeldioxyd abgedampft. Wenn nun das Schwefeldioxyd völlig trocken war, dann kristallisierte dabei die unveränderte Substanz aus, deren Schmelzpunkt ihre Reinheit nachwies. Bei den Röhren mit nicht sorgfältigst getrocknetem Schwefeldioxyd waren Spuren einer Zersetzung bemerkbar. Doch auch diese Proben gaben, wenn man sie in Benzol löste und die benzolische Lösung durch Schütteln mit verdünnter Alkalilösung zersetzte, alkalische Lösungen, welche nur Chlor enthielten. In keinem einzigen Falle gelang es, die Anwesenheit von Brom nachzuweisen.

Eine Lösung des Mono-*p*-brom-triphenylchlormethans in Toluol-Schwefeldioxyd, welche zwei Monate im zugeschmolzenen Rohr bei Zimmertemperatur stand, nahm eine starke Färbung an — wie es scheint infolge der Oxydation eines Teils des Schwefeldioxyds und der Bildung des Sulfats. Doch auch in diesem Falle gelang es nach der obenbeschriebenen Behandlung nicht, bewegliches Brom nachzu-

weisen. Dies bezieht sich auch auf die Lösung des Tri-*p*-brom-triphenylchloromethans, welche aber unter diesen Bedingungen ihre schwache Färbung behielt.

Die Resultate dieser Versuche, wie derjenigen von Baeyer, sprechen also gegen die chinoide Struktur der Halogenderivate des Triphenylchloromethans in ihren gefärbten Lösungen. Die Möglichkeit der chinoiden Struktur bleibt nur unter der Voraussetzung bestehen, daß in diesem Falle die beiden Halogenatome, die sich an demselben Kohlenstoffatom befinden, nicht in dem Sinne gleichbedeutend sind, daß ein Halogenatom in der gefärbten Verbindung schon ionisiert ist. Dies würde zur Existenz der Ionisationsisomeren führen, die den für die Kobaltiak- und andere Metallammoniakverbindungen bekannten ähnlich sind, z. B. $[(C_6H_5)_2C:\langle \text{Benzolring} \rangle Cl]Br$ und $[(C_6H_5)_2C:\langle \text{Benzolring} \rangle Br]Cl$. Die Existenz solcher Isomeren unter den Kohlenstoffverbindungen ist aber äußerst unwahrscheinlich. Ein gewisser Fingerzeig für die Möglichkeit einer solchen Isomerie befindet sich nur in den interessanten Versuchen von Straus¹⁾ über das Dibenzalacetochlorid²⁾.

Jedenfalls hat die Erklärung der Färbung von Triphenylmethanderivaten durch die Ionisation, welche von Isomerisation begleitet ist, an und für sich keinen Vorzug vor der Erklärung, die die Ionisation allein voraussetzt. Die Veränderung der Struktur müßte noch dadurch bewiesen werden, daß die verschiedenen Isomeren in einheitlichem Zustande ausgeschieden werden, oder daß wenigstens die Existenz der beiden Isomeren in der Untersuchung ihrer Reaktionen eine Stütze findet.

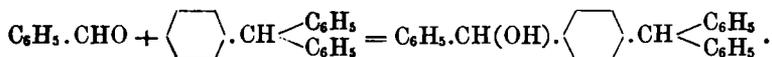
Abgesehen von den Versuchen von Gomberg, erscheinen zwei Triphenylmethylmagnesiumchloride von Schmidlin als der einzige Fall, in welchem die Existenz der beiden isomeren Substanzen als experimentell nachgewiesen angegeben ist. Mir scheint aber, daß zu dieser Annahme noch keine hinreichenden Gründe vorhanden sind.

Denn nachdem der Verfasser selbst die Unrichtigkeit seiner anfänglichen Behauptung, daß das α -Triphenylmethylmagnesiumchlorid beim Zersetzen mit Säuren das »Triphenylmethyl« bildet, anerkannt hat, bleibt nur eine Tatsache, welche auf die Möglichkeit der Existenz des α -Isomeren hinweist. Das ist die Bildung des *p*-Benzoyltriphenylmethans bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf die Magnesiumverbindung. Doch kann die Bildung dieser Substanz auch durch eine

¹⁾ Diese Berichte 40, 2689 [1907].

²⁾ Vergl. aber Baeyer, l. c.

Kondensationsreaktion zwischen dem Benzaldehyd und z. B. dem Triphenylmethan bei Gegenwart von Magnesiumchlorid erklärt werden.



Die folgenden Versuche, welche von mir zur Prüfung der Ergebnisse von Schmidlin ausgeführt wurden, sprechen völlig zugunsten der letzten Voraussetzung.

Als ich die Kondensation des Triphenylmethylmagnesiumchlorids mit Benzoylchlorid und Benzoesäureester ausführte — mit der Absicht, das Benzpinakolin zu erhalten —, konnte ich durchaus nicht irgend einen Unterschied in den Reaktionen der α - und β -Verbindungen nachweisen. Wie jetzt Schmidlin selbst bemerkt hat, bilden sich bei der Reaktion zwischen Magnesium und Triphenylchloromethan in Ätherlösung nicht unbedeutende Mengen von »Triphenylmethyl«. Um dies möglichst zu vermeiden, ist es besser, einen Überschuß von Magnesium in die Reaktion zu bringen. Außerdem brauchte ich für die Beschleunigung der Reaktion entweder das aktivierte Magnesium oder setzte ziemlich bedeutende Mengen Jod zu. In diesen Fällen ging die Reaktion sehr energisch, und es bildete sich bald ein reichlicher Niederschlag, der nach Schmidlin die Verbindung von α -Triphenylmethylmagnesiumchlorid mit Äther vorstellt. Durch die Einwirkung des Benzoesäureesters auf das Reaktionsprodukt erhielt ich bis 80 % der Theorie an rohem Benzpinakolin.

Ebenso unrichtig zeigte sich auch die Behauptung von Schmidlin, daß das in Ätherlösung erhaltene (α)-Triphenylmethylmagnesiumchlorid mit Kohlendioxyd keine Triphenylessigsäure gibt. Als ich das Kohlendioxyd längere Zeit durchleitete, konnte ich bis 90 % der theoretischen Ausbeute an Triphenyl-essigsäure erhalten.

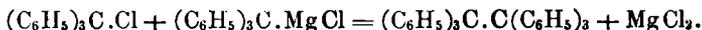
Durch Zerlegen des Reaktionsprodukts mit Wasser erhielt ich auch gute Ausbeuten an Triphenylmethan.

In den Fällen, wo die Reaktion gemäß der Vorschrift von Schmidlin unter gelindem Kochen des Äthers durchgeführt wurde, enthielten die Lösungen immer große Mengen des »Triphenylmethyls«, dessen Anwesenheit durch die Bildung von Triphenylmethylperoxyd nach dem Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser nachgewiesen werden konnte. Einer kleinen Ausbeute an Triphenylessigsäure nach Einwirkung von Kohlendioxyd entsprach immer die Bildung einer großen Menge von »Triphenylmethyl«.

Dagegen führte die Wechselwirkung zwischen Triphenylmethan und Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid zur Bildung des *p*-Benzoyl-triphenylmethans.

Die angeführten Ergebnisse machen die Voraussetzung, daß das *p*-Benzoyltriphenylmethan in Schmidlin's Versuchen infolge der Kondensation entstanden war, sehr wahrscheinlich. Wenn auch die Versuche, die zur Klärung der Frage, welche Substanz an der Kondensationsreaktion teilnimmt, angefangen waren, noch nicht völlig zu Ende gebracht sind, so halte ich es doch für das wahrscheinlichste, daß die Bildung des *p*-Benzoyltriphenylmethans auf das »Triphenylmethyl« bezogen werden soll. Wenigstens reagiert das letztere unzweifelhaft mit Benzaldehyd in Gegenwart von Magnesiumchlorid. Außerdem gelang es zuweilen nur aus den Lösungen, die an »Triphenylmethyl« reich sind, das *p*-Benzoyltriphenylmethan zu erhalten. Die Versuche der Kondensation des Benzaldehyds mit Triphenylmethan gaben bis jetzt keine positiven Resultate.

Wenn wir mit Schmidlin für die einzige, unzweifelhaft existierende (β)-Verbindung aromatische Struktur annehmen, so wird die Bildung des »Triphenylmethyls« bei Einwirkung des Triphenylchloromethans auf die Magnesiumverbindung völlig analog den zahlreichen Synthesen der polyphenylierten Äthane, welche von Gomborg ausgeführt sind, und alsdann sollte diese Reaktion zur Bildung des Hexaphenyläthans führen:



Dem oben Dargelegten zufolge bleiben jetzt keine Tatsachen, die zugunsten der chinoiden Struktur von Triphenylmethylhaloidverbindungen — im ungefärbten oder im gefärbten Zustande — sprechen. Dieser Umstand macht seinerseits auch die chinoide Struktur des »Triphenylmethyls« unwahrscheinlich ¹⁾.

Petrowskoje-Rasumowskoje, Landwirtschaftl. Institut.

¹⁾ In bezug auf die chinoiden Formeln des »Triphenylmethyls« ist die Meinung des kompetenten Forschers der Chinole, Auwers, sehr interessant, welcher glaubt, daß die Formel von Jacobson für das Triphenylmethyl unwahrscheinlich ist, weil die Substanz solcher Struktur von selbst sich sofort in ihre aromatische Form (Benzhydryl-tetraphenylmethan) umlagern müßte. (Diese Berichte 40, 2154 [1907].)