

73. Julius Schmidlin: Zur Frage nach der Strukturformel des Triphenylmethyls.

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

(Eingegangen am 14. Januar 1908.)

Eine Nachprüfung experimenteller Ergebnisse setzt das Einhalten der Versuchsbedingungen voraus, zumal dann, wenn es sich um eine umlagerungsfähige, unbeständige Substanz wie die α -Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans handelt.

Die zur Bildung dieser Substanz notwendigen Versuchsbedingungen¹⁾ sind u. a.: Verwendung von mäßigem Jodzusat (0.1—0.2 g) und eines mäßigen Magnesiumüberschusses (2 g auf 10 g Chlorid).

Unter diesen Bedingungen vollzieht sich die Reaktion beim Erwärmen auf dem Wasserbad mit mäßiger Geschwindigkeit, doch ist hierbei das durch eine Nebenreaktion bedingte Auftreten größerer Mengen von Triphenylmethyl nicht zu vermeiden, so daß man sehr oft zur Hälfte Triphenylmethyl und zur Hälfte α -Magnesiumverbindung erhält.

Diese Bildung von Triphenylmethyl ist auch die Ursache, daß unter den genannten Bedingungen beim Einleiten von Kohlensäure schlechte Ausbeuten an Triphenylelessigsäure erhalten werden, besonders dann, wenn die ätherische Lösung in ganz gelindem Sieden gehalten wird, weil sich dann alle anwesende Magnesiumverbindung in Triphenylmethyl verwandelt. Es entspricht also durchaus den Tatsachen, daß unter diesen Bedingungen die Ausbeute an Triphenylelessigsäure gleich null sein kann²⁾. Der Rückgang der Triphenylelessigsäureausbeute ist somit durch die Bildung von Triphenylmethyl bedingt, und die α -Magnesiumverbindung erscheint demnach ebenfalls befähigt, mit Kohlensäure Triphenylelessigsäure zu bilden.

Wenn ich auch in diesem Punkt Tschitschibabins³⁾ Ansicht beipflichte, so kann ich den Versuchen Tschitschibabins, die beweisen sollen, daß sich die α -Magnesiumverbindung (aus Triphenylchlormethan) zu 90% in Triphenylelessigsäure überführen lasse, nicht beistimmen, weil sich unter den veränderten Versuchsbedingungen keine α -Magnesiumverbindung mehr nachweisen läßt.

Ich habe schon in meiner ersten Mitteilung⁴⁾ auf die stark beschleunigende Wirkung großer Jodmengen aufmerksam gemacht, und es war mir die Tatsache bekannt, daß unter diesen Bedingungen (1 g Jod, 4 g Magnesium auf 10 g Chlorid) die Magnesiumverbindung so

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4190 [1906].

²⁾ Diese Berichte **39**, 4191 [1906].

³⁾ Diese Berichte **40**, 3969 [1907].

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 629 [1906].

rasch entsteht, daß die Bildung von Triphenylmethyl fast ganz unterbleibt. Ebenso war mir aber bekannt, daß die Reaktion unter diesen Bedingungen so heftig verläuft, daß eine teilweise Umlagerung der α -Verbindung stattfinden mußte.

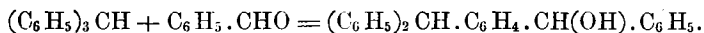
Gerade diese zu vermeidenden Versuchsbedingungen hat nun Tschitschibabin für seine Nachprüfung gewählt; mit viel Jod und viel Magnesium wurde die vermeintliche α -Magnesiumverbindung in »sehr energischer« Reaktion dargestellt, und den hinreichenden Beweis, daß sich in der Magnesiumverbindung die α -Verbindung nicht nachweisen läßt, gibt Tschitschibabin selbst mit den Worten¹⁾: »Außerdem gelang es zuweilen, nur aus Lösungen, die an Triphenylmethyl reich sind, das *p*-Benzoyltriphenylmethan zu erhalten.« Im vorliegenden Fall also, bei einer Ausbeute von 90% an Triphenylessigsäure, war die Lösung sicher nicht als reich an Triphenylmethyl zu bezeichnen, und in diesem Fall mußte auch die typische Reaktion auf α -Magnesiumverbindung, nämlich die Bildung von *p*-Benzoyltriphenylmethan, ebenfalls versagen.

Daß bei der erwähnten »sehr energischen« Reaktion eine Umlagerung wenigstens teilweise stattfindet, konnte ich beweisen, indem ich nach Zusatz von Benzaldehyd beim Aufarbeiten des Reaktionsprodukts mit Petroläther halb feste, nicht krystallisierbare Körper erhielt, also ein Gemenge von Substanzen, aus dem sich kein *p*-Benzoyltriphenylmethan, wohl aber beim Behandeln mit kaltem Alkohol eine geringe Menge von dem schwer löslichen β -Benzpinakolin isolieren ließ, also derjenigen Substanz, die für die umgelagerte β -Magnesiumverbindung charakteristisch ist.

Die vollkommen zutreffende Beobachtung Tschitschibabins, die sich in den Worten ausdrückt: »es gelang zuweilen nur aus Lösungen, die an Triphenylmethyl reich sind, das *p*-Benzoyltriphenylmethan zu erhalten«, hat nun zu der irrtümlichen Ansicht verleitet, daß das Triphenylmethyl selber sich an der Reaktion beteilige, während in Wirklichkeit die Triphenylmethylbildung nur einen Gradmesser für die zulässige Reaktionsgeschwindigkeit darstellt, die eine Umlagerung vermeidet. Ist kein Triphenylmethyl vorhanden (bei Verwendung absolut trocknen Äthers), so wurde die zulässige Geschwindigkeit infolge zu großen Jodzusatzes überschritten, und die heftige Reaktion bewirkte eine teilweise Umlagerung. Die Anwesenheit des Triphenylmethyls ist also nicht zu vermeiden, hat aber mit der Reaktion mit Benzaldehyd nichts zu tun.

¹⁾ Diese Berichte 40, 3970 [1907].

Tschitschibabin formuliert zwar zunächst¹⁾ eine nicht realisierbare »Kondensation« zwischen Triphenylmethan und Benzaldehyd, die sich unter dem Einfluß des Magnesiumchlorids vollziehen soll:



Aber ganz abgesehen davon, daß mit absolutem Äther aus Magnesium und Triphenylchlormethan keine Spur von Triphenylmethan entstehen kann, würde auch der von Tschitschibabin herangezogene, allerdings nicht mit experimentellen Belegen versehene Kondensationsversuch von Triphenylmethan, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid absolut nichts beweisen, da bekanntermaßen die Benzoylgruppe bei der Friedel- und Craftsschen Reaktion niemals Methanwasserstoff vertreten könnte, sondern die Benzolreste (in der Regel die Parastellung) der einzige Ort sind, wo die Benzoylgruppe eingreifen kann.

Eine derartige Kondensation des Triphenylmethans fällt somit hier ganz außer Betracht, und die Kondensation »müßte auf das Triphenylmethyl bezogen werden«, wie Tschitschibabin sich ausdrückt. Schon die Formulierung einer solchen Kondensation stößt auf Schwierigkeiten; außerdem enthält mein schon veröffentlichtes experimentelles Material genügende Belege²⁾, die zum Aufgeben dieses Gedankens zwingen.

Es soll nun noch durch drei einfache Versuche sichergestellt werden, daß nur die α -Magnesiumverbindung und nicht das Triphenylmethyl, wie Tschitschibabin annimmt, das *p*-Benzoyltriphenylmethan liefert.

Erster Versuch: Man leitet die Reaktion so, daß ausschließlich Triphenylmethyl entsteht, so daß die im Wasserstoffstrom filtrierte Lösung nur Triphenylmethyl und überschüssiges Triphenylchlormethan, aber keine Magnesiumverbindung enthält. Diese Lösung reagiert nicht mit Benzaldehyd und liefert kein *p*-Benzoyltriphenylmethan.

15 g reines Triphenylchlormethan, 3 g Magnesiumpulver und 0.2 g Jod wurden in 100 cm absolutem Äther gelöst und während 40 Minuten auf dem Wasserbad ganz gelinde erwärmt, so daß der Äther kaum siedet. Dann filtrierte man mittels des in voranstehender Mitteilung beschriebenen Apparates im Wasserstoffstrom und erhitze das Filtrat noch 1–1½ Stunden zum heftigen Sieden, wobei allfällig noch unverändert gebliebene Magnesiumverbindung sich mit überschüssigem Triphenylchlormethan zu Triphenylmethyl umsetzt. Nach dem Versetzen der Lösung mit wasserfreiem Magnesiumchlorid erfolgte auf Zusatz von Benzaldehyd kein Aufsieden, und die gelb bleibende Flüssigkeit lieferte nach längerem Erhitzen beim Aufarbeiten bloß unverändertes Triphenylmethyl in Form von Peroxyd, außerdem Triphenylchlormethan und Triphenylcarbinol, aber kein *p*-Benzoyltriphenylmethan.

¹⁾ Diese Berichte 40, 3969 [1907]. ²⁾ Diese Berichte 40, 2328 [1907].

Zweiter Versuch: Festes Triphenylmethyl, in Benzol gelöst, zeigt mit Benzaldehyd ebenfalls keine Reaktionsfähigkeit.

Festes Triphenylmethyl wurde, wie in vorangehender Mitteilung beschrieben, dargestellt; ca. 4 g davon wurden, indem man jede Berührung mit Luft ausschloß, in Benzol gelöst, und nach dem Versetzen mit 2 g wasserfreiem Magnesiumchlorid und 8 g Benzaldehyd wurde noch längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Auch hier zeigte sich keine Einwirkung, indem das lose Additionsprodukt, das der Benzaldehyd mit Triphenylmethyl bildet, durch den Luftsauerstoff in Peroxyd (3.9 g) verwandelt wird.

Dritter Versuch: Leitet man die Reaktion so, daß neben der α -Magnesiumverbindung größere Mengen von Triphenylmethyl entstehen, so ist alles Triphenylmethyl in Lösung, die Magnesiumverbindung fast ausschließlich im entstandenen Niederschlag enthalten, so daß man beide Komponenten durch einfache Filtration trennen kann. Die filtrierte Lösung von Triphenylmethyl reagierte nicht mit Benzaldehyd; der abfiltrierte Rückstand, der aus der α -Magnesiumverbindung besteht, reagierte dagegen lebhaft und lieferte *p*-Benzoyltriphenylmethan.

10 g Triphenylchlormethan, 2.5 g Magnesiumpulver und 0.2 g Jod wurden in 100 ccm absolutem Äther gelöst und unter mäßig starkem Sieden während $1\frac{1}{4}$ Stunden erhitzt. Nach dem Filtrieren im Wasserstoffstrom wurde das Filtrat mit Benzaldehyd versetzt; es trat weder Erwärmung noch Rotfärbung ein, und die Lösung lieferte nach dem Erwärmen und Zersetzen 1.85 g Peroxyd, aber kein *p*-Benzoyltriphenylmethan. Das ätherische Filtrat enthielt, wie sich aus der Bestimmung des Magnesiums ergab, nur 0.054 g Magnesium.

Der beim Filtrieren im Wasserstoffstrom verbleibende Rückstand, der, wie eine Veraschungsprobe zeigte, aus Magnesiumverbindung bestand, wurde in Benzol gelöst und ebenfalls mit Benzaldehyd versetzt. Es erfolgte lebhaftes Aufsieden, die Flüssigkeit färbte sich tiefrot. Aus dem Reaktionsprodukt ließ sich leicht das *p*-Benzoyltriphenylmethan erhalten.

Wäre auch Benzaldehyd das einzige Reagens, welches die Unterscheidung der beiden Isomeren gestattete, so wäre diese experimentell sicher erwiesene Tatsache, daß die Magnesiumverbindung vor dem Erhitzen *p*-Benzoyltriphenylmethan und nach dem Erhitzen das β -Benzpinakolin¹⁾ ergibt, bei der Reaktion mit Benzaldehyd völlig hinreichend, die Existenz zweier isomerer Magnesiumverbindungen, die ich als α - und β -Verbindung bezeichnet habe, zu beweisen.

Die Heranziehung weiterer Reagenzien für die Unterscheidung der beiden Isomeren hatte ich seinerzeit²⁾ in Aussicht gestellt. Es stand nicht zu erwarten, daß sich andere Substanzen unbedingt ebenso wie Benzaldehyd verhalten müßten, denn die labile α -Verbindung kann

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4195 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 2318 [1907].

durch manche Reagenzien eine Umlagerung erfahren, so daß beide Magnesiumverbindungen oft nur im Sinne der beständigen β -Form reagieren. So ist dies der Fall bei Benzoylchlorid und Benzoesäureester, die Tschitschibabin¹⁾ als Beispiele anführt. Aus der nachfolgenden Mitteilung läßt sich entnehmen, daß auch Benzylchlorid sich ebenso verhält, während Zimtaldehyd dagegen wieder zwei verschiedene isomere Derivate gibt.

Es hat durchaus nichts Befremdendes, daß gerade der Benzaldehyd und demselben nahestehende Substanzen allein zur Erkennung dieser Isomeren dienen können, denn Benzaldehyd setzt sich mit Magnesiumverbindungen besonders leicht und in besonders glatter Weise um, so daß gerade bei Verwendung von Benzaldehyd manche abnorme Erscheinungen wie diese Umlagerung ausbleiben.

Die Existenz der beiden Isomeren darf als bewiesen gelten, und damit ergibt sich auch die Existenzberechtigung der Kehrmannschen chinoiden Formel. Hieraus leitet sich auch eine gewisse Wahrscheinlichkeit für die Jacobsonsche chinoide Formel des Triphenylmethyls ab.

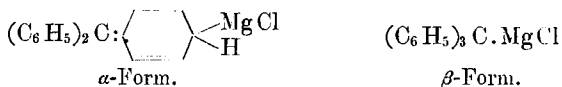
Die chinoide und nichtchinoide Auffassung des Triphenylmethyls sind gleichberechtigt. Einen sicheren Beweis gibt es zurzeit weder für die eine noch für die andere, und bevor zahlreiche neue, experimentelle Anhaltspunkte gewonnen sind, erscheint eine eingehendere Diskussion als aussichtslos.

74. Julius Schmidlin und Herbert H. Hodgson: Isomere organische Magnesiumverbindungen.

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

(Eingegangen am 14. Januar 1908.)

Einen direkten Beweis dafür, daß das Triphenylchlormethan wenigstens als Derivat in einer chinoiden Form existiert, liefern die beiden isomeren Magnesiumverbindungen²⁾. Die eine derselben, die zuerst sich bildende α -Form, ist unbeständig und lagert sich beim Erhitzen in die stabile β -Form um:



¹⁾ Diese Berichte **40**, 3969 [1907].

²⁾ Diese Berichte **39**, 4186 [1906]; **40**, 2317 [1907].