

durch manche Reagenzien eine Umlagerung erfahren, so daß beide Magnesiumverbindungen oft nur im Sinne der beständigen  $\beta$ -Form reagieren. So ist dies der Fall bei Benzoylchlorid und Benzoesäureester, die Tschitschibabin<sup>1)</sup> 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.

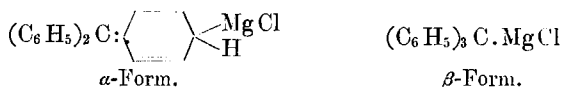
Die chinoide und nichtchinoide Auffassung des Triphenylmethyls sind gleichberechtigt. Einen sicheren Beweis gibt es zurzeit weder für die eine noch für die andere, und bevor zahlreiche neue, experimentelle Anhaltspunkte gewonnen sind, erscheint eine eingehendere Diskussion als aussichtslos.

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

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

(Eingegangen am 14. Januar 1908.)

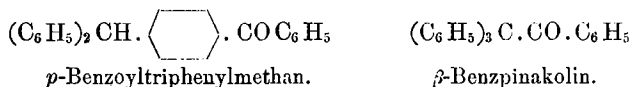
Einen direkten Beweis dafür, daß das Triphenylchlormethan wenigstens als Derivat in einer chinoiden Form existiert, liefern die beiden isomeren Magnesiumverbindungen<sup>2)</sup>. Die eine derselben, die zuerst sich bildende  $\alpha$ -Form, ist unbeständig und lagert sich beim Erhitzen in die stabile  $\beta$ -Form um:



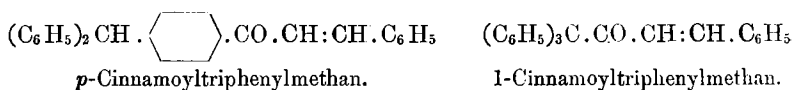
<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 3969 [1907].

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

Die beiden Isomeren unterscheiden sich deutlich durch ihr Verhalten gegen Benzaldehyd, indem Derivate entstehen, deren eines die Benzoylgruppe in Parastellung trägt, während das andere den Benzoylrest am Methankohlenstoff gebunden enthält:



Im Zimtaldehyd konnte nun ein weiteres Reagens aufgefunden werden, welches die Unterscheidung dieser isomeren Magnesiumverbindungen erlaubt, und es stellen sich den beiden isomeren Benzoylverbindungen zwei entsprechende, isomere Cinnamoylderivate an die Seite<sup>1)</sup>:



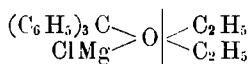
Die beiden aus der  $\alpha$ -Magnesiumverbindung erhaltenen Derivate, *p*-Benzoyl- und *p*-Cinnamoyl-triphenylmethan, zeigen beide die Eigenschaft, konzentrierte Schwefelsäure gelb zu färben, während die aus der  $\beta$ -Magnesiumverbindung erhaltenen Isomeren beide farblos bleiben.

Die isomeren Magnesiumverbindungen verhalten sich gegen Aceton, Acetaldehyd und Acetylchlorid vollkommen passiv, bemerkenswert ist nur, daß bei Verwendung der  $\beta$ -Magnesiumverbindung ganz geringe Mengen von Triphenylmethyl auftreten. Da bei dem mehrstündigen Erhitzen, welches die Umlagerung der  $\alpha$ -Verbindung in die  $\beta$ -Form der Magnesiumverbindung bezweckt, zugleich das nebenbei entstandene Triphenylmethyl vollständig zerstört wird, so müssen die hier beobachteten geringen Mengen von Triphenylmethyl neu entstanden sein. Es scheinen somit diese Reagenzien, Aceton, Acetaldehyd, Acetylchlorid, so zu wirken, daß sie die MgCl-Gruppe abreißen, ohne sich mit dem verbleibenden Triphenylmethylrest zu verbinden.

Auch *m*-Nitrobenzaldehyd wirkt nicht auf die  $\beta$ -Verbindung ein, während er auf die  $\alpha$ -Magnesiumverbindung eine Oxydationswirkung zu zeigen scheint. Man erhält statt des Triphenylmethans beträchtliche Mengen von Triphenylcarbinol. Es können aber bei dieser Bildung von Triphenylcarbinol noch andere unbekannte Einflüsse mitspielen, wobei an die merkwürdige Erscheinung erinnert sein möge, die der eine von uns bei der Zersetzung der Magnesiumver-

<sup>1)</sup> Die anormale Erscheinung, daß statt der sekundären Alkohole stets die entsprechenden Ketone erhalten werden, scheint von einer Luftoxydation herzuführen, die noch näher untersucht werden soll.

bindung beobachtete, wenn Äther zur Verwendung gelangte, der eine Spur Feuchtigkeit enthielt. Statt Triphenylmethan und Triphenylmethyl erhält man alsdann hauptsächlich Triphenylcarbinol, und Grignard<sup>1)</sup> sprach die Vermutung aus, daß hierbei ein Zerfall der komplexen Äther-Magnesiumverbindung in dem durch die punktierte Linie angedeuteten Sinne erfolge:



Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf die  $\beta$ -Magnesiumverbindung entsteht in größeren Mengen unsymmetrisches Tetraphenyläthan, während die  $\alpha$ -Verbindung mit Benzylchlorid nur schwach zu reagieren scheint und ebenfalls geringe Mengen von unsymmetrischem Tetraphenyläthan statt des erwarteten *p*-Benzoyltriphenylmethans liefert. Die Darstellung des letztgenannten Kohlenwasserstoffs wäre deswegen von Interesse gewesen, weil Harriot und St. Pierre<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf die Kaliumverbindung des Triphenylmethans zwei Kohlenwasserstoffe erhielten. Der eine davon wurde analysiert, er entsprach der Formel  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}$ . Gomborg<sup>3)</sup> bewies dann, daß dieser Kohlenwasserstoff vom Schmp.  $140^\circ$  dem unsymmetrischen Tetraphenyläthan entspricht. Für den zweiten Kohlenwasserstoff vom Schmp.  $120^\circ$ , der bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf die Kaliumverbindung des Triphenylmethans entsteht, nahmen Harriot und St. Pierre an, obschon der Körper nicht analysiert wurde, daß er dem Tetraphenyläthan isomer sei und dem *p*-Benzyltriphenylmethan,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , entspreche. Aus der  $\beta$ -Magnesiumverbindung erhält man durch Einwirkung von Benzoesäuremethylester  $\beta$ -Benzpinakolin, und dasselbe Produkt erhält man auch aus der  $\alpha$ -Magnesiumverbindung. Um einer Umlagerung der  $\alpha$ -Verbindung bei der heftigen Reaktion vorzubeugen, wurde die filtrierte Lösung der  $\alpha$ -Magnesiumverbindung allmählich zu einer verdünnten, gekühlten Lösung von Benzoesäureester in Äther hinzugefügt. Unter diesen Bedingungen ergab sich eine starke Verminderung der Ausbeute an  $\beta$ -Benzpinakolin, aber *p*-Benzoyltriphenylmethan ließ sich nicht nachweisen. Es bleibt in diesen Fällen nur übrig, anzunehmen, daß während dieser Reaktion eine Umlagerung der  $\alpha$ -Form in die stabile  $\beta$ -Form stattfindet.

In der Erwartung, auch bei der Magnesiumverbindung des Triäthylchloromethans ähnliche Verhältnisse wie bei der Triphenylmethanverbindung aufzufinden, wurde die Einwirkung von Magnesium auf

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [4] 1, 256 [1907].

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 1, 773 [1889]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 39, 2958 [1906].

*p*-Tritolyl-chlormethan eingehend untersucht. Ob der Umstand, daß es nicht gelingt, das Tritolylchlormethan absolut frei von Aluminium zu bekommen, mit dem stark abweichenden Verhalten zusammenhängt, mag vorläufig dahingestellt bleiben. Unter bestimmten Bedingungen erhält man die Magnesiumverbindung als hellgelben Niederschlag. Es ist aber unmöglich, diesen Niederschlag in Tritolyl-essigsäure überzuführen; diese Säure verlangt zu ihrer Darstellung wieder andere Bedingungen. Die Magnesiumverbindung ist in den erhaltenen ätherischen Lösungen stets nur in geringen Mengen anwesend, und es ist sehr wahrscheinlich, daß sie sich mit überschüssigem Tritolylchlormethan zu Tritolylmethyl umsetzt. Zersetzt man das Reaktionsgemisch, so erhält man kein Tritolylmethan, aber auch kein unverändertes Tritolylchlormethan, sondern einen nicht krystallisierbaren Sirup, der zu einer glasartigen Masse erstarrt.

Gomberg<sup>1)</sup> hat schon auf die geringe Stabilität des Tritolylmethyls hingewiesen; dasselbe verwandelt sich in eine nicht krystallisierbare, glasartige Masse, in welcher Gomberg ein dem Benzhydryl-tetraphenylmethan analoges Polymerisationsprodukt des Tritolylmethyls vermutet.

#### Einwirkung von Zimtaldehyd auf die $\alpha$ -Magnesiumverbindung.

25 g Triphenylchlormethan, 5 g Magnesiumpulver und 0.3 g Jod wurden während einer Stunde mit 200 ccm absolut trockenem Äther zum mäßigen Sieden erhitzt. Nach einstündigem Erhitzen wird der Äther zum größten Teil verdampft, und man bringt durch Zusatz von 70 ccm trockenem Benzol die ausgeschiedene Magnesiumverbindung, unter gelindem Erwärmen, wieder in Lösung.

*p*-Cinnamoyl-triphenylmethan,  $(C_6H_5)_3CH.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_5$ .

Beim Zusatz von 17 g reinem Zimtaldehyd zur Lösung der  $\alpha$ -Magnesiumverbindung erfolgt lebhaftes Aufsieden, und es bildet sich ein gelber Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde dann noch während einer Stunde im Sieden erhalten und dann mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die gewaschene und getrocknete Benzollösung läßt nach längerem Stehen an der Luft Triphenylmethylperoxyd ausfallen. Die filtrierte Benzollösung lieferte nach dem Verdunsten einen gelbbraunen Sirup, der mit Petroläther überschichtet und mehrere Tage hindurch im Eisschrank aufbewahrt wurde. Es bildete sich eine krystallinische Abscheidung, die mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 1628 [1904].

wurde. Man erhielt 1.3 g Krystalle vom Schmp. 146—148° (korr. 149—151°).

Die Mutterlauge lieferte beim Behandeln mit viel Petroläther nach langem Stehen noch mehr von diesen Krystallen.

Wie man bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf die Magnesiumverbindung nicht den Alkohol, sondern das zugehörige Keton<sup>1)</sup> erhält, so läßt sich auch hier nicht der Alkohol  $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.CH(OH).CH:CH.C_6H_5$  isolieren, sondern es entsteht durch Oxydation an der Luft das betreffende Keton, *p*-Cinnamoyl-triphenylmethan. Der für den Alkohol zu niedrig gefundene Wasserstoffgehalt gestattet, diesen Schluß zu ziehen.

0.1202 g Sbst.: 0.3946 g CO<sub>2</sub>, 0.0668 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 89.83, H 5.88.

Gef. » 89.53, » 6.17.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, schwerer löslich in Alkohol und sehr schwer löslich in Petroläther und Ligroin. Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und gleicht in diesem Verhalten dem *p*-Benzoyltriphenylmethan.

#### Einwirkung von Zimtaldehyd auf die $\beta$ -Magnesiumverbindung.

15 g Triphenylchlormethan werden mit 3 g Magnesiumpulver, 0.2 g Jod und 150 ccm absolut trockenem Äther während einer Stunde zum gelinden Sieden erwärmt. Nach dem Verjagen des Äthers durch einen langsam durchgeleiteten Wasserstoffstrom wurde die abgeschiedene Magnesiumverbindung durch Zusatz von 70 ccm Benzol wieder in Lösung gebracht. Die Benzollösung wurde nun zum Zwecke der Umlagerung während drei Stunden zum Sieden erhitzt.

1-Cinnamoyl-triphenylmethan,  $(C_6H_5)_3C.CO.CH:CH.C_6H_5$ .

Zur heißen Lösung der  $\beta$ -Magnesiumverbindung wurden 10 g reiner Zimtaldehyd hinzugefügt. Es erfolgte heftiges Aufsieden, und nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde das Reaktionsgemisch mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Benzollösung schied nach dem Einengen reichliche Mengen von Triphenylmethan ab. Die zu einem Sirup eingedunstete Mutterlauge wurde wiederholt mit Petroläther ausgezogen. Aus dieser Petrolätherlösung schieden sich nach längerem Stehen große, halbkugelige Krystallaggregate aus vom Schmp. 148°. Der nach dem Extrahieren mit Petroläther krystallinisch erstarrte Rückstand wurde

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 4194 [1906]; 40, 2323 [1907].

aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte ebenfalls den Schmp. 148°. Die Gesamtausbeute betrug ungefähr 5 g. Zur weiteren Reinigung wurden die schwach gelb gefärbten Krystalle wiederholt aus Benzol umkrystallisiert und durch Zusatz von etwas Tierkohle entfärbt. Die reine Substanz schmilzt bei 156—157° (korr. 159—160°). Auch diese Substanz entspricht nicht dem Alkohol, sondern dem zugehörigen Keton.

0.1420 g Sbst.: 0.4700 g CO<sub>2</sub>, 0.0756 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 89.83, H 5.88.

Gef. » 90.26, » 5.91.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, schwerer löslich in Alkohol und sehr schwer löslich in Petroläther.

Zum sichern Nachweis der Verschiedenheit beider isomeren Cinnamoylverbindungen wurde eine Schmelzpunktmischprobe vorgenommen.

1-Cinnamoyltriphenylmethan, Schmp. 156—157°,

*p*-Cinnamoyltriphenylmethan, Schmp. 146—148°,

Mischprobe, Schmp. 113—120°.

Da sich die Gegenwart einer doppelten Bindung mittels Brom oder Jod nicht für beide Isomeren mit Sicherheit nachweisen ließ, so stützt sich die Annahme für deren Konstitution auf die analoge Reaktion mit Benzaldehyd. Eine Addition der Magnesiumverbindung an die Doppelbindung erscheint hier unwahrscheinlich.

Das 1-Cinnamoyltriphenylmethan unterscheidet sich dadurch von seinem Isomeren, daß es konzentrierte Schwefelsäure kaum färbt und darin fast unlöslich ist wie das  $\beta$ -Benzpinakolin<sup>1)</sup>.

Benzylchlorid scheint auf die  $\alpha$ -Magnesiumverbindung ohne Einwirkung zu sein, und man beobachtet beim Zusatz von Benzylchlorid kein Aufsieden. Erst nach einiger Zeit tritt eine schwache Reaktion ein. Aus dem Reaktionsgemisch ließen sich geringe Mengen von unsymmetrischem Tetraphenyläthan isolieren.

#### Einwirkung von Benzylchlorid auf die $\beta$ -Magnesiumverbindung.

*unsymm.* Tetraphenyl-äthan, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Unter Benutzung von 20 g Triphenylchlormethan, 4 g Magnesium und 0.1 g Jod wurde eine Benzollösung der  $\beta$ -Magnesiumverbindung hergestellt. Beim Hinzufügen von 15 g Benzylchlorid trat sofort stürmisches Aufsieden ein. Nach einstündigem Erhitzen wurde die Lösung mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die getrocknete Benzollösung schied 0.05 g Triphenylmethylperoxyd ab, und nach dem Ein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 4195 [1906].

engen erhielt man größere Mengen von Triphenylmethan. Die Mutterlauge ergab nach dem Eindunsten einen Sirup, der beim Behandeln mit Petroläther einen pulverigen Niederschlag lieferte, der nach dem Auswaschen mit sehr wenig Äther aus kochendem Alkohol umkrystallisiert wurde. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 138—140° (korr. 140—142°).

0.1230 g Sbst.: 0.4198 g CO<sub>2</sub>, 0.0714 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 93.41, H 6.59.

Gef. » 93.08, » 6.45.

Die Substanz ist identisch mit dem schon von Hanriot und St. Pierre<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Benzylchlorid auf die Kaliumverbindung des Triphenylmethans erhaltenen Kohlenwasserstoff, für welchen Gomberg<sup>2)</sup> durch Synthese aus Phenylmagnesiumbromid und Triphenylchlormethan die Konstitution eines unsymm. Tetraphenyläthans bereits festgestellt hat.

#### Magnesiumverbindung des *p*-Tritolyl-chlor-methans.

Das Tritolylchlormethan wurde nach der Vorschrift von Gomberg<sup>3)</sup> aus Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloraluminium, unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel, bereitet. Da das Aluminiumchlorid ziemlich träge einwirkt, so ist es vorteilhaft, das Flüssigkeitsgemisch zuerst auf den Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs zu erhitzen und dann erst mit dem Eintragen von Aluminiumchlorid zu beginnen. Obgleich die Toluollösung des erhaltenen Tritolylchlormethans gründlich mit konzentrierter Salzsäure geschüttelt wurde, enthielten die Krystalle noch geringe Mengen von Aluminiumverbindungen. Die wiederholt umkrystallisierte Substanz schmolz bei 180—181° (korr. 184—185°) unter Aufschäumen und Abspaltung von Salzsäure.

5 g Tritolylchlormethan wurden in einem Reagensglas auf 180° erhitzt und die Temperatur nach einer Stunde auf 250° gesteigert, bis die Salzsäureentwicklung aufhörte. Der gelb gefärbte Rückstand war nicht zum Krystallisieren zu bringen und wurde durch Auskochen mit Äther und dann mit Aceton gereinigt. Nach dem Lösen in Benzol wurden durch Zusatz von wenig Ligroin amorphe Flocken abgeschieden, und durch weitem Zusatz von Ligroin zur filtrierten Lösung erhielt man dann ein fast farbloses, lockeres Pulver, das auch unter dem Mikroskop keine Krystallstruktur erkennen ließ. Das halogenfreie Pulver schmilzt zwischen 225° und 235° und enthält etwas Asche, die aus dem Tritolylchlormethan stammt. Die Substanz ist nicht

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] **1**, 773 [1889]. <sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 2958 [1906].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **37**, 1627 [1904].

flüchtig; beim Erhitzen tritt vollständige Zersetzung unter Verkohlung ein.

Wie schon Hemilian<sup>1)</sup> gezeigt hat, entsteht beim Erhitzen von Triphenylchlormethan auf über 200° unter Salzsäureentwicklung Diphenylenphenylmethan (Phenylfluoren), und es ist daher möglich, daß beim Tritolychlormethan diese Zersetzung analog verläuft und zu einem Ditolylentolylmethan (Tolyldimethylfluoren) führt. Die Analysenzahlen würden einer solchen Deutung nicht widersprechen.

0.1000 g Sbst.: 0.3280 g CO<sub>2</sub>, 0.0604 g H<sub>2</sub>O, 0.0032 g Asche.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 92.96, H 7.04.

Gef. » 92.41, » 6.93.

Das Tritolychlormethan ist mit Äther und Magnesium schwerer in Reaktion zu bringen, wie das Triphenylchlormethan. Bei Verwendung von viel Jod oder Brom als Katalysator erfüllt sich die ätherische Lösung mit einem gelben Niederschlag, der in Äther suspendiert, vom überschüssigen, am Boden sitzenden Magnesiumpulver vorsichtig abgegossen, filtriert, auf Ton getrocknet und analysiert wurde. Der Magnesiumgehalt entspricht einer Magnesiumverbindung des Tritolychlormethans; die gelbe Farbe des unschmelzbaren Pulvers verschwindet rasch an der Luft, sie rührt wahrscheinlich von anhaftendem Tritolymethyl her, das sich an der Luft oxydiert. Die Magnesiumverbindung lieferte nach dem Zersetzen mit Säure sehr geringe Mengen bei 120° schmelzender, nicht weiter untersuchter Krystalle. Wesentlich ist, daß diese Form der Magnesiumverbindung mit Kohlendioxyd keine Tritolylessigsäure liefert. Nur im Entstehungszustande und unter Verwendung geringer Jodmengen erhält man, wenn Kohlendioxyd gleich zu Beginn der Reaktion eingeleitet wird, Tritolylessigsäure. Erhitzt man die Lösung jedoch nur eine Viertelstunde vorher im Wasserstoffstrom, so vermag Kohlendioxyd nicht mehr einzuwirken, und es bildet sich keine Spur von Säure.

Eine Umlagerung, wie sie bei der Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans stattfindet, konnte beim Tritolylderivat nicht beobachtet werden. Benzaldehyd scheint unter allen Bedingungen stets dasselbe Produkt, einen nur in amorpher Form erhältlichen Kohlenwasserstoff von der Formel C<sub>29</sub>H<sub>26</sub> zu liefern. Derselbe wurde durch Ausfällen der ätherischen Lösung mit Alkohol gereinigt; er schmolz bei 195—200°.

0.1120 g Sbst.: 0.3788 g CO<sub>2</sub>, 0.0712 g H<sub>2</sub>O, 0.0006 g Asche.

C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>. Ber. C 92.73, H 7.10.

Gef. » 92.22, » 7.06.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **7**, 1203 [1874].