

scheint. Stellt man nämlich alle Fälle besonders hoher Temperaturkoeffizienten zusammen, so sieht man, daß es im allgemeinen monomolekulare Reaktionen sind, die diese Erscheinung zeigen. Ich beabsichtige auf diese Regelmäßigkeit und ihre Beziehungen zu anderen Erscheinungen im Zusammenhang mit der vollständigen Mitteilung meiner Untersuchungen über Ammonium- und Sulfoniumsalze näher einzugehen.

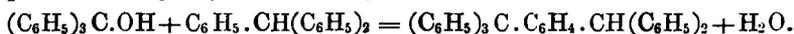
Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, Juni 1908.

#### 410. A. E. Tschitschibabin:

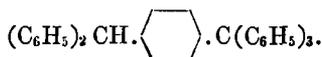
##### Über das *p*-Benzhydryl-tetraphenylmethan<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 22. Juni 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Vor einigen Jahren<sup>2)</sup> wurde von mir bewiesen, daß der Kohlenwasserstoff, welcher von Ullmann und Borsum, wie von Gomberg durch die Reduktion des Triphenylcarbinols und später von Gomberg durch die Isomerisation des bekannten Gombergschen Kohlenwasserstoffs (»Triphenylmethyl«) erhalten wurde, nicht das Hexaphenyläthan ist, wie es die genannten Forscher glaubten, sondern die Struktur des Benzhydryl-tetraphenylmethans hat. Ich habe schon damals auf die Möglichkeit der Bildung dieses Kohlenwasserstoffs durch die Kondensation des Triphenylcarbinols mit seinem Reduktionsprodukte, Triphenylmethan, hingewiesen:



In der Konstitution des Kohlenwasserstoffs ist die gegenseitige Stellung der Triphenylmethyl- und Benzhydrylgruppen in dem Benzolkern noch unaufgeklärt geblieben. Nach der Analogie mit bekannten Fällen der Kondensation im Benzolkern wurde von mir für den Kohlenwasserstoff die Struktur des *p*-Benzhydryl-tetraphenylmethans vorausgesetzt.



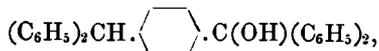
Jetzt habe ich diesen Kohlenwasserstoff durch eine Reaktionsreihe dargestellt, welche unzweifelhaft die ihm von mir zugeschriebene Struktur beweist. Auf diese Weise ist die Struktur des Kohlenwasserstoffs von Ullmann und Borsum endgültig bestimmt.

<sup>1)</sup> Vorgetragen im Dezember 1907 in der Sitzung der I. Mendelejewschen Versammlung in Petersburg.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **37**, 4709 [1904]. — Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **37**, 109 [1905].

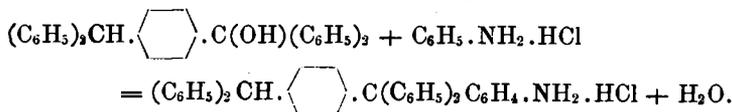
Zur Darstellung des *p*-Benzhydryl-tetraphenylmethans bin ich auf folgendem Wege gelangt.

Wie ich schon kurz mitgeteilt habe<sup>1)</sup>, bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Triphenylmethan bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, das schon von einigen Forschern auf andere Weise dargestellte *p*-Benzoyl-triphenylmethan<sup>2)</sup>. Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf dieses Keton führt glatt zur Darstellung des tertiären Carbinols von der Struktur



des *p*-Benzhydryl-triphenylcarbinols.

Durch Kondensation dieses Carbinols oder des entsprechenden Chlorids mit Anilinchlorhydrat in essigsaurer Lösung wird nach der Analogie mit der Kondensation des Triphenylcarbinols<sup>3)</sup> das Hydrochlorid des Amino-*p*-Benzhydryl-tetraphenylmethans erhalten.



Durch Diazotieren des Amins und durch Reduktion des Sulfats dieser Diazoverbindung gelang es mir, den Kohlenwasserstoff selbst, das *p*-Benzhydryl-tetraphenylmethan, zu erhalten. Die Vergleichung der Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs mit denen des Kohlenwasserstoffs von Ullmann und Borsum beweist unzweifelhaft die Identität der beiden Kohlenwasserstoffe<sup>4)</sup>.

### Experimenteller Teil.

#### Darstellung des *p*-Benzoyltriphenylmethans.

Die Reaktion zwischen Benzoylchlorid und Triphenylmethan bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wurde in Schwefelkohlenstofflösung ausgeführt. Die Ausbeuten an Keton hängen sehr von den Re-

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

<sup>2)</sup> C. Boureot, Bull. [3] **15**, 950 [1896]. — Schmidlin, diese Berichte **40**, 2322 [1907].

<sup>3)</sup> Ullmann, diese Berichte **36**, 4011 [1903].

<sup>4)</sup> Schon früher wurde von mir ein Versuch gemacht, den Kohlenwasserstoff aus Aminotetraphenylmethan durch Kondensation der Magnesiumverbindung von Jodtetraphenylmethan mit Benzophenon darzustellen. Dieser Versuch schlug fehl, da das Jodid mit Magnesium nicht reagiert. Den Versuch habe ich nicht veröffentlicht, indessen ist eine Notiz von Gomberg erschienen, welcher ebenso erfolglos versuchte, die analoge Kondensation vermittels des Bromtetraphenylmethans auszuführen.

aktionsbedingungen ab. Bei lange dauerndem Erwärmen und bei großer Menge von Aluminiumchlorid geht die Reaktion vollständiger bis zum Ende, doch ist das rohe Keton wegen der Beimischung der harzartigen Produkte schwierig zu reinigen. Ich beschreibe die Bedingungen, unter welchen günstige Resultate betreffs der Reinigung der Substanz und verhältnismäßig gute Ausbeuten erhalten werden.

94.5 g Triphenylmethan und 56 g Benzoylchlorid wurden mit 250 cm Schwefelkohlenstoff in einem Kolben aufgelöst, der mit einem durch ein Chlorcalciumrohr gesperrten Rückflußkühler versehen war, und in einigen Portionen 35.5 g Aluminiumchlorid zugesetzt. Die Mischung blieb 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei sie von Zeit zu Zeit durchgeschüttelt wurde. Dann wurde der Kolben auf dem Wasserbade eine halbe Stunde bei 50° erwärmt. Hierauf wurde Wasser tropfenweise durch den Tropftrichter zugelassen, wobei die Zersetzung der Aluminiumverbindung stattfand und der Schwefelkohlenstoff zum Aufkochen kam. Zur Mischung wurde verdünnte Salzsäure bis zum Auflösen der basischen Aluminiumsalze zugesetzt. Dann wurde alles unter Absaugen filtriert, wobei auf dem Trichter 55 g (nach dem Trocknen) des rohen Ketons übrig blieben. Die Schwefelkohlenstofflösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und der Rest nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs in einer kleinen Menge heißen Benzols aufgelöst. Nach dem Erkalten der benzolischen Lösung schieden sich Krystalle aus, welche sich als unverändertes Triphenylmethan erwiesen (nach dem Trocknen 31½ g). Die benzolische Mutterlösung wurde abgedampft und mit heißem Eisessig versetzt. Bei dem Erkalten schied sich das rohe Keton aus. Die Portion des Ketons, welche in Schwefelkohlenstoff ungelöst blieb, und auch die Portion aus der Benzollösung wurde aus heißem Eisessig umkrystallisiert, wobei schon nach der ersten Krystallisation das Keton in ziemlich reinem Zustande erhalten wurde. So wurden 35.5 g aus der ersten Portion und 9.5 g aus der benzolischen Lösung, also im ganzen 33 % der theoretischen Menge erhalten.

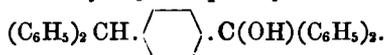
Das auf diese Weise dargestellte *p*-Benzoyl-triphenylmethan besitzt im allgemeinen die Eigenschaften, welche ihm von anderen Forschern zugeschrieben wurden; es stellt nämlich farblose Krystalle dar, welche bei 164° schmelzen. An der Luft erhält es leicht eine schwach gelbliche Färbung. Es löst sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure, indem es eine strohgelbe Lösung gibt. Bei der Krystallisation aus heißem Eisessig wurde das Keton zuweilen in Gestalt von kleinen Kryställchen erhalten, welche bei 150° schmolzen. In diesem Falle erstarrt gewöhnlich die geschmolzene Substanz wieder, und dann hat sie wieder den Schmelzpunkt 164°. Hier liegt, wie es scheint, eine zweite Modifikation des Ketons vor, da die Analyse der Krystalle vom Schmelzpunkt 150° Resultate gab, die genau der Zusammensetzung des Benzoyltriphenylmethans entsprechen.

0.1769 g Sbst: 0.5798 g CO<sub>2</sub>, 0.0926 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 89.66, H 5.75.

Gef. » 89.39, » 5.82.

*p*-Benzhydryl-triphenylcarbinol,



Zu einer Phenylmagnesiumbromid-Ätherlösung, welche nach üblichem Verfahren aus 18 g Brombenzol und 2.6 g Magnesium dargestellt wurde, wurde in kleinen Portionen *p*-Benzoyltriphenylmethanpulver zugesetzt. Dann wurde das Gemisch noch 3 Stunden auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler gekocht. Das Produkt wurde mit verdünnter Essigsäure zerlegt, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Zum Rückstand wurde eine kleine Menge Petroläther zugesetzt. So fing die Krystallisation bald an. Die Krystalle wurden auf einer Tonplatte getrocknet und dabei 22 g des rohen Carbinols erhalten.

Das rohe Carbinol enthält Krystallbenzol; es hat sehr unbequeme Eigenschaften für die Reinigung. Beim Umkrystallisieren aus heißem Eisessig scheidet es sich unverändert aus, doch erhält es dabei eine gelbe Farbe, die bei den folgenden Krystallisationen immer tiefer wird. Die unveränderte Substanz scheidet sich in reinem Zustande, wenn auch mit großem Verluste, bei der Krystallisation aus heißem Schwefelkohlenstoff ab. Dabei wird sie in Krystallen, die bei 92—93° schmelzen, erhalten. Bei höherer Temperatur verliert die Substanz das Krystallbenzol, doch findet hierbei eine merkliche Veränderung der Substanz statt, indem diese sich intensiv orange färbt. Der Gewichtsverlust entspricht ungefähr einer Molekel Benzol auf eine Carbinolmolekel.

Die Substanz löst sich leicht in heißem Benzol, Essigester und Alkohol; doch beim Erkalten dieser Lösungen scheidet nur die Alkohollösung langsam Krystalle des Carbinols ab, welche Krystallbenzol nicht mehr enthalten.

Das nochmals aus Alkohol umkrystallisierte Carbinol stellt farblose Krystalle vor, welche bei 135—137° zu einer ungefärbten Flüssigkeit schmelzen. In kaltem Alkohol ist das Carbinol ziemlich schwer löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit helloranger Färbung.

0.2240 g Sbst.: 0.7358 g CO<sub>2</sub>, 0.1233 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>O. Ber. C 90.14, H 6.10.

Gef. » 89.99, » 6.13.

### Äthyläther des *p*-Benzhydryl-triphenylcarbinols.

Wegen der oben beschriebenen unbequemen Eigenschaften des Carbinols ist es besser, das rohe Produkt durch Überführen in den Äthyläther des Carbinols,  $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.C(O C_2H_5)(C_6H_5)_2$ , zu reinigen.

Zur Darstellung dieses Äthers wurde das rohe Carbinol in Äthylalkohol aufgelöst und zu dieser Lösung ein Tropfen Acetylchlorid zugesetzt. Die Flüssigkeit wird bald trübe, und dann fängt sie an Krystalle auszuscheiden. Der Äther, welcher in heißem und besonders in kaltem Alkohol äußerst schwer löslich ist, wurde abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Auf diese Weise habe ich mehr als 90 % der theoretischen Ausbeute aus dem rohen Produkt erhalten.

Zur weiteren Reinigung kann man den Äther aus heißem Essigester oder aus heißem Benzol durch Fällen mit Alkohol umkrystallisieren. Er ist in heißem Benzol und Essigsäureamylester gut löslich, löst sich ziemlich gut in kaltem Benzol, heißem Essigester und heißem Eisessig. Aus Essigsäureamylester und aus Benzol scheidet er sich in Gestalt eines krystallinischen Pulvers aus, und aus Essigester kann er in kleinen, farblosen, prismatischen Krystallen erhalten werden. Der Äther schmilzt bei 186°, wobei er gewöhnlich schon etwas früher eine gelbliche Färbung erhält. Wie das Carbinol, löst sich der Äther in Schwefelsäure, indem er eine hellorange Färbung gibt.

0.2083 g Sbst.: 0.6823 g CO<sub>2</sub>, 0.1124 g H<sub>2</sub>O. — 0.2197 g Sbst.: 0.7236 g CO<sub>2</sub>, 0.1335 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O. Ber. C 89.87, H 6.61,  
Gef. » 89.33, 89.84, » 6.53, 6.75.

Chlorid  $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.CCl(C_6H_5)_2$ . Beim Durchleiten von Chlorwasserstoff durch die Eisessiglösung des Äthers oder des Carbinols und beim Behandeln des Äthers und des Carbinols mit Acetylchlorid bildet sich das Chlorid von oben angegebener Struktur. Das Chlorid ist in kaltem Eisessig ziemlich schwer löslich, aber in heißem löst es sich verhältnismäßig leicht. Das Chlorid kann als ein farbloses Krystallpulver erhalten werden, doch hat es in nicht völlig reinem Zustande eine große Neigung, eine orange Färbung anzunehmen. In Schwefelsäure löst sich das Chlorid mit oranger Farbe. Mit Wasser reagiert das Chlorid leicht, indem es sich in das oben beschriebene Carbinol umwandelt. Bei höherer Temperatur ist das Chlorid unbeständig. Etwa bei 142° schmilzt es zu einer trüben, orangen Flüssigkeit, aber schon viel früher sind Spuren der Zersetzung bemerkbar, wobei das Chlorid eine orange Färbung annimmt. Es ist möglich, daß die orange Farbe als ein Resultat der Abspaltung von Elementen der Salzsäure und der Bildung des gefärbten »chinoiden« Kohlen-

wasserstoffs von Thiele und Bolhorn<sup>1)</sup> (Tetraphenylchinodimethan) erscheint. Mit der Aufklärung dieser Frage bin ich jetzt beschäftigt.

Die Neigung orange Farbe anzunehmen, besonders beim Erwärmen, besitzen, wie man aus dem vorhergehenden sehen kann, alle hier beschriebenen Derivate des *p*-Benzhydryl-triphenylcarbinols.

0.6320 g Sbst.: 0.1978 g AgCl

$C_{32}H_{24}Cl$ . Ber. Cl 7.99. Gef. Cl 7.74.

Das Bromid,  $(C_6H_5)_3CH.C_6H_4.CBr(C_6H_5)_2$  wurde, dem Chlorid analog, durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf eine Eisessiglösung des Äthers dargestellt. Das Bromid ist in Essigsäure äußerst wenig löslich und fällt als ein feines Pulver, welches bei etwa 140° eine trübe, orange Flüssigkeit gibt.

0.5010 g Sbst.: 0.1911 g AgBr.

$C_{32}H_{26}Br$ . Ber. Br 16.55. Gef. Br 16.23.

Amino-*p*-Benzhydryl-tetraphenylmethan,  
 $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.C(C_6H_5)_2.C_6H_4.NH_2$ ,

Zur Kondensation mit Anilinchlorhydrat wurde das Chlorid wie das Carbinol angewendet.

7 $\frac{1}{2}$  g Chlorid wurden unter Erwärmung in 36 ccm Eisessig aufgelöst und zur Lösung 9 g Anilinchlorhydrat zugesetzt. Die Mischung wurde 3 Stunden unter Rückfluß gekocht und dann in dünnem Strahle unter Schütteln in 150 ccm starker Natriumacetatlösung eingegossen. Das abfiltrierte Amin wurde noch zweimal mit der Natriumacetatlösung erwärmt. Beim Erwärmen mit Wasser wandelt sich das rohe Amin in eine harzartige Masse um, welche beim Erkalten wieder fest wird. Dann wurde das Amin zu Pulver zerrieben und mit sehr verdünnter Essigsäure gewaschen. Nach dem Trocknen wurden 8.3 g rohes Amin erhalten.

Zur Reinigung wurde das Amin in das saure Sulfat umgewandelt, welches in Eisessig schwer löslich ist.

6.5 g Amin wurden in 35 ccm Eisessig aufgelöst und 4 g Schwefelsäure zugesetzt. Nach dem Erkalten krystallisiert das Sulfat in feinen Nadelchen, welche die ganze Flüssigkeit füllen, so daß ein dicker Brei sich bildet. Das Salz wurde auf einer Tonplatte getrocknet (6.3 g). Zur völligen Reinigung wurde das Salz noch einmal aus heißem Eisessig unter Zusatz einer kleinen Menge Schwefelsäure umkrystallisiert. Dann stellt es feine weiße Nadelchen vor, welche bei 194—196° schmelzen, wobei schon früher Zersetzungsspuren bemerkbar sind.

0.4291 g Sbst.: 0.1644 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_{30}H_{31}N.H_2SO_4$ . Ber. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 16.19. Gef. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 16.45.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1463 [1904].

Das Amin scheidet sich beim Behandeln des Sulfats mit Alkalilösung und Benzol aus, wobei es sich in Benzol auflöst. Nach dem Abdampfen der mit Natriumsulfat getrockneten benzolischen Lösung bleibt das Amin pulverförmig übrig und enthält Krystallbenzol. Durch Lösen in Essigester und Fällen mit Petroläther wird das Amin als ein weißes Pulver erhalten, welches etwa zwischen 195—198° schmilzt, wobei schon viel früher Spuren der Zersetzung bemerkbar sind.

0.2925 g Subst.: 8.7 ccm N (17°, 739 mm).

$C_{29}H_{27}N$ . Ber. N 3.29. Gef. N 3.49.

Das Amin lößt sich sehr leicht in Benzol, Eisessig und Essigester. Mit starker Salzsäure gibt es ein Salz, welches in Wasser äußerst schwer löslich ist.

Das Diazotieren des Sulfats wurde in Eisessiglösung mittels Amylnitrit ausgeführt.

5.5 g saures Sulfat wurden in 18 ccm Eisessig und 1.3 g Schwefelsäure gelöst. Beim Erkalten schieden sich die Krystalle des Salzes aus. Dann wurden 3 g Amylnitrit zugesetzt. Nach 3—5 Stunden wurde zur Flüssigkeit Äther zugesetzt. Nach einiger Zeit bildete sich eine Kruste der Diazoverbindung, welche abfiltriert, mit trockenem Äther gewaschen und auf Filterpapier getrocknet wurde.

Das Diazoniumsulfat hat keine Sprengeneigenschaften. Bei 120° zersetzt es sich ruhig. Der Charakter der Substanz als einer Diazoverbindung wird dadurch bewiesen, daß das Salz mit Dimethylamin und mit  $\beta$ -Naphthol rote Farbstoffe gibt.

*p*-Benzhydryl-tetraphenylmethan,



Die Reduktion des oben beschriebenen Diazoniumsulfats wurde von mir vielfach durch Kochen mit Alkohol ausgeführt. Der Gewinnung des Kohlenwasserstoffs stellten sich dabei nicht unbedeutende Hindernisse entgegen, besonders darum, weil neben dem Kohlenwasserstoff eine andere Verbindung sich bildet, welche bei 184° schmilzt und, wie es scheint, den Äthyläther des dem Amin entsprechenden Phenols vorstellt. Die relativen Mengen der beiden Stoffe waren abhängig von noch unaufgeklärten Bedingungen, demnach in verschiedenen Fällen sehr verschieden, so daß in einigen Fällen sich nur äußerst kleine Mengen des Kohlenstoffs abscheiden ließ. Zudem war der dabei erhaltene Kohlenwasserstoff sehr schwer, besonders von gefärbten Beimischungen, zu reinigen.

Die Operation wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Zu 200 ccm kochendem absoluten Alkohol wurde allmählich die aus 5.5 g Aminsulfat gewonnene Menge Diazoverbindung zugesetzt. Dabei

findet eine reichliche Entwicklung von Stickstoffgas statt. Nach dem Aufhören der Reaktion wurde der Alkohol so weit abdestilliert, bis 40—50 ccm der Lösung übrig blieben, und dann wurde die Lösung abgekühlt. Noch während der Reaktion scheidet sich eine gewisse Menge eines Pulvers aus; diese Menge wird größer beim Abdampfen des Alkohols und beim Erkalten der Lösung. Das ausgediehene Pulver wurde abfiltriert und mit einer kleinen Menge Alkohol gewaschen. Zum Abtrennen des Kohlenwasserstoffs wurde das getrocknete Pulver mit ein wenig Eisessig aufgeköcht. Nach dem Erkalten wurde der schwer lösliche Kohlenwasserstoff abfiltriert und getrennt. Der rohe Kohlenwasserstoff wurde in Benzol aufgelöst und die benzolische Lösung einige Male mit einer kleinen Menge konzentrierter Schwefelsäure durchgeschüttelt. Dann wurde die benzolische Lösung mit Tierkohle gekocht. Nach dem Abfiltrieren der Kohle wurde eine Lösung erhalten, welche noch eine schwach gelbe Färbung hat. Nach dem Abfiltrieren des Benzols erhält man nicht immer sogleich eine krystallinische Masse, sondern zuweilen krystallisiert der Rückstand nur langsam. Zur völligen Reinigung muß der Kohlenwasserstoff noch einige Male aus heißem Essigsäureamylester umkrystallisiert werden.

0.1824 g Sbst.: 0.6247 g CO<sub>2</sub>, 0.1061 g H<sub>2</sub>O. — 0.2006 g Sbst.: 0.6886 g CO<sub>2</sub>, 0.1147 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>. Ber. C 93.83, H 6.17.

Gef. > 93.41, 93.62, > 6.46, 6.35.

Das auf diese Weise gereinigte *p*-Benzhydryl-tetraphenylmethan besitzt Eigenschaften, welche mit denen des Kohlenwasserstoffs von Ullmann und Borsum identisch sind. Die beiden Muster schmelzen bei 227° (unkorr.), und eine Mischprobe der beiden Muster hatte den unveränderten Schmelzpunkt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind für beide Muster völlig gleich: sie sind schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Essigester, etwas besser in der Wärme, wobei sich zuweilen bei der Krystallisation aus heißen Lösungen ein undeutlich krystallinisches Pulver ausscheidet, zuweilen aber konnten verhältnismäßig große und gute Krystalle erhalten werden. Der Kohlenwasserstoff ist gut löslich in Benzol und in heißem Essigsäureamylester.

Schließlich wurde durch Bromieren des Kohlenwasserstoffs in Schwefelkohlenstofflösung am Licht das Bromid und aus diesem beim Behandeln mit Wasser das Carbinol erhalten, welches bei 220° schmilzt und in Schwefelsäure sich mit bräunlichroter Farbe auflöst.

Die beschriebenen Eigenschaften sind ausreichend, um die Identität des *p*-Benzhydryl-tetraphenylmethans mit dem Kohlenwasserstoff von Ullmann und Borsum festzustellen.

$\frac{4}{21}$ . Juni 1908.