

wurde unter Bildung der um 2 Wasserstoffatome reicheren Verbindung  $C_{28}H_{24}N_2$  (IV):

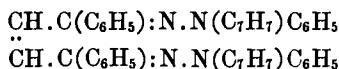


Durch die Analyse kann zwischen beiden Formeln nicht entschieden werden; die ausgeführte Stickstoffbestimmung entspricht beiden in gleicher Weise. Dagegen spricht die Darstellung eines Benzylphenylosazons mittels des unsymmetrischen Benzylphenylhydrazins zugunsten der Formel IV. Man verfuhr dabei ebenso wie bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin. So wurde zunächst ein rotgelbes Öl erhalten, welches schließlich in farblosen Nadeln kristallisierte. Schmp. 109°. Es löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die mit Eisenchlorid in rotbraun umschlug.

0.0699 g Sbst.: 5.8 ccm N (19.5°, 745 mm).

$C_{42}H_{36}N_4$ . Ber. N 9.4. Gef. N 9.2.

Danach kann dem Körper die Formel



zugeschrieben werden. Doch ist diese, ebenso wie diejenige des Phenylhydrazinderivates nur mit Vorbehalt anzunehmen. Mangel an Material verhinderte uns leider, sie noch weiter zu erhärten.

Braunschweig, Chem. Laborat. der Techn. Hochschule.

#### 418. Julius Schmidlin: Farbloses und farbiges Triphenylmethyl.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 30. Juni 1908.)

»Das Triphenylmethyl bildet, frisch dargestellt, farblose Krystalle; seine Lösungen sind dagegen immer gelb gefärbt«. So lautet der experimentelle Befund über die Farbeigenschaften dieser merkwürdigen Substanz, wie er sich in allen Arbeiten übereinstimmend wiedergegeben findet, und wie er auch in die Lehrbücher übergegangen ist.

Gelegentlich der Darstellung von Triphenylmethyl nach einer noch nicht beschriebenen Methode machte ich die Beobachtung, daß sich das farblose Krystallpulver in Benzol, Chloroform und anderen Lösungsmitteln vollkommen farblos und klar auflöste; erst nach einigen

Sekunden trat dann die charakteristische Gelbfärbung auf, die rasch die Farbintensität einer gewöhnlichen Triphenylmethyllösung erreichte. Beim Schütteln im Reagensglas verschwand die Farbe momentan wieder, indem das gelbe Triphenylmethyl in farbloses Peroxyd umgewandelt wurde. Merkwürdigerweise färbt sich nun aber die ruhende Flüssigkeit von neuem, und man kann die Entfärbung durch Schütteln mit Luft und nachfolgende Wiederfärbung wiederholt eintreten lassen, bis die durch Schütteln an der Luft entfärbte Lösung im Ruhezustande dauernd farblos bleibt.

Diese eigentümliche Erscheinung der momentanen Entfärbung durch den Luftsauerstoff und der darauffolgenden Wiederkehr der Farbe, die sich wiederholen läßt bis zur völligen Erschöpfung der Triphenylmethyllösung, zeigen nun ausnahmslos alle von mir untersuchten Triphenylmethylpräparate. Nach Gombergs Methoden mittels Zink oder Quecksilber dargestellte Präparate zeigten diese Erscheinung ebenso gut wie aus der Magnesiumverbindung oder nach einer neuen Methode aus Phenylmagnesiumjodid und Triphenylchlormethan dargestellte Proben. Ebenso gab ein vier Jahre altes Präparat die Reaktion ganz deutlich.

Diese Tatsachen lassen sich nur so interpretieren, daß wir im Gegensatz zu den bisher geltenden Anschauungen in den gelb gefärbten Lösungen von reinem Triphenylmethyl neben einander zwei chemische Individuen anzunehmen haben: ein farbloses und ein farbiges.

Beide Triphenylmethyle sind in einander umwandelbar, und sie stehen nicht nur in Lösungen, sondern auch in der festen Substanz mit einander in einem bestimmten Gleichgewicht, das abhängig vom Lösungsmittel und abhängig von der Temperatur ist.

Die beiden Anteile, nämlich die gefärbte und die farblose Form, lassen sich der Quantität nach annähernd genau bestimmen. Aus einer gelben ätherischen Lösung von Triphenylmethyl läßt sich der gelbe Anteil durch Schütteln mit Luft momentan als in Äther unlösliches Peroxyd abscheiden und dann abfiltrieren. Die aus dem sich wieder gelb färbenden Filtrat sich abscheidenden Peroxydmengen entsprechen dann dem in der ursprünglichen Lösung vorhandenen farblosen Anteil. Derartige Versuche ergeben, daß der farblose Anteil in der gelben ätherischen Lösung weitaus überwiegt, er beträgt im Durchschnitt das Zehnfache des farbigen Anteils. Der farbigte Anteil muß demnach eine ganz intensive Färbung besitzen, und eine nur aus farbigem Triphenylmethyl bestehende Lösung würde sich in der Farbintensität kaum von einem richtigen Farbstoff unterscheiden.

Das farblose Triphenylmethyl ist schwerer löslich als das farbige, denn aus den gelben Lösungen scheidet sich das Triphenylmethyl bekanntlich stets in vollkommen farblosen Krystallen aus, und es behält den farblosen Zustand in Berührung mit einer gesättigten Triphenylmethylösung auch andauernd bei. Sobald aber die Krystalle isoliert werden, so gibt es kein Mittel, die nach einigen Stunden eintretende schwache Gelbfärbung hintanzuhalten. Es wandelt sich ein geringer Bruchteil des farblosen Triphenylmethyls in die farbige Form um, und es bildet sich ein Gleichgewicht in einer festen Lösung von wenig gelbem in viel farblosem Triphenylmethyl. Wir können das schwach gelb gefärbte, feste Triphenylmethyl mit den schwach gefärbten Nitrophenolen vergleichen, die nach Hantzsch eine feste Lösung von wenig der gefärbten *aci*-Form in viel echtem, farblosem Nitrophenol darstellen.

Die gelb gefärbten Triphenylmethylkrystalle lassen sich, da die gelbe Form leichter löslich ist, durch Waschen mit Äther oder wenig Benzol wieder entfärben. Die Krystalle bleiben in Berührung mit der Triphenylmethylösung dauernd farblos; sowie man sie isoliert, stellt sich das Gleichgewicht mit der gefärbten Form wieder her.

Es ist wohl nicht überflüssig, angesichts der Tatsache, daß nur ein kleiner Bruchteil des Triphenylmethyls den eigentlichen Träger der Farbe ausmacht, die Frage aufzuwerfen, ob nicht eine Reihe von Substanzen, welche schwach gefärbte, gewissermaßen »rudimentäre« Farbstoffe darstellen, ähnliche Gleichgewichtszustände darstellen zwischen einer farblosen und einer gefärbten Form.

Die Beobachtung der beschriebenen Entfärbung und Wiederfärbung von Triphenylmethylösungen ist nur möglich infolge des ungleichartigen Verhaltens der beiden Triphenylmethylformen gegen den Sauerstoff. Würden sich beide Formen gleich schnell oxydieren, so wäre eine Wiederfärbung nicht zu beobachten. Das ungleichartige Verhalten zeigt sich beim direkten Einleiten von reinem Sauerstoff in eine gelbe Triphenylmethylösung. Die ersten Gasblasen bewirken schon momentane Entfärbung, und man kann kurze Zeit einen rapiden Sauerstoffstrom einleiten und kann noch konstatieren, daß die filtrierte Lösung zufolge ihres Gehaltes an farblosem, unverändertem Triphenylmethyl sich neuerdings gelb färbt. Jedenfalls zeigen die beiden Formen einen deutlichen Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Sauerstoff, und es bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, zu prüfen, ob die Einwirkung von Sauerstoff bei den beiden Formen nicht möglicherweise zu verschiedenen Produkten führt.

Im Einklang mit der größeren Beständigkeit der farblosen Form gegen Sauerstoff steht die von Gombert als besondere Eigentümlich-

keit hervorgehobene Tatsache, daß das feste Triphenylmethyl im Gegensatz zu den Lösungen eine auffallende Luftbeständigkeit besitzt. Auch die von Gomberg beobachtete auffällige Erscheinung, daß Luftsauerstoff Peroxydausbeuten von 80%, reiner Sauerstoff aber nur 60% liefert, gibt gewisse Anhaltspunkte für ein verschiedenartiges Verhalten beider Formen.

Ebenso zeigt sich auch eine Differenzierung in der Fähigkeit, Jod zu absorbieren. Die gelbe Form absorbiert Jod momentan. Wenn man nun zum Beispiel zu einer Lösung von Triphenylmethyl in Chloroform etwas Jodlösung in Chloroform zufügt in einer Menge, die mehr beträgt, als die momentan anwesende gelbe Triphenylmethylmenge zu absorbieren vermag, aber weniger als der gesamten anwesenden Triphenylmethylmenge entspricht, so beobachtet man am Anfang nicht sofortiges Verschwinden der violetten Jodfarbe, sondern es tritt eine rotbraune Mischfarbe auf, hervorgebracht durch das gelbe Triphenyljodmethan und das violette freie Jod. Erst nach mehreren Sekunden haben sich genügend große Menge von gelbem Triphenylmethyl gebildet, die alles Jod sofort binden, die rotbraune Lösung geht mit dem allmählichen Verschwinden des Jods in die rein gelbe Farbe des Triphenyljodmethans über.

Das Gleichgewicht: Triphenylmethyl farblos  $\rightleftharpoons$  Triphenylmethyl farbig, ist stark durch die Temperatur beeinflusst. Beim Erwärmen verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der farbigen Form, beim Abkühlen zugunsten der farblosen Form. Gomberg hat bereits die Verstärkung der Farbintensität beim Erwärmen beobachtet und hat aber zugleich darauf hingewiesen, daß bei längerem Erwärmen von Triphenylmethyllösungen leicht gelb gefärbte Zersetzungsprodukte entstehen.

Schon mäßige Abkühlung ruft eine rapide Verminderung der Farbintensität von Triphenylmethyllösungen hervor, so daß eine bei 15° orangegelbe Lösung bei der Schmelztemperatur des Chloroforms (−63°) vollkommen farblos erscheint. Daß es sich hier nicht um eine bloße Hemmung der Licht absorbierenden Teile durch die Kälte Wirkung handeln kann, zeigt ein Vergleich mit den Farbstoffen. Ich habe seinerzeit gezeigt, daß gewisse Farbstoffe wie Methylenblau, Malachitgrün bei der Temperatur der flüssigen Luft eine nur ganz unbedeutende Einbuße der Farbintensität aufweisen, und auch die Farbe des Fuchsin wird nur wenig aufgehellt. Den starken Abfall der Farbintensität, schon bei −63°, zeigen wohl verhältnismäßig wenige Substanzen, und die typischen Beispiele hierfür wie Schwefel, Jod und Stickstoffdioxid weisen mit Bestimmtheit auf Gleichgewichte

zwischen verschiedenen gefärbten Molekülen hin, so daß hier schon die bloße Analogie berechtigt anzunehmen, daß das bewiesene Gleichgewicht sich beim Triphenylmethyl in der Kälte ganz zugunsten der farblosen Form verschiebt. Daß hier keine bloße Hemmung der Lichtabsorption durch die Kälte vorliegen kann, zeigt der Vergleich des Triphenylmethyls mit dem so nahestehenden Triphenyljodmethan. Beide Substanzen erzeugen gelbe Lösungen, aber nur das Triphenylmethyl steht im Gleichgewicht mit einer farblosen Form; das Triphenylmethyl scheidet sich aus Lösungen vollkommen farblos aus, das Triphenyljodmethan ist dagegen auch im festen Zustande ausschließlich gelb gefärbt. Dementsprechend zeigen Triphenylmethyl und Triphenyljodmethan auch ein ganz verschiedenes Verhalten beim Abkühlen; das Triphenylmethyl entfärbt sich bei  $-63^{\circ}$  vollständig, während sich die Farbe des Triphenyljodmethans kaum merklich ändert.

In eine solche Lösung von Triphenylmethyl in schmelzendem Chloroform kann man 3—4 Minuten lang einen rapiden Sauerstoffstrom einleiten und kann die Farbe nachher an einer kalt filtrierten Lösung durch Erwärmen wieder hervorrufen.

Ebenso wirkt das Jod unter diesen Bedingungen auf eine Triphenylmethyllösung gar nicht ein. Fügt man zu der kalten farblosen Chloroformlösung von Triphenylmethyl etwas Jod gelöst in Chloroform hinzu, so erhält man eine violette Lösung. Sowie man die violette Lösung durch Eintauchen des Reagensglases in heißes Wasser anwärmt, tritt ziemlich rasch ein Farbumschlag ein, die violette Farbe des Jods weicht der rein gelben des Triphenyljodmethans, dessen Farbe beim nunmehrigen Eintauchen in ein Äther-Kohlensäuregemisch sich nicht verändert. Bei längerem Schütteln der Lösung von Triphenyljodmethan scheidet sich wieder Jod ab unter Bildung von Peroxyd; die Flüssigkeit färbt sich schließlich wieder violett.

Mag man auch bei diesen letzten Versuchen die auffällige Reaktionsfähigkeit von Sauerstoff und Jod zum großen Teil der tiefen Temperatur zuschreiben, so lassen sich diese Versuche doch dazu benutzen, die verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden Triphenylmethylene, die sich schon bei Zimmertemperatur ganz deutlich zeigt, ganz scharf hervortreten zu lassen, denn aus dem Vergleich mit dem Triphenyljodmethan geht hervor, daß bei mäßig tiefen Temperaturen die Triphenylmethylösungen ausschließlich die farblose Form enthalten.

Für die Ausführung der drei wichtigsten Versuche, die sich als Vorlesungsversuche eignen, diene folgende Wegleitung.

### 1. Nachweis der Sonderexistenz eines farblosen und eines farbigen Triphenylmethyls.

Vollkommen reines, farbloses Triphenylchlormethan wird in einem zur Hälfte mit Benzol gefüllten Reagensglas mit Zinkstaub geschüttelt, wobei die Mündung mit dem Daumen verschlossen wird. Die gelbe Lösung wird in ein großes und weites Reagensglas hineinfltriert. Die fltrierte gelbe Lösung wird beim kräftigen Schütteln augenblicklich entfärbt, die ruhende Lösung färbt sich bald wieder und man kann so sukzessive mehrmals die Farbe »wegschütteln«. Eine sofortige Entfärbung tritt beim Schütteln nicht ein, wenn die Lösung relativ konzentriert ist und wenn das Reagensglas zu eng ist und deswegen nicht die Zufuhr von überschüssigem Sauerstoff beim Schütteln erlaubt. Diese Erscheinung erklärt, warum diese Reaktion bis jetzt übersehen wurde.

Ein Mißlingen des Versuches kann nur auf die Verwendung von unreinem Triphenylchlormethan zurückgeführt werden, indem bei der Reduktion mittels Zink gelbe Farbstoffe entstehen, die beim Schütteln mit Luft nicht verschwinden.

### 2. Bestimmung des Mengenverhältnisses von farbiger und farbloser Form in ätherischer Lösung.

Eine vor Luftzutritt geschützte, längere Zeit mit Zinkstreifen behandelte Lösung von Triphenylchlormethan in Äther, wird in ein mit Wasserstoff gefülltes Reagensglas hineinfltriert. Beim Aufgießen auf den Filter braucht der Luftzutritt nicht vermieden zu werden, da sich das fast unlösliche Peroxyd abscheidet und die fltrierte Lösung mit Bezug auf das Peroxyd gesättigt ist. Man gießt den Inhalt des Reagensglases rasch in einen größeren Kolben und bewirkt durch ganz kurzes Schütteln momentan totale Entfärbung. Die vom abgeschiedenen Peroxyd fltrierte Lösung wird neuerdings bis zur dauernden Entfärbung geschüttelt und fltriert. Die abfltrierten Mengen von Peroxyd stehen ungefähr im Verhältnis von einem Teil gelbem, zu zehn Teilen farblosem Triphenylmethyl.

### 3. Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der farblosen Form durch Temperaturerniedrigung.

Eine Lösung von Triphenylchlormethan in Chloroform wird unter Luftabschluß einige Zeit mit Quecksilber geschüttelt, in ein Reagensglas hineinfltriert und sofort im Äther-Kohlensäuregemisch gekühlt. Die Farbe verschwindet rasch, und zur Entfernung einer geringen schwach gelb gefärbten Suspension fltriert man die zum Teil erstarrte Chloroformlösung. Die fltrierte kalte Lösung des Triphenylmethyls ist vollkommen klar und bleibt farblos, solange sie annähernd die tiefe Temperatur des schmelzenden Chloroforms ( $-63^{\circ}$ ) besitzt. Man kann während 3 Minuten reinen Sauerstoff einleiten und kann bei der fltrierten Lösung durch Erwärmen die Farbe hervorrufen.

Ebenso färbt ein Zusatz von Jod in Chloroformlösung die farblose Lösung violett, und erst beim Erwärmen auf Zimmertemperatur tritt plötzlich ein Farbumschlag ein. Die gelbe Farbe des Triphenyljodmethans bleibt auch nach dem Eintauchen in die Äther-Kohlensäuremischung unverändert bestehen.

Bezüglich der an diesen Versuch sich knüpfenden, von mir gemachten Annahme, daß die Farblosigkeit von der Verschiebung des Gleichgewichts infolge der Temperaturerniedrigung herrühre, verwies ich auf das verschiedene Verhalten von Triphenylmethyl und seinem Jodid, ferner darauf, daß Stobbe<sup>1)</sup> für festes Dibenzalbernsteinsäureanhydrid z. B. einen viel geringeren Einfluß der Temperaturerniedrigung auf die Farbe konstatierte. Ebenso ist der Einfluß der Abkühlung bei Farbstoffen nach eigenen Versuchen<sup>2)</sup> ein vergleichsweise geringer, und außerdem erwähnt Hantzsch<sup>3)</sup>, daß beim Einleiten von Ammoniak in Pikrinsäurelösung in Toluol bei  $-80^{\circ}$  rotes Pikrat ausfalle, das bei Zimmertemperatur farblos, beim Abkühlen wieder rot erscheint, also bei Temperaturerniedrigung Verstärkung der Farbintensität zeigt.

Ebenso bildet die mäßige Abkühlung auf  $-63^{\circ}$  und die daraus entspringende Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit wohl noch keine ausreichende Erklärung für das Ausbleiben der Jodabsorption, die sich bei Zimmertemperatur in den gelben Lösungen von Triphenylmethyl schnell vollzieht. Derartige Additionsvorgänge sollten durch Temperaturerniedrigung noch begünstigt werden, wie Arbeiten von Vorländer<sup>4)</sup> und Peters<sup>5)</sup> zeigen.

Diesen vorläufig publizierten Versuchen soll eine nähere Untersuchung folgen.

Der bestimmte Nachweis der Sonderexistenz zweier verschiedener »Triphenylmethyle« befestigt Ansichten, die zuerst von Gomberg<sup>6)</sup> angedeutet und später von Tschitschibabin<sup>7)</sup> in bestimmter Form in folgendem Wortlaut geäußert wurden: Aus der Theorie der chinoiden Struktur »ergibt sich für das Triphenylmethyl wenigstens in Lösungen die chinoide Formel . . . , wenn auch, wie mir scheint, für die ungefärbte, feste Verbindung die Hexaphenyläthanformel, die am meisten berechnete bleibt . . . , in einigen Fällen kann eine Art Tautomerie bestehen, so daß die beiden Isomeren nur im festen Zustande einheitliche Struktur haben und im flüssigen und gelösten Zustande ein Gemisch beider Isomeren darstellen.«

1) Diese Berichte 37, 2465 [1904].    2) Compt. rend. 139, 731 [1904].

3) Diese Berichte 40, 351 [1907].    4) Diese Berichte 37, 1647 [1904].

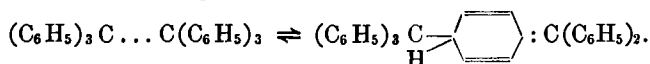
5) Diese Berichte 39, 2782 [1906].    6) Diese Berichte 35, 2406 [1902].

7) Journ. für prakt. Chem. 182, 342 [1906]; diese Berichte 40, 367 [1907]; Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 39, 160 [1907].

Auch Gomberg<sup>1)</sup> äußert sich über zwei Arten von Triphenylmethyl wie folgt: »Alle diejenigen, die sich an der Diskussion über die Konstitution des Triphenylmethyls beteiligten, haben — mit Ausnahme von Tschitschibabin — eine Tatsache völlig übersehen, nämlich den Umstand, auf welchen ich<sup>2)</sup> wiederholt die Aufmerksamkeit gelenkt habe, daß es zwei Arten von Triphenylmethyl gibt: die farblose, feste Modifikation und die gelbe in den Lösungen anzunehmende Form.«

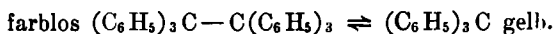
Ich habe seinerzeit<sup>3)</sup>, ebenfalls aus dem Umstand, daß die beiden isomeren Triphenylmagnesiumchloride jedes für sich mit Triphenylchlormethan das Triphenylmethyl erzeugen, gefolgert, daß sich die Strukturverschiedenheit, die sich in den Reaktionsprodukten mit Benzaldehyd ausdrückt, auch auf die primär entstehenden Triphenylmethylene übertrage.

Den Ansichten von Gomberg<sup>4)</sup> ungefähr entsprechend, läßt sich der Übergang der farblosen in die gefärbte Form folgendermaßen darstellen, indem man der gefärbten Form die chinoide Formel von Jacobson zugrunde legt:



Einen vollständigen Beweis für diese Formulierung hätte die Ableitung der beiden verschiedenen Triphenylmethylene von den beiden isomeren Magnesiumverbindungen abgeben können. Das von der  $\alpha$ -Verbindung sich ableitende Triphenylmethyl war gefärbt, aber es gelang nicht, bei der  $\beta$ -Verbindung die primäre Entstehung von farblosem Triphenylmethyl nachzuweisen, weil die  $\beta$ -Magnesiumverbindung nie frei von anhaftenden gelben Substanzen erhalten werden konnte<sup>5)</sup>.

Tschitschibabin<sup>6)</sup> hat neuerdings die chinoide Formel sowohl für den farbigen, als auch für den farblosen Zustand wieder verworfen, und auch diejenigen Forscher, welche sich, wie Baeyer<sup>7)</sup> und Werner<sup>8)</sup> zugunsten der einfachen Triphenylmethylformel aussprachen, ohne eine Formulierung einer zweiten Modifikation zu berücksichtigen, dürften für den Übergang der farblosen in die farbige Form einen andersartigen Ausdruck wählen, z. B.:



<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 1880 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **34**, 2729 [1901]; **35**, 2406 [1902]; **37**, 2036 [1904].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 2321 [1907]. <sup>4)</sup> Diese Berichte **40**, 1881 [1907].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **41**, 425 [1908]. <sup>6)</sup> Diese Berichte **40**, 3970 [1907].

<sup>7)</sup> Diese Berichte **35**, 1195 [1902]. <sup>8)</sup> Diese Berichte **39**, 1278 [1906].



Der Zerfall der dimolekularen farblosen Nitrosoverbindungen in einfache gefärbte Moleküle, wie er von Piloty<sup>1)</sup> nachgewiesen und besonders von J. Schmidt<sup>2)</sup> in zahlreichen Fällen eingehend studiert wurde, dient hier als analoges Beispiel. Besonders typisch ist hierfür das farblose, von Bamberger<sup>3)</sup> untersuchte tertiäre Nitrosobutan, das beim Lösen zunächst farblose Doppelmolekeln bildet, die dann nach einigen Minuten in blau gefärbte einfache Molekeln zerfallen.

Für die Annahme eines Gleichgewichtszustandes ähnlich dem des Stickstoffdioxids  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  ergeben aber die äußerst sorgfältigen und zahlreichen Molekulargewichtsbestimmungen Gombergs<sup>4)</sup> gar keine Anhaltspunkte. Die Schwankungen zwischen den einzelnen Versuchen übersteigen den Betrag, der sich als Abweichung vom doppelten Molekulargewicht infolge der nachgewiesenermaßen nur in kleinem Betrage stattfindenden Dissoziation ergeben würde. Die auffallend niedrigen Werte in Naphthalinlösung schreibt Gomberg wohl mit Recht einer teilweisen Zersetzung bei der hohen Temperatur zu.

Ich beabsichtige auch nach dieser Richtung hin Versuche anzustellen. Einen Entscheid auf Grund experimenteller Ergebnisse über die Formulierung zu fällen, ist jetzt noch unmöglich, besonders auch deswegen, weil die Existenzmöglichkeit eines beständigen Hexaphenyläthans diese Ansichten beträchtlich modifizieren müßte.

#### 419. N. Zelinsky und A. Gorsky:

##### Zur Kenntnis der isomeren Dihydrobenzole und des optisch-aktiven Dihydrotoluols.

[Aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 29. Juni 1908.)

Dem Studium dieser wichtigen Kohlenwasserstoffe sind bereits einige Arbeiten gewidmet worden. Dihydrobenzol wurde zum erstenmal von v. Baeyer<sup>5)</sup> mittels Chinolin aus *p*-Dibromhexamethylen dargestellt; dies Präparat siedete bei 84—86° (korr.). Ferner hat Markownikoff<sup>6)</sup> für die beiden möglichen Dihydrobenzole, welche

<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 220, 456 [1898]; **34**, 1867 [1901]; **35**, 3114, 3116 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 2323, 2336, 2727 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **36**, 687 [1903], siehe auch **34**, 3877 [1901].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **37**, 2041 [1904].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **25**, 1840 [1892]; Ann. d. Chem. **278**, 95.

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. **302**, 30 [1898].