

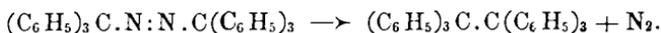
**445. Heinrich Wieland: Die Hydrazin-Abkömmlinge des Triphenylmethans. Zur Konstitution des Triphenylmethyls.**

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. August 1909.)

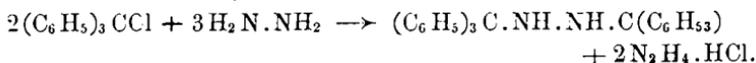
I.

Die Darstellung des Azotriphenylmethans,  $(C_6H_5)_3C:N:N$  .  $C(C_6H_5)_2$ , bot nach zwei Richtungen hin Interesse. Einmal konnte man in ihm den ersten aliphatischen Azokohlenwasserstoff kennen lernen<sup>1)</sup>, der bei der tertiären Natur der den Stickstoff bindenden Kohlenstoffatome vor der sonst so leicht erfolgenden Umlagerung in die Hydrazonform  $HC:N:N.C \rightarrow C:N.NH.C$  geschützt schien. Dann aber sollte die Dissoziation der Verbindung nach dem Muster bekannter Reaktionen ähnlicher Art neben Stickstoff Hexaphenyläthan geben:

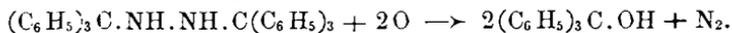


Daraus war vielleicht ein Beitrag zur Triphenylmethyl-Frage zu erwarten.

Das gegebene Ausgangsmaterial für den Azokörper bildete das Hydrazotriphenylmethan, das sich durch Umsetzung von Triphenylchloromethan mit Hydrazin bequem gewinnen ließ:



Die Einwirkung der mannigfachsten Oxydationsmittel auf den Hydrazokörper verlief stets unter Stickstoffentwicklung; es war auch unter den subtilsten Bedingungen nicht möglich, die Azoverbindung auch nur in Spuren zu fassen. Es könnte nun scheinen, als ob Hydrazotriphenylmethan direkt in Stickstoff und Triphenylcarbinol, das Oxydationsprodukt bei Anwendung von Permanganat, Chromsäure und salpetriger Säure, zerlegt würde, gemäß der Gleichung:



Indessen ließ sich bei der Einwirkung von unterbromiger Säure zeigen, daß die Oxydation, wie erwartet, in der ersten Phase zum Azokörper führt, daß aber Azotriphenylmethan schon bei 0° spontan die oben vermutete Dissoziation in Stickstoff und Triphenylmethyl erleidet. Letzteres wurde scharf nachgewiesen und in einer Menge von über 60% (bezogen auf das verwen-

<sup>1)</sup> Zu Beginn der Arbeit war das Azomethan (Thiele, diese Berichte **42**, 2575 [1909]) noch nicht bekannt.

dete Hydrazotriphenylmethan) als Triphenylmethylperoxyd isoliert. Die Oxydation mit Brom und Jod führt im gleichen Sinn zu Stickstoff und zu den Additionsprodukten dieser Halogene an Triphenylmethyl, Triphenyl-brom- und jod-methan, die in Gestalt ihrer prächtigen Perhaloide erhalten wurden<sup>1)</sup>.

Der spontane Zerfall des Azotriphenylmethans in Stickstoff und Triphenylmethyl bedeutet eine neue Bildungsweise für diesen interessanten Kohlenwasserstoff gegenüber den bekannten der Chlorentziehung aus Triphenylchlormethan durch Metalle; vielleicht kann sie gelegentlich, wo diese versagt, für die Gewinnung neuer Triarylmethyle präparative Verwendung finden.

Vom Standpunkt der Valenzbetrachtung halte ich die Tatsache für bemerkenswert, daß hier dem nicht existenzfähigen Azokörper ein sehr stabiler Hydrazokörper gegenübersteht, der weder durch den Sauerstoff der Luft, noch durch gelinde Oxydationsmittel, wie Silberoxyd, angegriffen wird. Für die Bindung der Azogruppe reicht offenbar der geringe Affinitätsbetrag der vierten Valenz am Methankohlenstoffatom nicht aus, die weniger Energie beanspruchende Hydrazogruppe wird festgehalten, aber nicht ohne daß dabei der reaktionsfähige Charakter der Hydrazin-Wasserstoffatome von Grund aus verändert wird. Die Verhältnisse liegen gerade umgekehrt wie bei den analogen Stickstoffderivaten des Benzols, wo die energiereichen Kohlenstoffatome der Kerne die Azogruppe außerordentlich fest binden, während beim Hydrazobenzol die Wasserstoffatome der Hydrazogruppe aufgelockert erscheinen. Wenn ähnliche Beziehungen für die Funktion der Sauerstoffbrücke in den ditertiären Peroxyden gelten, so müßte dem relativ recht beständigen Triphenylmethylperoxyd das noch unbekannte Diphenylperoxyd als höchst zersetzlicher Antipode gegenüberstehen. Von großem Interesse wäre es auch, von diesem Gesichtspunkte aus das Bis-triphenylmethyl-acetylen,



kennen zu lernen.

Hydrazo-triphenylmethan,  $(C_6H_5)_3C.NH.NH.C(C_6H_5)_3$ .

In eine Lösung von 4 g Hydrazinhydrat in 30 ccm Alkohol trägt man unter stetem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur 10 g fein-

<sup>1)</sup> Benzolazo-triphenylmethan,  $(C_6H_5)_3C.N:N.C_6H_5$  (Gomberg, diese Berichte **30**, 2045 [1897]) ist beständig; es zerfällt erst bei 110° wenig glatt in Stickstoff und Tetraphenylmethan. Die Azokörper gliedern sich also in ihrem Verhalten den Kohlenwasserstoffen an: Benzolazo-triphenylmethan und Tetraphenylmethan sind stabil, Azotriphenylmethan und Hexaphenyläthan sind leicht dissoziierbar.

gepulvertes, reines Triphenylchlormethan im Verlauf von etwa 20 Minuten ein. Die Umsetzung geht rasch vonstatten, das Reaktionsprodukt scheidet sich bald in feinen Nadeln, das gleichzeitig gebildete salzsaure Hydrazin gegen Ende der Operation als Öl aus. Nach zweistündigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht und dann mit Wasser digeriert — zur vollständigen Entfernung von Hydrazinsalz —. Das gut getrocknete Präparat löst man in der nötigen Menge siedenden Benzols und versetzt mit dem doppelten Volumen heißen Alkohols. Man erhält so die reine Verbindung in blendend weißen, glänzenden, länglich rechteckigen Tafeln; die Substanz schmilzt bei  $209^{\circ}$  unter Gelbfärbung und geringer Zersetzung. Aus 60 g Triphenylchlormethan erhält man so 12—15 g der Hydrazoverbindung; aus dem übrigen ist Triphenylmethylhydrazin (vergl. unten) entstanden.

Hydrazotriphenylmethan ist unlöslich in Alkohol, Äther, Gasolin, Wasser, ziemlich löslich in siedendem Eisessig (ca. 1:75), leicht in Benzol und Chloroform, namentlich in der Wärme. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit orangegelber Farbe gelöst und dabei in Triphenylcarbinol und Hydrazin gespalten. Mit ätherischer Salzsäure fällt aus der Benzollösung das flockige Chlorhydrat.

0.1195 g Sbst.: 0.3873 g  $\text{CO}_2$ , 0.0677 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1244 g Sbst.: 6.6 ccm N ( $21^{\circ}$ , 719 mm).

$\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{N}_2$ . Ber. C 88.37, H 6.20, N 5.43.

Gef. » 88.38, » 6.28, » 5.71.

Reduktion. Beim Kochen mit Zinkstaub und wenig Eisessig geht die Verbindung bald in Lösung; sie wird dabei glatt in Ammoniak und Triphenylcarbinol verwandelt. Wahrscheinlich entstehen zuerst 2 Mol. Triphenylmethylamin, die hydrolytisch in die erwähnten Produkte zerlegt werden. Mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure tritt nach kurzer Zeit die orangegelbe Färbung vom Zinnchlorürdoppelsalz des Triphenylchlormethans auf<sup>1)</sup>.

Oxydation. Der Hydrazokörper ist gegen Oxydationsmittel verhältnismäßig beständig; Luftsauerstoff verändert ihn gar nicht, und auch von Silberoxyd und Bleidioxyd in Benzollösung wird er kaum merklich angegriffen; eine Probe wurde nach dreitägigem Stehen mit Silberoxyd nahezu ganz unverändert zurückerhalten (Schmp.  $208^{\circ}$ ). Ebenso behält wäßrige Permanganatlösung, mit der man die Benzollösung durchschüttelt, ihre Farbe. Dagegen tritt sofortige Oxydation ein,

<sup>1)</sup> In der auffallenden Beständigkeit der farbigen Triphenylchlormethandoppelsalze gegen Zinnchlorür könnte man einen Beweis gegen die Bestrebungen, sie chinoid zu formulieren, sehen, wenn sich die gleiche Erscheinung nicht auch bei den sicherlich chinoiden Farbstoffen der Fuchsinreihe vorfände.

wenn man eine gesättigte Permanganatlösung in die kalte Eisessiglösung von Hydrazotriphenylmethan tropfen läßt. Die Wolke, die jeder einfallende Tropfen erzeugt, erfüllt sich momentan mit Stickstoffbläschen; die Lösung enthält Triphenylcarbinol (aus Alkohol umkrystallisiert, dicke Prismen vom Schmp. 161—162°, wie der einer Mischprobe mit einem Originalpräparat). Auch Chromsäure wirkt sofort ein, die Oxydationsprodukte sind die gleichen. Durch Zusatz von Nitritlösung zu der in Eisessig gelösten Hydrazoverbindung entsteht gleichfalls neben Stickstoff Triphenylcarbinol.

#### Triphenylmethyl aus Hydrazo-triphenylmethan.

In einem Scheidetrichter wird die Lösung von 2 g Hydrazotriphenylmethan in 60 ccm Benzol unter Durchleiten von Kohlensäure, durch Eis gekühlt, mit 1.5 g Brom in 20 ccm 10-prozentiger Sodaauslösung (im Kältegemisch zusammengegeben) langsam in Reaktion gebracht. Das Rohr des Tropftrichters, das den Zulauf vermittelt, ist zur Verteilung der Unterbromigsäurelösung im Benzol rechtwinklig abgelenkt und zu einer feinen Spitze ausgezogen; außerdem befördert man die Mischung durch kräftiges Schütteln. Beim Eintreten der Oxydationslösung steigen sofort Gasblasen auf, die Benzollösung färbt sich nach und nach goldgelb, während gleichzeitig schon etwas Triphenylmethylperoxyd als feines Pulver abgeschieden wird. Nach fünf Minuten ließ man die wäßrige Lösung ab und filtrierte die Benzollösung so rasch wie möglich. Dabei äußerte sich höchst charakteristisch die Wirkung des Luftsauerstoffs auf das in der Lösung vorhandene Triphenylmethyl, indem das anfangs klare Filtrat sich schon nach wenigen Sekunden trübte. Nach einigem Stehen war das Peroxyd in reichlicher Menge auskrystallisiert und zeigte, rasch aus Toluol umkrystallisiert, den scharfen Schmelzpunkt von 187°, wie ein nach Gomborg<sup>1)</sup> dargestelltes Präparat, mit dem es auch in der Mischung gleichzeitig schmolz; ebenso waren die Eigenschaften die gleichen. Nachdem in dieser Weise einwandfrei nachgewiesen war, daß die Oxydation mit unterbromiger Säure Stickstoff und Triphenylmethyl liefert, wurde zur Beschaffung von Analysenmaterial ohne Luftausschluß gearbeitet. Um die vollständige Autoxydation des Triphenylmethyls zu erreichen, muß man die Lösung nach Zugabe des Oxydationsmittels einige Stunden offen stehen lassen. Man erhält dann das Peroxyd als feines Krystallmehl (aus 1.5 g Hydrazotriphenylmethan bis zu 0.95 g); aus Toluol krystallisiert es beim langsamen Erkalten in glänzenden, rautenförmigen Tafeln, aber, wie auch von Gomborg angegeben wird,

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 3154 [1900].

nicht ganz ohne Zersetzung (vergl. Analyse II), aus Schwefelkohlenstoff in weichen Nadeln; vom siedenden Lösungsmittel wurde etwa der 150. Teil der Substanz aufgenommen, übereinstimmend mit den Angaben von Gomberg; aus der Lösung von 1 g krystallisierten bei Kühlung mit Eiswasser 0.6 g wieder aus. Das Peroxyd schmilzt bei 187° zu einer rotgelben Flüssigkeit.

I. 0.117 g Sbst.: 0.374 g CO<sub>2</sub>, 0.0605 H<sub>2</sub>O. — II. (aus Toluol) 0.1353 g Sbst.: 0.4339 g CO<sub>2</sub>, 0.0735 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>33</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 88.03, H 5.79.

Gef. » 87.95, 87.46, » 5.75, 6.04.

Mit Brom verläuft die Oxydation des Hydrazotriphenylmethans im gleichen Sinne. Da hierbei außer Stickstoff Triphenylbrommethan-perbromid, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C.Br, Br<sub>3</sub>, entsteht, braucht man 2 Teile Brom auf 1 Teil Hydrazoverbindung; als Lösungsmittel diene Eisessig. Nach Zugabe des gelösten Broms krystallisiert innerhalb einiger Stunden das Perbromid in prächtigen, granatroten Blättchen aus, die an der Luft und im Exsiccator sofort Brom verlieren. Zur Bestimmung des Broms wurde daher beim Abfiltrieren der Niederschlag mit kaltem Eisessig überdeckt gehalten und nach dem Auswaschen direkt in wäßrige schweflige Säure gebracht. Es wurden so neben 0.0746 g Triphenylcarbinol 0.1506 g Brom erhalten, während sich für das von Gomberg<sup>1)</sup> beschriebene Pentabromid 0.1454 g berechnen. Ein zum Vergleich dargestelltes Präparat<sup>2)</sup> zeigte die gleichen Eigenschaften, wie das hier erhaltene.

Auf Zugabe von Jod in Benzol zur Benzollösung des Hydrazotriphenylmethans scheidet sich schon nach den ersten Tropfen das Perjodid des Triphenyljodmethans, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C.J, J<sub>3</sub>, in schönen braungrünen Nadeln aus, die an der Luft bald Jod verlieren. Auch diese Verbindung hat Gomberg schon beschrieben. Es ist bemerkenswert, daß das durch Nebervalenz gebundene Jod sein Oxydationsvermögen auf den Hydrazokörper eingebüßt hat, und daß das verwendete Jod, auch wenn jener noch im Überschuß vorhanden ist, zuerst das Sättigungsbedürfnis des zuerst gebildeten Triphenyljodmethans befriedigt.

## II. Triphenylmethyl-hydrazin, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C.NH.NH<sub>2</sub>.

Neben dem Hydrazotriphenylmethan entsteht bei der Umsetzung von Triphenylchlormethan mit Hydrazin unter den oben angegebenen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 1831 [1902].

<sup>2)</sup> Triphenylbrommethan läßt sich sehr rasch und bequem darstellen, wenn man eine auf dem Wasserbad gesättigte Lösung von Triphenylcarbinol in Eisessig abkühlt und zu der fein verteilten Suspension die doppelte Menge Bromwasserstoff in Eisessig auf einmal zugibt. Es tritt Lösung und kurz darauf erneute Krystallisation von Triphenylbrommethan ein.

Bedingungen diese Base in vorwiegender Menge. Sie befindet sich in der alkoholischen Lösung und wird daraus in folgender Weise isoliert: Nach dem Wegdampfen des Äthers im Vakuum nimmt man den gelben zähen Rückstand mit Äther und Wasser auf, trocknet die Ätherlösung mit Chlorcalcium und fällt aus ihr mit nicht zu starker und nicht zu viel ätherischer Salzsäure das Chlorhydrat aus. Indem man zu Beginn dieser Operation durch Reiben mit einem Glasstab die Krystallisation anregt, bewirkt man eine schöne körnige Fällung; um sie vollständig zu machen, läßt man noch einige Stunden in Eis stehen. Aus 60 g Triphenylchlormethan wurden so 30—35 g an Chlorhydrat erhalten. Zur Reinigung löst man möglichst rasch in der 5-fachen Menge siedenden Alkohols und versetzt die Lösung noch heiß mit soviel Äther, daß eben keine Trübung entsteht. Beim Erkalten krystallisiert das Salz in farblosen, rhombischen Täfelchen, die zu Drusen verwachsen sind; der Schmelzpunkt liegt bei 133° (unter geringer Gelbfärbung und kaum merklicher Zersetzung).

0.1638 g Sbst.: 13.6 ccm N (16°, 718 mm). — 0.1145 g Sbst.: 3.65 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{19}H_{18}N_2.HCl$ . Ber. N 9.02, HCl 11.75.  
Gef. » 9.14, » 11.64.

In Wasser ist das Chlorhydrat merklich, aber nicht ohne geringe hydrolytische Zersetzung (Trübung) löslich; durch konzentrierte Salzsäure wird es in feinen Nadeln wieder ausgeschieden. Schon bei kurzem Kochen der alkoholischen Lösung spaltet sich salzsaures Hydrazin ab, dessen lange Nadeln beim Erkalten auskrystallisieren. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit goldgelber Farbe unter Spaltung in Triphenylcarbinol und Hydrazin. Durch Oxydationsmittel wird der Stickstoff aus dem Molekül entfernt. So bewirkt Bromwasser auch bei starker Kühlung sofortige Gasentwicklung und Bildung von reinem Carbinol. Mit Eisenchlorid tritt keine Reaktion ein. Fehlingsche Lösung wird von Triphenylmethylhydrazin in der Kälte gar nicht, beim Kochen kaum merklich reduziert (wohl infolge der Unlöslichkeit in Wasser); auch alkoholische ammoniakalische Silberlösung bleibt in der Kälte lange Zeit klar und farblos, beim Erwärmen entsteht sofort ein Silberspiegel. Mit Benzaldehyd läßt sich das Hydrazin zu einer Benzalverbindung kondensieren, die nicht näher untersucht wurde. Die freie Base hat wenig erfreuliche Eigenschaften. Sie wird aus dem Chlorid durch Natriumacetat oder Alkalien als zähes, fadenziehendes Harz erhalten, das auch bei längerem Stehen nicht krystallisiert. Es gelang zwar, aus sehr niedrig siedendem Petroläther (Sdp. 40—50°) bei mehreren Versuchen Krystallisationen zu erhalten (strahlig angeordnete Nadeln), die aber, den Analysen nach,

nie die völlig reine Substanz darstellten. Diese Präparate schmolzen bei 108—112° unter lebhaftem Aufschäumen. Bei dem geringen Interesse, das die Base an sich bietet, wurde keine weitere Zeit auf ihre Reindarstellung verwendet. Triphenylmethylhydrazin ist ziemlich zersetzlich; beim Kochen in mäßig hoch siedenden Lösungsmitteln bemerkt man schon Gasentwicklung, und ein Krystallisationsversuch in Methylalkohol lieferte reines Triphenylmethan (Schmp. 93°). — Zur bequemen Identifizierung des Triphenylmethylhydrazins dient das Acetylderivat, das bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid sofort krystallisiert erhalten wird. Aus Alkohol erscheint es in farblosen, sternförmig gruppierten Nadeln; Schmp. 197° unter Zersetzung.

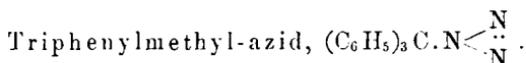
0.1420 g Sbst.: 0.4141 g CO<sub>2</sub>, 0.0851 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 79.73, H 6.33.

Gef. » 79.53, » 6.70.

#### Triphenylmethylhydrazin und Triphenylchlormethan.

Bringt man die Base in ätherischer Lösung mit der gleichen Menge Triphenylchlormethan zusammen, so erhält man nach einigem Stehen außer Hydrazotriphenylmethan Triphenylmethylperoxyd. Der Rückstand der Lösung nach dem Verdunsten des Äthers wurde mit heißem Alkohol ausgekocht und das Ungelöste mit warmem Benzol digeriert. Dabei wird auch die Hydrazoverbindung gelöst, während das Peroxyd zurückbleibt (Nachweis wie oben). Dieser merkwürdige Befund klärte sich dahin auf, daß Hydrazotriphenylmethan durch Triphenylchlormethan zu einem geringen Teil in der oben geschilderten Weise (zu Stickstoff und Triphenylmethyl) oxydiert wird. Versuche in Benzollösung taten dies dar.

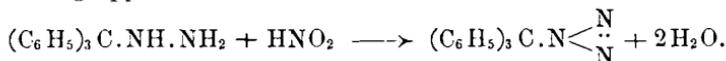


Versuche, das *Bis*-Azid, den polymeren Stickstoff,  $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array} > \text{N.N} < \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ ,

zu gewinnen, schlugen bis jetzt immer fehl<sup>1)</sup>. Da hierbei vielleicht ähnliche Ursachen eine Rolle spielen, wie die, welche die eigenartige Natur des »Triphenylmethyls« ausmachen, schien es wünschenswert, die aus den beiden Radikalen gemischte Verbindung, das Azid des Triphenylcarbinols, kennen zu lernen. Dadurch war die nähere Untersuchung des Triphenylmethylhydrazins veranlaßt. In der Tat erlaubt diese Base, die in ihrem Charakter den Säurehydraziden sich

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Hantzsch, diese Berichte **33**, 523 [1900]; E. C. Szarvasy, Journ. Chem. Soc. **77**, 607 [1900]; M. O. Forster, Journ. Chem. Soc. **95**, 189 [1909].

nähert, durch Einwirkung von salpetriger Säure den Hydrazinrest in die Azidogruppe zu verwandeln.



Die Lösung von 2 g des Chlorhydrats in 30 ccm Alkohol wird mit 15 ccm 7-prozentiger Salzsäure versetzt und im Kältegemisch stark abgekühlt. Dazu läßt man langsam unter stetem Umschütteln die Lösung von 0.8 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser tropfen. Nach zweistündigem Stehen ist ein Teil des gebildeten Azids aus der trüben Lösung auskrystallisiert, den man abfiltriert, während der Mutterlauge der Rest durch Äther entzogen wird. Den getrockneten Ätherauszug läßt man in offener Schale verdunsten; das in nahezu theoretischer Menge gewonnene Rohprodukt (Schmp. 57—58°) wird aus wenig Gasolin umkrystallisiert und daraus beim Erkalten in außerordentlich schönen, großen, fast farblosen Krystallen erhalten; sie zeigen den Habitus würfelähnlicher Rhomboeder, deren Kanten zum Teil eine geringe Abstumpfung aufweisen. Die Substanz schmilzt bei 64°, sie zersetzt sich bei ca. 180° (Stickstoffentwicklung und Gelbfärbung).

0.1618 g Sbst.: 0.4764 g CO<sub>2</sub>, 0.0784 g H<sub>2</sub>O. — 0.1172 g Sbst.: 15.9 ccm N (18.5°, 721 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 80.00, H 5.27, N 14.75.

Gef. » 80.29, » 5.39, » 14.68.

Triphenylmethylazid ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer Wasser, leicht löslich; es kann auch aus Alkohol umkrystallisiert werden. Es ist überraschenderweise eine recht beständige Verbindung, die, auf dem Platinblech erhitzt, ohne jede Explosionserscheinung abbrennt; die Gasentwicklung beim Erhitzen im Reagensglas beginnt erst bei ziemlich hoher Temperatur. Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Azid mit goldgelber Farbe unter ganz geringer Schaumbildung gelöst; man muß die Säure auf ca. 200° anwärmen, um nach dem Eintragen der Substanz eine lebhafte Blasenbildung zu bemerken. Durch längeres Kochen mit Wasser (15 Minuten) tritt nicht die geringste Veränderung ein; die Verbindung wurde mit dem Schmp. 62—63° zurückgewonnen. Auch kochende Lauge, selbst alkoholische, scheint nicht einzuwirken. Triphenylmethylazid zeigt also gar keine Ähnlichkeit mit den labilen, reaktionsfähigen Halogeniden des Triphenylmethans; es zeigt demgemäß auch nicht die eigenartige Farbreaktion mit Phenol, die Baeyer<sup>1)</sup> neulich vom Triphenylchlor-methan beschrieben hat. Das Studium einiger Reaktionen, zu dem das neue Azid einlädt, beabsichtige ich noch vorzunehmen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 2624 [1909].

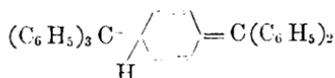
## III. Zur Konstitution des Triphenylmethyls.

J. Schmidlin hat vor etwas mehr als einem Jahr<sup>1)</sup> die wichtige Beobachtung gemacht, daß das Triphenylmethyl in zwei Formen existiert, einer farblosen und einer farbigen, gelben. Der in festem Zustand farblose Kohlenwasserstoff geht bei der Lösung zum Teil in das gelbe, reaktionsfähige Isomere über; die beiden Formen setzen sich in der Lösung in ein Gleichgewicht, das von der Temperatur und von der Natur des Lösungsmittels abhängig ist. An den molekularen Sauerstoff vermag nur die gelbe Form sich zu addieren:



und man hat in dieser Reaktion ein Mittel, diese durch Schütteln mit Luft als unlösliches Peroxyd zu entfernen; das so gestörte Gleichgewicht wird mit mäßig großer, verfolgbarer Geschwindigkeit wieder hergestellt.

In den zahlreichen Molekulargewichtsbestimmungen, die vor fünf Jahren Gomberg<sup>2)</sup> ausgeführt hat und die, obwohl unter einander beträchtlich schwankend, zu einem gut stimmenden Durchschnittswert für die doppelte Molekulargröße führen ( $M = 477$  anstatt 486), findet Schmidlin keine genügenden Anhaltspunkte, ein Dissoziationsgleichgewicht, wie im Falle des Stickstofftetroxyds, auch beim Triphenylmethyl anzunehmen, wonach also das gelbe, reaktionsfähige Isomere mit dem einfachen Triphenylmethyl,  $(C_6H_5)_3 \cdot C$ , identisch wäre. Er glaubt, der von P. Jacobson vorgeschlagenen, dimeren, chinoiden Formel:



vorerst den Vorzug geben zu sollen, während er in der farblosen, reaktionsträgen Form das wahre Hexaphenyläthan,  $(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3$ , sieht. Nun besitzt aber das gelbe Isomere so ausgesprochen den Charakter des wahren Triphenylmethyls, daß man ihm, wie ich glaube, diese Konstitution unmöglich vorenthalten kann. Vielleicht kann ich im Folgenden zeigen, daß auch die Gombergschen Molekulargewichtsbestimmungen diese Auffassung — die ja als solche so alt ist, wie der Kohlenwasserstoff selbst — durchaus nicht ausschließen. Die niedrig schmelzenden Lösungsmittel, die Gomberg anwandte, Benzol, Nitrobenzol, *p*-Bromtoluol, Dimethylanilin, führen ohne besonders große Differenzen — eine Versuchsreihe in Dimethylanilin macht allein eine Ausnahme — zur doppelten Molekulargröße. Schmidlin gibt nun die Menge des in einer Benzollösung vorhandenen gelben

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 2471 [1908].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **37**, 2041 [1904].

Isomeren zu ca. 10 % an, ein Verhältnis, das er durch Wägung der ausgeschüttelten Peroxydmenge ermittelte. Dieses Verfahren wird sicherlich auf einen zu hohen Gehalt der Lösung an gelbem Triphenylmethyl führen, da während der Prozedur trotz der geringen Dissoziationsgeschwindigkeit stets neu gebildetes, gelbes Triphenylmethyl auftreten wird. Da außerdem die Distanz zwischen der Versuchstemperatur und der Schmelztemperatur des Benzols — 15—20° — eine weitere Minderung daran verursachen muß, so wird man annehmen dürfen, daß im schmelzenden Benzol kaum mehr als 5 % an dem gelben Isomeren enthalten sind. Eine so hohe Beteiligung der monomolekular aufgefaßten gelben Form paßt sich aber bei der verhältnismäßig geringen Genauigkeit der kryoskopischen Methode den Zahlen Gombergs noch an; sie würde einem Molekulargewicht von 463 entsprechen. Auffallend niedrig, aber unter sich vorzüglich übereinstimmend, sind jedoch die in Naphthalin gefundenen Werte für die Molekulargröße; eine Erklärung für den großen Abstand von den übrigen Bestimmungen (über 80 Einheiten) suchen Gomberg wie Schmidlin in der Möglichkeit, daß das Triphenylmethyl bei der verhältnismäßig hohen Schmelztemperatur des Naphthalins (80°) teilweise zersetzt sei. Was liegt nun näher als anzunehmen, daß diese »Zersetzung« identisch ist mit der durch die erhöhte Temperatur hervorgebrachten stärkeren Dissoziation in das monomolekulare, echte Triphenylmethyl? In den von Gomberg angegebenen Werten (im Durchschnitt 414) würde sich damit ausdrücken, daß das im schmelzenden Naphthalin gelöste Hexaphenyläthan zu 17.3 % in Triphenylmethyl gespalten ist.

Baeyer<sup>1)</sup> hat das Triphenylmethyl mit dem Stickoxyd verglichen auf Grund einer Reihe von Reaktionen, die den beiden gemeinsam sind. Der von Schmidlin entdeckte Umwandlungsvorgang fordert in der hier versuchten Deutung noch mehr zum Vergleich mit dem Stickstoffdioxid heraus, mit dem namentlich in Hinsicht auf die optische Veränderung, die die Dissoziation begleitet, vollkommene Übereinstimmung herrscht. Hier wie dort zerfällt eine farblose Verbindung in das farbige, höchst reaktionsfähige Semimere, dessen zentrales Atom abnormen Valenzausgleich zeigt; der Dissoziationsprozeß ist reversibel. Die Produkte der Dissoziation, Stickstoffdioxid und Triphenylmethyl<sup>2)</sup>, sind stark endothermische Verbindungen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 3019 [1902].

<sup>2)</sup> J. Schmidlin, Compt. rend. **139**, 733 [1904]. Es wäre wichtig, die (sicherlich) negative Wärmetönung des Vorgangs  $(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3 \rightarrow 2C(C_6H_5)_3$  exakt zu bestimmen und mit der des entsprechenden Prozesses:  $O_2N \cdot NO_2 \rightarrow 2NO_2 - 12.9 \text{ Cal.}$  zu vergleichen.

dungen. Und ebenso wie sich auf Grund unserer Erfahrungen über den Zusammenhang zwischen Sättigungszustand und Lichtabsorption die Farbe des Moleküls  $\text{NO}_2$  auf seine abnorm ungesättigte Natur, d. h. auf seinen hohen Gehalt an Affinitätsenergie, zurückführen läßt, so dürfen wir, wie ich glaube, auch für sein Ebenbild, das wahre Triphenylmethyl, lediglich in seinem Charakter als freies Radikal die Ursache der Färbung sehen.

Der eigentümliche Einfluß der drei Phenylgruppen auf den Zustand des Methankohlenstoffatoms entspränge also allein dem ungesättigten Charakter der Benzolkerne, wie ja auch das Stickstoffdioxyd nur der Kombination des Stickstoffs mit den beiden Sauerstoffatomen seine Eigenart in Reaktionsweise und Farbe, letztere ohne jeden chromogenetischen Faktor, verdankt. Damit würden alle Bemühungen, zur Erklärung der Farbe beim Triphenylmethyl chinoide Bindungsverschiebungen heranzuziehen, überflüssig. Gesättigt — in den Triphenylmethanderivaten — zeigt das Radikal Triphenylmethyl optisch wie chemisch durchaus geänderte Eigenschaften; in gleicher Weise ist auch in den Nitrokörpern, den Nitraten und Nitriten die Natur des Radikals Nitroxyl eine von Grund aus andere geworden.

#### 446. W. Manchot und J. R. Furlong: Über Isomerie bei Anilen (Schiffschen Basen).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg].

(Eingegangen am 5. August 1909).

Die bei der Kondensation aromatischer Aldehyde mit primären aromatischen Aminen entstehenden »Anile« sollten zufolge der Theorie von Hantzsch und Werner in zwei stereoisomeren Formen existieren. »Solche Fälle von Isomerie — schreiben V. Meyer und Jacobson<sup>1)</sup> — konnten indes bisher in keinem Falle mit voller Sicherheit nachgewiesen werden, trotzdem zahlreiche darauf hinzielende Versuche angestellt wurden«. In der Tat hat ein Mitarbeiter von Jacobson, Steinbrenck<sup>2)</sup>, eine Anzahl von Anilen zu diesem Zweck dargestellt und untersucht, aber keine Isomerie auffinden können.

Später haben Hantzsch und Schwab<sup>3)</sup> in den Schmelzpunkterscheinungen des Benzyliden-*p*-toluidins Andeutungen der Existenz

<sup>1)</sup> Organ. Chem., II. Bd., S. 509.

<sup>2)</sup> Dissertation Heidelberg 1896.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **34**, 822 [1901].