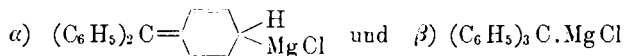


509. A. E. Tschitschibabin: Zur Frage nach der Existenz des zweiten isomeren Triphenylmethyl-magnesiumchlorids.

(Eingegangen am 14. August 1909.)

Etwa vor zwei Jahren¹⁾ wurde von mir die Meinung ausgesprochen, daß Schmidlins Arbeit über magnesiumorganische Verbindungen des Triphenyl-chlormethans keine überzeugenden Gründe für die Existenz von zwei isomeren Verbindungen enthält, da Schmidlins Folgerungen einestheils auf fehlerhaften Beobachtungen begründet waren, und anderenteils die von ihm angeführten Tatsachen auch eine andere Erklärungsweise zuließen.

Gemäß der ersten Untersuchung von Schmidlin²⁾ sollten die beiden isomeren Verbindungen, denen er die Strukturformeln:



zuschreibt, sich durch folgende Reaktionen unterscheiden lassen:

1. Beim Zerlegen mit Wasser bildet die α -Verbindung »Triphenylmethyl«, die β -Verbindung dagegen Triphenylmethan.

2. Mit Kohlendioxyd reagiert die α -Verbindung nicht, dagegen gibt die β -Verbindung hierbei Triphenyl-essigsäure in guten Ausbeuten.

3. Mit Benzaldehyd bildet sich aus der α -Verbindung nach der Oxydation des Reaktionsproduktes *p*-Benzoyl-triphenylmethan, aus der β -Verbindung aber β -Benzpinakolin.

Schon vor dem Erscheinen meiner Abhandlung hat Schmidlin die Unrichtigkeit der ersten Beobachtung zugegeben: in der Tat liefern beide Verbindungen mit Wasser Triphenylmethan; das »Triphenylmethyl« ist ein Nebenprodukt, welches bei der Darstellung der Magnesiumverbindung sich bildet. Von mir wurde dann gezeigt, daß das Triphenylmethylmagnesiumchlorid mit Kohlendioxyd, sowohl unter Bedingungen, bei welchen nach Schmidlin die α -Verbindung, als auch unter solchen, bei denen die β -Verbindung sich bilden soll, Triphenyl-essigsäure ergibt. Außerdem habe ich gefunden, daß mit Benzoylchlorid und Benzoesäureester unter mannigfachen Bedingungen sich das Benzpinakolin bildet, so daß auch bei diesen Reaktionen kein Unterschied im Verhalten der α - und der β -Verbindung beobachtet wird.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3965 [1907]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 4186 [1906].

In der Arbeit¹⁾, in welcher meine Veröffentlichung der Kritik unterworfen wurde, erkennt Schmidlin die Richtigkeit dieser Ergebnisse an und findet seinerseits, daß auch das Benzylchlorid mit beiden Verbindungen unter Bildung desselben, der benzoiden (β -)Struktur entsprechenden *unsymm.* Tetraphenyl-äthans reagiert.

Zur Bildung von zwei verschiedenen Produkten führt nur die Reaktion mit aromatischen Aldehyden. In der zitierten Abhandlung habe ich bereits darauf hingewiesen, daß diese Tatsache dadurch erklärt werden kann, daß neben der normalen Reaktion, welche zur Bildung des Benzopinakolinalkohols führt, unter gewissen Bedingungen eine Kondensationsreaktion stattfinden kann, welche die Entstehung des dem *p*-Benzoyl-triphenylmethan entsprechenden Carbinols zur Folge hat. Als Beispiel wurde von mir die Gleichung der Kondensation des Benzaldehyds mit dem Triphenylmethan angeführt. Doch habe ich damals gleichzeitig darauf hingewiesen, daß Versuche, die zur Aufklärung der Frage, welche Substanz an dieser Kondensation teilnimmt, angestellt wurden, noch nicht zu Ende geführt worden waren. Als wahrscheinlichste schlen mir damals die Voraussetzung, daß das *p*-Benzoyl-triphenylmethan sich aus dem »Triphenylmethyl« bildet, welches gemäß Gomberts Versuchen sehr leicht unter verschiedenen Bedingungen das Triphenylmethan liefert.

Gegen diese Voraussetzung wurde jedoch von Schmidlin eine sehr energische Kritik gerichtet. Er verwirft völlig die Möglichkeit der Kondensation, und er will, wie er sich ausdrückt, »noch durch drei einfache Versuche sicherstellen, daß nur die α -Magnesiumverbindung und nicht das Triphenylmethyl, das *p*-Benzoyl-triphenylmethan liefert«. Doch sind diese Versuche zu wenig zahlreich und, was die Hauptsache ist, allzu einfach, als daß sie etwas beweisen könnten²⁾.

Jeder, der mit den Kondensationsreaktionen bei Gegenwart von anorganischen Haloidverbindungen gearbeitet hat, weiß, wie launisch diese Reaktionen verlaufen und wie verschieden ihre Resultate in Abhängigkeit von dem Darstellungsverfahren und überhaupt von dem fast unerfaßbaren Unterschied in den Eigenschaften der Haloidverbindungen sein können. Namentlich die beiden ersten Schmidlinschen Versuche, welche beweisen sollen, daß das »Triphenylmethyl« mit

¹⁾ Diese Berichte 41, 426 [1908].

²⁾ Seine früheren Versuche, welche beweisen sollten, daß beim Zerlegen mit Wasser das »Triphenylmethyl« sich namentlich aus der α -Verbindung bildet, was er selbst später als unrichtig erkannte, waren ebenso überzeugend und auch ebenso einfach.

Benzaldehyd überhaupt nicht reagiert, haben den Fehler, daß von dem Verfasser ein »wasserfreies Magnesiumchlorid« von unbekannter Herkunft angewendet und außerdem von ihm die Möglichkeit überhaupt nicht berücksichtigt wurde, daß als Kondensationsmittel nicht nur das in Benzol unlösliche Magnesiumchlorid, sondern auch die lösliche magnesiumorganische Verbindung dienen kann. Es ist kein Wunder, daß unter diesen Bedingungen das »Triphenylmethyl« überhaupt nicht reagiert, während es unter anderen Versuchsbedingungen verschwindet, indem es in irgend eine Reaktion eintritt¹⁾. Im dritten Versuche reagierte die abfiltrierte Ätherlösung, welche nur Spuren Magnesium enthielt, nicht mit Benzaldehyd, sondern der Niederschlag, der nach dem Auflösen in Benzol das *p*-Benzoyltriphenylmethan lieferte. Daraus schließt der Verfasser, daß in die Reaktion die (α -)Magnesiumverbindung eintritt, da hierbei, wie er behauptet, alles »Triphenylmethyl« in der Ätherlösung bleibt. Diese Behauptung ist aber völlig unbegründet und widerspricht den Tatsachen, die Schmidlin selbst gefunden hat. In derselben Abhandlung kann man nämlich einige Seiten vorher²⁾ lesen: »Die reine α -Magnesiumverbindung läßt sich von Triphenylmethyl kaum trennen«, und noch eine Seite zurück sagt der Verfasser bei der Beschreibung der Darstellung des »Triphenylmethyls«: . . . »kann man das verdampfte Äthervolumen durch Nachfüllen mit absolutem Äther durch das Kühlrohr wieder ersetzen, ohne daß die ausgeschiedene Triphenylmethyl-Äther-Verbindung wieder in Lösung geht.« Da ich nun schon einige Male das »Triphenylmethyl« nach Schmidlins Verfahren dargestellt habe, bin ich völlig überzeugt, daß fast alles »Triphenylmethyl« sich im Niederschlage befinden konnte.

Die von mir zum Teil noch vor dem Erscheinen von Schmidlins Abhandlung ausgeführten Versuche, welche das Ziel hatten, die Rolle des »Triphenylmethyls« bei der Bildung des *p*-Benzoyl-triphenylmethans aufzuklären, sprechen vielmehr gegen die Beteiligung des »Triphenylmethyls« an der Kondensationsreaktion, wenn sie auch wegen der erwähnten Veränderlichkeit der Resultate von Kondensationsreaktionen solche Beteiligung immer noch nicht ausschließen. Die Beschreibung eines solchen Versuches soll hier Platz finden.

10g Triphenyl-chlor-methan wurden durch Einwirkung des aktivierten Magnesiums bei sehr energischer Reaktion in die Magnesiumverbindung umgewandelt, so daß der größte Teil des Äthers verdampft wurde. Dann wurden 60 ccm Benzol zugesetzt und das Ganze 3 Stunden am Rückfluß-

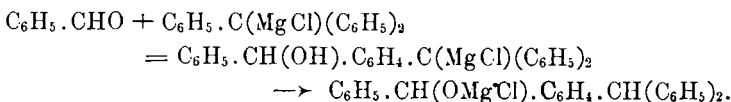
¹⁾ Siehe Schmidlin, diese Berichte **40**, 2326 [1907].

²⁾ loc. cit. S. 425.

kühler gekocht. Die Lösung wurde im Wasserstoffstrom vom Magnesium abfiltriert und zum Filtrat 4.5 g Triphenylmethyl und 6 g Benzaldehyd zugesetzt. Dabei trat ziemlich heftiges Aufkochen ein, und die Flüssigkeit erhielt eine intensiv rote Farbe. Nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler wurde das Produkt mit 20-proz. Salzsäure zerlegt. Nach dem Abdestillieren des mit Wasser und Natronlauge gewaschenen und mit Natriumsulfat getrockneten Benzols schieden sich 4 g Krystalle aus, welche sich als nur wenig mit Triphenylmethylperoxyd verunreinigtes Triphenylmethan erwiesen. Die Mutterlauge wurde einige Zeit auf dem Wasserbade in einer Glasschale erwärmt. Beim Auflösen des Rückstandes (9 g) in Eisessig schieden sich 0.5 g Benzpinakolin aus. Zu der Eisessiglösung wurden allmählich 2 g Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung zugesetzt, und dann wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Chromsäure-Farbe erwärmt. Das in Wasser eingegossene und mit Äther aufgenommene Oxydationsprodukt wurde nach dem Waschen der Ätherlösung mit Wasser und verdünnter Sodalösung und nach dem Abdestillieren des Äthers in einer kleinen Menge Eisessig aufgelöst, wobei 1.2 g Benzpinakolin sich ausschieden. Beim freien Verdampfen der Mutterlauge schieden sich noch 0.2 g Benzpinakolin und dann etwa 0.1 g Triphenylcarbinol ab. Der Rückstand stellte ein dickes Harz vor, welches weder beim Stehen, noch beim Auflösen in verschiedenen Lösungsmitteln krystallisierte. Auch das Einbringen eines Krystalls von *p*-Benzoyltriphenylmethan rief keine Krystallisation hervor. Eine zweite Oxydation mit 0.5 g Chromsäureanhydrid ließ ebensowenig ein krystallinisches Produkt entstehen.

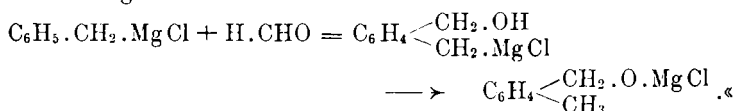
Ähnliche Resultate gab auch ein Versuch, welcher sich von dem beschriebenen dadurch unterschied, daß die Benzollösung der Magnesiumverbindung vom Magnesium-Überschuß nicht abfiltriert wurde.

Wenn ich hiernach auch, wie erwähnt, die Beteiligung des »Triphenylmethyls« an der Kondensationsreaktion nicht völlig verwerfen konnte, so veranlaßte mich doch der Umstand, daß ich in den beschriebenen und in weiteren Versuchen, bei welchen »Triphenylmethyl« zugesetzt wurde, die Bildung des *p*-Benzoyltriphenylmethans nicht konstatieren konnte, während es mir in anderen Versuchen, wie unten beschrieben ist, gelang, nicht nur unter Bedingungen, bei welchen nach Schmidlin die α -Verbindung, sondern auch unter solchen, bei welchen ausschließlich die β -Verbindung anwesend sein sollte, die Ursache der Bildung des *p*-Benzoyl-triphenylmethans in anderen Substanzen und vor allem in der Magnesiumverbindung selbst zu suchen. Namentlich kann man, außer der üblichen Reaktion der Magnesiumverbindung mit Aldehyden, welche zur Bildung des Benzopinakolinalkohols führt, eventuell noch die folgende Kondensationsreaktion erwarten:



In der diesbezüglichen Literatur fand ich eine sehr interessante Tatsache, welche die oben angeführte Voraussetzung äußerst wahrscheinlich macht. Tiffeneau und Delange¹⁾ haben nämlich gefunden, daß der Alkohol, welcher bei der Einwirkung des Formaldehyds auf das Benzylmagnesiumchlorid erhalten wird, nicht den Phenyl-äthylalkohol, welcher beim normalen Verlauf der Reaktion entstehen sollte, sondern den isomeren *o*-Toluyalkohol darstellt. Die Erklärung der Bildung dieses Alkohols, welche von den Verfassern vorgeschlagen wurde, ist völlig analog der oben angeführten Erklärung der Bildung des dem *p*-Benzoyltriphenylmethan entsprechenden Carbinols; die Verfasser sagen nämlich Folgendes:

»Man muß diese Reaktion so erklären, wie die klassischen Reaktionen der Bildung von aromatischen Alkoholen bei der direkten Anlagerung von Formaldehyd an Arylhydroxylamine, Phenolate usw., und annehmen, daß die Gruppe CH_2MgCl nicht direkt, wie bei anderen Reaktionen mit Magnesium, sondern indirekt eintritt, nämlich auf dieselbe Weise, wie die Gruppen .NH.OH und .ONa in den angegebenen Fällen. Die Reaktion kann demzufolge wie folgt durch Formeln ausgedrückt werden:



Der einzige Unterschied in den beiden Fällen, welcher darin besteht, daß die Substitution in einem Falle in *o*-Stellung, im zweiten aber in *p*-Stellung stattfindet, kann nicht als wesentlich anerkannt werden, da die Bildung von *o*- und *p*-Verbindungen bekanntlich oft bei denselben Kondensationsreaktionen bald gleichzeitig, bald aber in verschiedenen Fällen stattfindet.

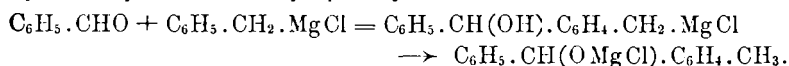
Um die Möglichkeit einer solchen Kondensation des Triphenylmethylmagnesiumchlorids auch für den hier in Rede stehenden Fall wahrscheinlich zu machen, mußte nun zunächst sicher bewiesen werden, daß diese Kondensation auch mit aromatischen Aldehyden eintritt. Es war dies auch besonders deshalb erforderlich, weil Tiffeneau und Delange in der zitierten Abhandlung angeben, daß bei anderen Aldehyden als dem Formaldehyd, und ebenso auch bei Ketonen die analoge Reaktion nicht statt hat²⁾. Das veranlaßte mich, Hells Versuche³⁾ zu wieder

¹⁾ Compt. rend. **137**, 573 [1903].

²⁾ Vor kurzem ist eine Abhandlung von Carré (Compt. rend. **148**, 1108 [1909]) über die Einwirkung der Xylylbromide auf den Formaldehyd erschienen. Dem Verfasser gelang es nur, normale Produkte zu erhalten. Aus der Abhandlung kann man aber nicht auf völlige Abwesenheit der Kondensationsprodukte schließen.

³⁾ Diese Berichte **37**, 453 [1904].

holen, welcher durch die Einwirkung des Benzylmagnesiumchlorids auf Benzaldehyd das normale Produkt, d. h. das Toluylenhydrat, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, erhielt, um die Frage aufzuklären, ob bei dieser Reaktion außer dem Toluylenhydrat auch Kondensationsprodukte entstehen, als welche hier die Alkohole Phenyl-*o*-tolyl- und Phenyl-*p*-tolyl-carbinol sich bilden sollten:



Die von mir ausgeführte Untersuchung zeigte, daß eine solche Kondensation in der Tat gleichzeitig mit dem normalen Verlauf der Reaktion statt hat. Die Bildung der genannten Alkohole wurde durch die Oxydation des Reaktionsprodukts mit Chromsäure und mit Chamaëleon bewiesen. Neben der Benzoesäure, welche bei der Oxydation aus dem Toluylenhydrat sich bildet, wurde im Oxydationsprodukt auch die Gegenwart von größeren Mengen der *o*-Benzoylbenzoesäure und Spuren der *p*-Benzoylbenzoesäure entdeckt. Diese zwei Säuren konnten sich nur aus dem *o*- bzw. *p*-Tolylphenylcarbinol bilden.

Zur Lösung des Benzylmagnesiumchlorids, welche auf übliche Weise aus 30 g sorgfältigst fraktionierten (Sdp. 178—178.5°) Benzylchlorids und 5 g Magnesium dargestellt wurde, wurden allmählich 22.5 g Benzaldehyd zugesetzt. Nach dem Zerlegen des Produkts mit Wasser und dann mit verdünnter Essigsäure wurde die Ätherlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand hinter das Fenster (im Winter) gestellt. Beim Stehen schieden sich 8 g Krystalle von Toluylenhydrat aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 68° schmolzen. Die von den Krystallen abgesaugte Mutterlauge wurde auf dem Wasserbad erwärmt und nochmals bei niedriger Temperatur stehen gelassen. Es schieden sich noch 5.6 g derselben Krystalle aus, und es hinterbleiben noch etwa 12 g eines nicht krystallisierenden Rückstandes.

7 g von diesem Rückstand und 36 g Kaliumbichromat, welches in 162 g Wasser + 54 g Schwefelsäure gelöst war, wurden 2 Tage am Rückflußkühler gekocht. Dabei bildete sich auf dem Boden ein klebriger grüner Niederschlag, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach basische Salze des Chromoxyds mit organischen Säuren darstellte. Durch wiederholtes Bearbeiten mit Lauge, dann mit verdünnter Schwefelsäure und Versetzen mit Äther wurden die Säuren in ätherische Lösung gebracht, aus welcher sie durch neues Bearbeiten mit Lauge in wäßrige Lösung übergeführt werden konnten. Die ätherische Lösung hinterließ nach Abdampfen des Äthers eine kleine Menge von Öl und

Krystallen. Beim Versetzen des Rückstandes mit ein wenig Essigsäure wurde die Menge der Krystalle etwas größer (0.35 g). Beim langsamen Umkrystallisieren der Krystalle aus heißem Eisessig schieden sich charakteristische, große, gelbe Nadeln von Anthrachinon aus (Schmelzp., Lösung in Schwefelsäure orange usw.).

Die beim Zerlegen der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschiedenen Säuren (5 g) wurden der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die mit Wasserdämpfen übergegangene Säure, mit Äther extrahiert, erwies sich nach dem Abdampfen der mit Natriumsulfat getrockneten Lösung als reine Benzoesäure.

Die auf dieselbe Weise abgeschiedene, nicht mit Wasserdampf übergegangene Säure (1.2 g) wurde durch vorsichtiges Zutropfen von verdünntem Ammoniak aufgelöst und die Flüssigkeit dann mit etwas Bariumchloridlösung versetzt. Dabei fiel eine kleine Menge von unlöslichem Bariumsalz aus.

Die vom Bariumsalz abfiltrierte Lösung wurde mit Salzsäure zerlegt und die ausgeschiedene Säure mit einer kleinen Menge Wasser gewaschen; nach dem Trocknen im Luftbade bei 60° wurde sie schließlich aus kochendem Xylol umkrystallisiert. Dabei wurden 0.7 g einer krystallinischen Säure erhalten, welche bei 127° schmolz. Eine Mischprobe mit *o*-Benzoyl-benzoesäure hatte denselben Schmelzpunkt. Aus Wasser krystallisiert die Säure mit Krystallwasser, welches sie bei 60° verliert. Bei der Destillation gibt die Säure Anthrachinon.

0.2080 g Sbst.: 0.5680 g CO₂, 0.0863 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₃. Ber. C 74.34, H 4.12.

Gef. » 74.47, » 4.60.

Demgemäß wurde hier ohne Zweifel die *o*-Benzoyl-benzoesäure erhalten. Das Anthrachinon, welches bei der Oxydation entstand, bildete sich aller Wahrscheinlichkeit nach aus derselben Säure.

Das in Wasser unlösliche Bariumsalz wurde mit Salzsäure behandelt, wobei sich aus dem Salze gelbliche Flocken bildeten. Beim Trocknen auf dem Filter wandelten sich die abfiltrierten Flocken in mit Öl durchtränkte Krystalle um. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Xylol konnte ich dann in kleiner Menge ein ungefärbtes krystallinisches Pulver erhalten, welches nach dem Aussehen und dem Schmp. 194° (Mischprobe) sich als *p*-Benzoyl-benzoesäure erwies.

Die Oxydation wurde einige Male wiederholt, wobei es immer gelang, eine kleine Menge Anthrachinon und die *o*-Benzoyl-benzoesäure mit Ausbeuten zu erhalten, die zuweilen besser als im vorigen Falle waren. Die Bildung von *o*-Benzoylbenzoesäure wurde auch bei der

Oxydation mit Chamäleon in neutraler Lösung konstatiert. Doch gelang es mir nur in diesem einzigen Falle, die *p*-Benzoylbenzoesäure in völlig reinem Zustande auszuscheiden, obwohl das unlösliche Bariumsalz in unbedeutender Menge sich immer bildete¹⁾.

Die angeführten Ergebnisse machen die Erklärung der Bildung von *p*-Benzoyltriphenylmethan durch eine Kondensationsreaktion äußerst wahrscheinlich, da die Stellung der Gruppe MgCl im Benzolkern in der Verbindung $C_6H_5.C(MgCl)(C_6H_5)_2$ völlig analog ist ihrer Stellung im Benzylmagnesiumchlorid, $C_6H_5.CH_2.MgCl$. Der Umstand, daß bei Schmidlin unter gewissen Bedingungen der Triphenylmethylmagnesiumchlorid-Darstellung (wenig Jod und milde Reaktion) das *p*-Benzoyltriphenylmethan, unter anderen Bedingungen (viel Jod, energische Reaktion) aber das Benzpinakolin sich bildet, kann einfach dadurch erklärt werden, daß verschiedene Bedingungen bald im Sinne der Kondensation, bald im Sinne der üblichen Reaktion Einfluß haben können.

Außerdem zwangen mich meine späteren Versuche, den Satz als unrichtig anzuerkennen, welchen ich auf Grund der ersten Versuche in folgenden Worten ausgesprochen hatte: »nur aus den Lösungen, die an Triphenylmethyl reich sind, gelang es zuweilen, das *p*-Benzoyltriphenylmethan zu erhalten«. Wenn auch Schmidlin in seiner Kritik diesen Satz vielmals als »ganz zutreffend« anerkannt, gelang es mir doch, die Bildung des *p*-Benzoyltriphenylmethans auch in einigen solchen Fällen nachzuweisen, wo nach Schmidlin nur die β -Verbindung vorhanden sein sollte. Auch unter den Bedingungen, welche bei der Darstellung von α -Verbindung inne gehalten werden, erhielt ich immer eine gewisse Menge Benzpinakolin.

Als Beispiel führe ich hier zwei Versuche an. Der Unterschied von Schmidlins Versuchen besteht nur darin, daß ich, anstatt das Produkt der Autoxydation an der Luft zu überlassen, es mit Chamäleon in Eisessiglösung oxydierte.

I. Es wurden 10 g Triphenylchlor-methan, 8 g Magnesium und 1 g Jod in absolutem Äther aufgenommen, wobei eine sehr energische Reaktion stattfand und ein bedeutender krystallinischer Niederschlag sich auschied. Das Reaktionsgemisch wurde am Rückflußkühler 1 Stunde gekocht, so daß der Äther zum größten Teil verdampfte. Dann wurden 60 ccm Benzol zugesetzt, wobei alle Krystalle sich auflösten. Die Benzollösung wurde

¹⁾ Von mir wurde auch die Oxydation des nach Tiffenau und Delange dargestellten Alkohols mit Chamäleon im Überschuß ausgeführt. Dabei bildete sich außer *o*-Phthalsäure auch eine in Wasser äußerst schwer lösliche Säure, aber in so unbedeutender Quantität, daß es mir nicht gelang, ihre Identität mit der Terephthalsäure festzustellen.

dann noch 2 Stunden gekocht und schließlich vom Magnesiumüberschuß im Wasserstoffstrom abfiltriert. Beim Zugießen von 5 g Benzaldehyd ging eine ziemlich energische Reaktion vor sich, bei welcher die Flüssigkeit sich rot färbte und ein Niederschlag erhalten wurde. Das Ganze wurde 1 Stunde fast bis zum Sieden des Benzols erwärmt, hierauf noch 10 Minuten gekocht und dann mit Wasser zerlegt. Die Magnesiumsalze wurden unter Absaugen abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Die Benzollösung wurde mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Abdestillieren des Benzols schieden sich beim Stehen Krystalle aus, welche mit Eisessig behandelt und abfiltriert wurden (1.9 g). Durch Kochen mit ein wenig Eisessig konnte man das Triphenylmethylperoxyd (0.4 g) von dem Triphenylmethan trennen.

Die Eisessiglösung wurde mit Chromsäureanhydrid (2 g) erst in der Kälte und dann beim Erwärmen oxydiert, das Produkt mit Wasser versetzt und in Benzol aufgenommen. Die Benzollösung wurde mit Wasser und Sodalösung gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Benzols schieden sich Krystalle aus. Durch Absaugen und Umkrystallisieren aus heißem Eisessig konnte man 1.9 g Krystalle mit den Eigenschaften des reinen β -Benzpinakolins abscheiden. Die Mutterlauge setzte bei langsamen Verdampfen des Eisessigs noch eine neue Menge von Krystallen ab. Durch Umlösen dieser Krystalle aus heißem Eisessig wurde 1 g reines *p*-Benzoyl-triphenylmethan erhalten, wie der Schmelzpunkt der gemischten und reinen Probe (erst 150°, dann 164°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol direkt 164°), die Fähigkeit, sich in Schwefelsäure mit gelb-oranger Farbe aufzulösen, beim Erhalten an der Luft gelb zu werden usw. zeigen.

Der Rest (4 g) wurde nochmals mit 1 g Chromsäureanhydrid in Eisessig oxydiert. Nach dem oben beschriebenen Behandeln schied er 1 g Krystalle vom Schmelzpunkt und den anderen Eigenschaften des Triphenylcarbinols aus, und es blieb noch eine gewisse Menge vom nichtkrystallisierendem Harz übrig.

II. Aus 10 g Triphenyl-chlor-methan, 3 g Magnesium und 0.2 g Jod wurde die Magnesiumverbindung unter genauem Innehalten der von Schmidlin zur Darstellung der α -Verbindung vorgeschriebenen Verhältnisse¹⁾ hergestellt. Nach dem Zusatz von Benzol wurden 5 g Benzaldehyd zugegossen. Die eintretende Reaktion machte sich durch Selbsterwärmung bemerkbar; nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit rot. Nach Zerlegen mit Wasser und Behandeln mit verdünnter Essigsäure schieden sich aus der Benzollösung 4.6 g Peroxyd und nach Abdestillieren des Benzols noch 1.4 g Krystalle ab, welche sich als ein Gemisch von Peroxyd und Triphenylmethan erwiesen. Der Rest (6 g) gab nach der Oxydation mit 2 g Chromsäureanhydrid in Eisessig nur eine kleine Menge (0.3 g) Benzpinakolin. Das übrige Oxydationsprodukt stellte ein dickes, nicht krystallisierendes Harz vor.

Die Resultate des ersten Versuchs (und noch zweier analoger) zeigen, daß falls die α -Verbindung überhaupt existiert, sie im Verleiche mit der β -Verbindung jedenfalls nicht so labil ist, wie Schmid-

¹⁾ Diese Berichte 40, 2325 [1907].

lin es annimmt. Als einzig möglicher Ausweg bleibt aber, wie es mir scheint, nur die Hypothese einer enantiotropen Tautomerie (in Lösungen) der α - und β -Verbindung. Doch eine solche Voraussetzung ist mindestens unnötig.

Übrigens finden sich auch in Versuchen von Schmidlin selbst einige Tatsachen, welche beweisen, daß seine α -Verbindung bei weitem nicht so labil ist, wie er in jener Abhandlung behauptet, welche der Kritik meiner Arbeit gewidmet ist. Trotzdem, daß er mir einen besonders scharfen Vorwurf daraus machte, daß ich die α -Verbindung beim Zusatz von viel Jod und dabei bei energischer Reaktion darstellen wollte, gibt er in seiner ersten Abhandlung für die Darstellung der α -Verbindung die Vorschrift, »die Lösung zu möglichst heftigem Sieden zu erhitzen, damit sich die Magnesiumverbindung größtenteils als Pulver oder als Kruste abscheidet«. Dementsprechend gibt Schmidlin in dem Absatz, in welchem die Darstellung der α -Verbindung beschrieben ist, folgende Verhältnisse an:

»10 g Triphenylchlormethan wurden mit 0.4 g Jod, 2 g Magnesium und 50 ccm sorgfältigst getrocknetem Äther während 1½ Stunden im langsamen Wasserstoffstrom zu recht lebhaftem Sieden erhitzt, so daß sich ein Teil der Magnesiumverbindung als weiße Kruste abschied.« Und namentlich unter diesen Bedingungen, das ist bei bedeutender Menge Jod und energischem Kochen, erhielt er verhältnismäßig sehr gute Ausbeuten an *p*-Benzoyltriphenylmethan, während er hierbei, wie es scheint, die Bildung des Benzpinakolins nicht nachweisen konnte.

Die Tatsache, daß das Triphenylmethylmagnesiumchlorid mit allen Reagenzien mit Ausnahme der Aldehyde unter allen Bedingungen dieselben normalen Produkte gibt, zwingt Schmidlin, noch eine Nebenhypothese aufzustellen, gemäß welcher »die labile α -Verbindung durch manche Reagenzien eine Umlagerung erfahren kann, so daß beide Magnesiumverbindungen oft nur im Sinne der beständigen β -Form reagieren . . .«¹⁾. Andererseits sagt er, gerade »Benzaldehyd setzt sich mit Magnesiumverbindungen besonders leicht und in besonders glatter Weise um«²⁾.

Wie die Untersuchungsergebnisse bei der Einwirkung des Benzaldehyds auf das Benzylmagnesiumchlorid zeigen, ist die letztere Voraussetzung völlig unrichtig. Übrigens stehen auch Schmidlins Versuche ebenso wie die meinigen, welche die Einwirkung des Benzaldehyds auf das Triphenylmethylmagnesiumchlorid betreffen, mit diesem Satz in Widerspruch. Weder mir, noch Schmidlin gelang es, bei dieser Reaktion den Benzpinakolinalkohol in reinem Zustande abzu-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4192 [1906].

²⁾ Diese Berichte **41**, 429 [1908].

scheiden, obschon diese Substanz eine ziemlich gute Krystallisationsfähigkeit besitzt. Die Magnesiumverbindung, welche unter Verhältnissen dargestellt wurde, bei welchen mit Kohlendioxyd 90% Ausbeute an Triphenylessigsäure zu erhalten waren, gab trotzdem mit Benzaldehyd — gleichgültig, ob mit Benzol gar nicht erwärmt oder aber anhaltend gekocht wurde — als Hauptprodukt immer nur ein nichtkrystallisierendes Harz. Die Umwandlungsprodukte des Benzpinakolinalkohols konnten ebenfalls nicht in Ausbeuten erhalten werden, welche den theoretischen nahe kamen¹⁾.

Endlich scheint mir die obige Hypothese von Schmidlin auch schon aus dem Grunde wenig wahrscheinlich, weil auf Grund derselben das ungefärbte, beständige, benzoide Triphenylchlormethan bei der Reaktion mit Magnesium aus unbegreiflichen Gründen nicht die ihm entsprechende, ebenfalls beständige β -Magnesiumverbindung geben soll, sondern die erst durch Isomerisation entstehende α -Form, welche übrigens ihrerseits außerordentlich labil ist und leicht in die beständige β -Form übergeht.

Die Ergebnisse der vorangehenden Ausführungen können in folgenden Sätzen zusammengefaßt werden:

1. Alle Reaktionen des Triphenylmethylmagnesiumchlorids mit Ausnahme der Reaktion mit Aldehyden führen zur Bildung der normalen Produkte mit der benzoiden Struktur $(C_6H_5)_3C.MgCl$.

2. Die Reaktion der Aldehyde mit dem Benzylmagnesiumchlorid, welches die Gruppe $MgCl$ in einer Stellung zum Benzolkern enthält, die der Stellung derselben Gruppe in Triphenylmethylmagnesiumchlorid völlig analog ist, verläuft in zwei verschiedenen Richtungen, a) unter Bildung des normalen Produkts und b) unter Bildung des Kondensationsprodukts.

3. Im Gegensatz zu Schmidlins Behauptung verläuft die Reaktion der aromatischen Magnesiumverbindungen mit Aldehyden unter Umständen sehr kompliziert, so daß sie weniger als irgend eine andere Reaktion zur Beurteilung der Konstitution von Magnesiumverbindungen dienen kann.

4. Deswegen gibt es keine Tatsachen, welche die Annahme, daß ein zweites isomeres (α -)Triphenylmethylmagnesiumchlorid existiert, notwendig machen.

¹⁾ Die Reaktion des Benzylmagnesiumchlorids mit Formaldehyd verläuft ebenfalls kompliziert; außer dem *o*-Toluyllkohol werden dabei immer ziemlich große Mengen hoch siedender Produkte erhalten.