

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + 8 \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_3$. Ber. Sr 9.23, C 30.36, H 6.80.

Gef. » 9.21, » 30.10, » 6.80.

Im Anschluß an die Untersuchung der Glycerinate haben wir Additionsverbindungen von Erdalkalien und Zuckeralkoholen, wie Erythrit und Mannit, dargestellt, über die später berichtet wird.

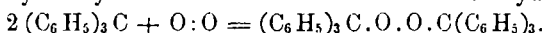
Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

207. Julius Schmidlin, Julius Wohl und Hans Thommen: Einwirkung von Triphenylmethyl auf Chinone.

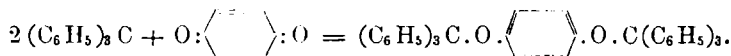
[Mitteilung aus dem Chem. Labor. des Schweizer. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 25. April 1910.)

Triphenylmethyl bildet mit Luftsauerstoff ein Peroxyd:



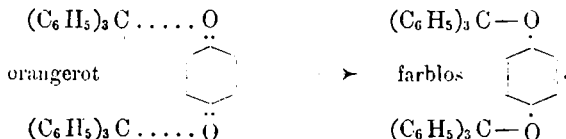
Genau ebenso verbindet sich Chinon mit Triphenylmethyl, nicht etwa ähnlich anderen Ketonen, nur zu einem lockeren Additionsprodukt, sondern zu einem gleich dem Peroxyd stabilen Körper, dem Triphenylmethyläther des Hydrochinons:



Dieser farblose Äther ist indessen nicht das erste Einwirkungsprodukt, sondern man beobachtet beim Vermischen der gelben Lösungen von Triphenylmethyl und Chinon zuerst eine tief orangerote Färbung, die jedoch bald wieder verschwindet. Irgend eine ähnliche Farbvertiefung läßt sich bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf Triphenylmethyl nicht bemerken.

Das orangerote, unbeständige Additionsprodukt besteht entweder aus Chinon und aus der chinoiden Form des Triphenylmethyls, oder es ist eine dem Chinhydrone ähnliche Molekularverbindung, die dem kürzlich von Baeyer entdeckten unbeständigen, gefärbten Anlagerungsprodukt von Phenol und Triphenylchlormethan entspricht.

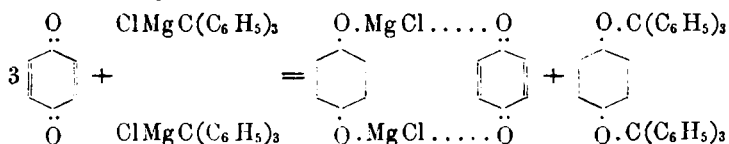
Im Sinne der Ansichten Baeyers und Werners würde sich unter Zugrundelegung der von Willstätter und Parnas¹⁾ gegebenen Chinhydrone-Formel folgendes Formelbild ergeben:



¹⁾ Diese Berichte **41**, 1464 [1908].

Dieser Hydrochinonäther zeigt die den Triphenylmethan-Derivaten eigene lockere Bindung des Triphenylmethylrestes. Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (240°) zerfällt er in Triphenylmethyl und Chinon, das sich fast quantitativ heraussublimieren läßt; in konzentrierter Schwefelsäure erfolgt ähnlich, wie bei dem von Baeyer¹⁾ beschriebenen Phenyläther des Triphenylcarbinols, augenblickliche Lösung unter Zerfall in Hydrochinon und Triphenylcarbinol.

Auffällig ist besonders das Verhalten von Triphenylmethylmagnesiumchlorid gegen Chinon, das in scharfen Gegensatz zum Verhalten anderer Magnesiumverbindungen tritt, welche mit Chinonen Chinole²⁾ und analoge Körper³⁾ liefern. Triphenylmethylmagnesiumchlorid wirkt dagegen zunächst reduzierend auf Chinon und bildet Chinhydron und Triphenylmethyl, das sich mit überschüssigem Chinon zum Hydrochinonäther verbindet:



Der Hydrochinonäther entsteht aus Triphenylmethylmagnesiumchlorid in besonders guter Ausbeute. Deshalb haben wir die Magnesiumverbindung noch auf eine Reihe von Chinonen zur Einwirkung gebracht. Nur das *p*-Chinon vermag, als eines der am stärksten oxydierend wirkenden Chinone⁴⁾, sich mit Triphenylmethyl zu verbinden, während schon dem Toluchinon diese Fähigkeit abgeht. Obschon auch Toluchinon, *o*-Benzochinon, α - und β -Naphthochinon mit der Magnesiumverbindung zum Teil reagieren und auch Triphenylmethyl bilden, so bleibt letzteres unverbunden neben dem Chinon. Phenanthrenchinon und Anthrachinon sind ohne jede Einwirkung auf die Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans.

Bei der Durchföhrung dieser Reaktion beim *o*-Benzochinon und β -Naphthochinon erhielten wir stets beträchtliche Mengen eines schwarzen, sehr schwer löslichen Pulvers. Die dabei aus dem β -Naphthochinon erhaltene schwarze Substanz erwies sich als identisch mit dem von Stenhouse und Groves⁵⁾ seinerzeit entdeckten Dinaphthyl-dichinhydron:

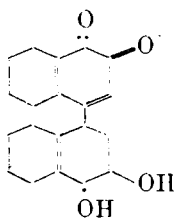
¹⁾ Diese Berichte **42**, 2625 [1909].

²⁾ Bamberger und Blangey, diese Berichte **36**, 1625 [1903].

³⁾ Haller und Guyot, Compt. rend. **138**, 327 [1904]. Werner und Grob, diese Berichte **37**, 2887 [1904].

⁴⁾ Valeur, Compt. rend. **125**, 872 [1897].

⁵⁾ Stenhouse und Groves, Ann. d. Chem. **194**, 202 [1878].



Als wir nun die Beobachtung machten, daß sich auch aus dem *o*-Chinon ein ähnlicher, schwer löslicher, schwarzer Körper erhalten lasse, drängte sich uns sofort die Vermutung auf, die beiden schwarzen Körper aus *o*-Chinon und β -Naphthochinon seien analoge Polymerisationsprodukte. Wir wurden darin noch bestärkt, als wir unter den von Stenhouse und Groves beim β -Naphthochinon angewandten Bedingungen, beim Übergießen von *o*-Chinon mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls zu dem schwarzen Körper gelangten. Es ist uns seitdem gelungen, dieses Polymerisationsprodukt des *o*-Chinons unter Umgehung der schwierigen Darstellung von *o*-Chinon, direkt aus Brenzcatechin mit Wasserstoffsperoxyd in verdünnter Schwefelsäurelösung zu erhalten. Dabei scheidet sich ein schwer lösliches, mikrokristallines, schwarzes Sulfat ab, das beim Waschen mit Wasser die Schwefelsäure abgibt. Mit der weiteren Untersuchung der Substanz sind wir noch beschäftigt.

Hydrochinon-bis-triphenylmethyläther,
 $(C_6H_5)_3C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$.

a) Aus Triphenylmethyl und Chinon.

24 g Triphenylchlormethan, gelöst in ca. 100 ccm absolut trockenem Benzol, werden mit 42 g trockenem, molekularem Silber versetzt. Als Gefäß dient ein mit aufgeschliffenem (Glasstopfen¹⁾ und seitlichem Ansatzrohr versehener Kolben. Der Glasstopfen enthält zugleich ein Glasrohr, das ziemlich tief in den Kolben hineinreicht und durch welches man schon vor der Beschickung Wasserstoff einleitet. Man läßt den gefüllten Kolben während mehrerer Tage unter Wasserstoff-Überdruck stehen, wobei man häufig kräftig durchschüttelt. Ein Kölbchen wird mit 7 g Chinon und etwas trockenem Benzol beschickt, hierauf wird es mit Wasserstoffgas gefüllt. Man läßt nun die klare, über dem Silber stehende Triphenylmethyllösung unter Vermeidung von Luftzutritt in das Kölbchen hineinfließen. Man beobachtet sofort beim Zusammentreffen mit Chinon eine starke, orangerote Färbung, die bald wieder verschwindet; zugleich erfolgt eine merkliche Erwärmung des Kölbchens. Man kocht den Inhalt des Kölbchens noch während mehrerer Stunden am Rückflußkühler, wobei man Wasserstoff einleitet. In der heißen Lösung haben sich bereits 0.7 g von dem unreinen Hydrochinonäther abgeschieden (Schmp. 195—220°). Nach dem Abkühlen scheiden sich weitere 5.6 g ab (Schmp. 195—220°). Die Benzollösung hinterläßt nach dem Eindunsten 8 g Rückstand. Mittels Alkohol wird das überschüssige Chinon herausgelöst; es

¹⁾ Die Verwendung von Kautschukstopfen ist bei allen Arbeiten mit molekularem Silber zu verwerfen, weil das Silber allzu leicht durch ganz geringe, aus dem Kautschuk stammende Mengen von Schwefel »vergiftet« wird.

hinterbleiben 3.5 g (Schmp. 180—205°). Ausbeute an Rohprodukt 9.8 g, nach mehrmaligem Umkrystallisieren bleiben 6.1 g reine Substanz vom Schmp. 235°. Peroxyd ist dabei nicht entstanden.

In gleicher Weise wurde aus 24 g Triphenylchlormethan und 42 g molekularem Silber eine Triphenylmethyllösung in Benzol bereitet, die man unter starker Kühlung im Kältegemisch mit dem Chinon zusammenbrachte. Das Kölbchen wurde zugeschmolzen und mehrere Tage im Kältegemisch aufbewahrt. Auch diese Benzollösung lieferte, mit 7 g Chinon in der Kälte behandelt, 5.7 g Hydrochinonäther.

Im kleinen als Reagensglasversuch durchgeführt, mißlingen diese Versuche in der Regel: man erhält beim Anarbeiten des Rohproduktes nur Peroxyd und keinen Hydrochinonäther. Das mag zum Teil daran liegen, daß beim kurzen Schütteln von Triphenylchlormethan-Lösungen mit Silber, Quecksilber oder Zink im Reagensglas ein großer Teil des Chlorids unverändert bleibt; nach dem Filtrieren im Wasserstoffstrom genügt etwas Feuchtigkeit, um Salzsäure abzuspalten, die mit dem Chinon dann Chinhydrin bildet.

b) Aus Triphenylchlormethan, Chinon und Zinkstaub.

Diese Methode ist zur Darstellung des Hydrochinonäthers die bequemste.

3 g Chinon und 7.8 g Triphenylchlormethan werden in trockenem Benzol gelöst und mit 20 g Zinkstaub versetzt. Man läßt unter häufigem Umschütteln 24 Stunden stehen.

Die Benzollösung wird abfiltriert, der Rückstand wird mit Benzol wiederholt ausgekocht. Die vereinigten Benzolfiltrate werden eingedampft, der Rückstand mittels Alkohol vom überschüssigen Chinon befreit und mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 2.8 g. Da sich Triphenylchlormethan mit Zink nur zu zwei Dritteln zu Triphenylmethyl umsetzt¹⁾, weil sich zugleich ein unlösliches Chlorzinkdoppelsalz des Triphenylchlormethans bildet, so ergeben sich nur 5.2 g berechnete Ausbeute an Hydrochinonäther.

Molekulares Silber gibt, wenn es nicht in sehr großem Überschuß vorhanden ist, viel geringere Ausbeuten. 6 g Triphenylchlormethan, 6.5 g Chinon und 9 g molekulares Silber ergaben nur 0.35 g reinen Hydrochinonäther neben 0.25 g Peroxyd. Durch Kondensation von Triphenylchlormethan und Hydrochinon ließ sich der Äther nicht erhalten.

c) Aus Triphenylmethyl-magnesiumchlorid und Chinon.

10 g in Benzol gelöstes Chinon wurden zu einer im Wasserstoffstrom filtrierten²⁾ Lösung von aus 20 g Triphenylchlormethan dargestellter β -Verbindung des Triphenylmethyl-magnesiumchlorids hinzugefügt. Die Lösung färbte sich unter Erwärmung dunkelblaugrün unter Abscheidung eines starken Niederschlages. Nach einstündigem Kochen wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die Benzollösung wurde eingedampft, der Rückstand mittels Alkohol vom entstandenen Chinhydrin befreit und mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 6 g.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1825 [1902].

²⁾ Diese Berichte 41, 423 [1908].

Hydrochinon-*bis*-triphenylmethyläther bildet feine, seiden-glänzende, farblose Nadelchen vom Schmp. 235° (korr. 241°). Der Äther schmilzt erst farblos; steigert man die Temperatur ein wenig, so färbt sich die Schmelze gelbrot, beim sofortigen Abkühlen entfärbt sie sich wieder. Bei der Temperatur, wo die Gelbfärbung eintritt, beginnt das Heraus-sublimieren des Chinons, das man fast quantitativ gewinnen kann.

0.1074 g Sbst.: 0.3486 g CO₂, 0.0553 g H₂O. — 0.1287 g Sbst.: 0.4183 g CO₂, 0.0656 g H₂O.

C₄₄H₃₄O₂. Ber. C 88.88, H 5.72.
Gef. » 88.46, 88.72, » 5.72. 5.66.

0.1206 g Sbst: gelöst in 16.84 g Benzol, ergab 0.060° Gefrierpunktserniedrigung.
0.2225 » » : » » 16.84 » » , » 0.114° »
0.3280 » » : » » 16.86 » » , » 0.170° »

C₄₄H₃₄O₂. Ber. Mol.-Gew. 594. Gef. Mol.-Gew. 596, 580, 573.

In Alkalien und auch in konzentrierter Salzsäure verändert sich der Äther selbst beim Erhitzen nicht, in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich leicht mit gelber Farbe unter Zerfall in Triphenylcarbinol und Hydrochinon. 0.2372 g Sbst., in 3 ccm Schwefelsäure gelöst und mit 75 ccm Wasser gefällt, ergaben 0.2120 g Triphenylcarbinol = 89 % der angewandten Substanz. Berechnet 87.5 % für den Hydrochinon-*bis*-triphenylmethyläther.

In kaltem Petroläther, Ligroin, Alkohol und Äther ist die Substanz fast unlöslich; nicht viel besser löst sie sich in kaltem Aceton, Eisessig und Amylacetat. In kaltem Benzol wenig löslich, wird sie auch von heißem Benzol schwer aufgenommen, etwas leichter von Chloroform.

Einwirkung von Triphenylmethyl-magnesiumchlorid auf andere Chinone.

Die Magnesiumverbindung gibt die besten Ausbeuten an Hydrochinonäther. Wir haben sie deshalb zur Prüfung des Verhaltens verschiedener Chinone gewählt. Die reaktionsfähigen Chinone ergeben dabei unter Reduktion zum Chinhydrin Triphenylmethyl. Es zeigt sich also bei diesen Versuchen zugleich, ob die betreffenden Chinone fähig sind, mit dem Triphenylmethyl in Reaktion zu treten.

Toluchinon. 9.2 g auf 14 g Triphenylchlormethan geben unter Erwärmung blaugrüne Fällung. Neben 0.01 g Peroxyd und viel Triphenylcarbinol wurde viel Toluchinhydrin nachgewiesen.

o-Benzochinon wurde nach Willstätter und Pfannenstiel¹⁾ dargestellt. Sobald die Abscheidung der roten *o*-Chinon-Krystalle beim

¹⁾ Diese Berichte 38, 2244 [1905].

Eineugen der ätherischen Lösung stattgefunden hatte, wurde die ätherische Lösung von den Krystallen abgegossen; nachdem der Kolben mit Wasserstoff gefüllt worden war, ließ man dann die Benzol-lösung der Magnesiumverbindung zufließen. Es trat Erwärmung und dunkelgrüne Färbung ein.

Man erhielt neben 0.11 g Peroxyd 0.7 g eines schwarzen, in Benzol unlöslichen Pulvers. Es ist in Alkalien mit blauer Farbe löslich.

α -Naphthochinon ergab bei der Einwirkung auf Triphenylmethylmagnesiumchlorid 1 g Peroxyd neben 0.3 g α -Hydronaphthochinon vom Schmp. 173°, das durch Oxydation in Naphthochinon verwandelt werden konnte.

β -Naphthochinon ergab neben 0.8 g Peroxyd und 5.2 g Triphenylmethan 7.7 g eines schwarzen, sehr schwer löslichen Pulvers, das als identisch mit dem von Stenhouse und Groves¹⁾ entdeckten Dinaphthylidichinhydrone erkannt wurde. Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig oder mit konzentrierter Salpetersäure erhält man das von Stenhouse und Groves beschriebene orangefarbene Dinaphthylidichinon.

208. E. Wedekind und F. Paschke: Über den Einfluß der Konstitution auf die Zerfallsgeschwindigkeit quartärer Ammoniumsalze.

(40. Mitteilung²⁾ über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 18. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Schon vor einigen Jahren — bevor es also gelang, den Mechanismus der sogenannten Autoracemisation optisch-aktiver Ammoniumsalze zu erklären³⁾ — wies der eine⁴⁾ von uns darauf hin, daß die Geschwindigkeit dieses Vorganges nicht nur vom Lösungsmittel, sondern auch von der chemischen Natur der Anionen und Kationen ab-

¹⁾ Ann. d. Chem. **194**, 202 [1878].

²⁾ Die 39. Mitteilung (Kinetik des Zerfalls quartärer Ammoniumsalze in Chloroform) erscheint in der Zeitschrift für physikalische Chemie; die beiden vorletzten Mitteilungen s. diese Berichte **42**, 2138 und 2142 [1909].

³⁾ E. Wedekind und F. Paschke, diese Berichte **41**, 2659 [1908]; vergl. H. v. Halban, *ibid.* **41**, 2417 [1908].

⁴⁾ E. Wedekind, *Ztschr. f. Elektrochem.* **12**, 332, 333 [1906].