

quantitativer Ausbeute als farbloses Öl, das in der Kälte erstarrt und einen scharfen, stechenden Geruch besitzt. Der Schmelzpunkt der möglichst gereinigten Substanz liegt bei 18–20°. Unter einem Druck von 15 mm siedet sie bei 118–120°.

0.2209 g Sbst.: 0.2890 g CO₂, 0.0759 g H₂O. — 0.3032 g Sbst.: 0.4324 g AgCl.

C₆H₈O₃Cl₂. Ber. C 36.2, H 4.0, Cl 35.6.

Gef. » 35.7, » 3.8, » 35.3.

Der Ester zeigt eine kirschrote, intensive Eisenchloridreaktion. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erleidet er die »Ketonspaltung«, indem er sich gleichzeitig mit brauner Farbe löst. Durch Ausäthern erhält man als Spaltungsprodukt ein braunes Öl, das durch Destillation gereinigt wurde. Es siedet bei 167–172° und erstarrt in der Kälte zu farblosen Krystallen, die bei 43° schmelzen. Der Geruch ist äußerst stechend, auf der Haut ruft die Substanz schmerzhaft Entzündungen hervor. Durch alle diese Eigenschaften ist sie als das symm. Dichlor-aceton, CH₂Cl.CO.CH₂Cl, charakterisiert, welches als Spaltungsprodukt des α,γ-Dichlor-acetessig-esters zu erwarten war.

Bei den beschriebenen Versuchen bin ich von den HHrn. Dr. Emil Kleisinger und Dr. Alexander Ruthing in dankenswerter Weise unterstützt worden.

546. J. Mouben und Th. Arendt: Über sekundäre Anthranilsäuren und den Übergang ihrer Nitrosoderivate in eine eigentümliche Klasse intensiv roter, wasserlöslicher Substanzen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Dezember 1910.)

Es ist vor einiger Zeit gezeigt worden, daß mit Hilfe der rauchenden Salzsäure durch Natriumnitrit eine Anzahl am Stickstoff alkylierter Anthranilsäuren und Anthranilsäureester im Kern nitrosiert werden können, indem die Nitrosogruppe in *para*-Stellung zum Stickstoff tritt.

Die zu prächtig grünen, schön krystallisierenden Verbindungen führende Reaktion gibt auch in solchen Fällen gute Resultate, wo eine Darstellung und Umlagerung des Nitrosamins nicht ausführbar ist.

Außer im Hinblick auf die Fischer-Heppsche Umlagerung waren die neu gewonnenen Nitrosoverbindungen von Interesse für uns

durch die Spaltung in Alkylamin und Chinonoxim-carbonsäure, die von Houben und Brassert¹⁾ zuerst ausgeführt, von Houben und Kellner²⁾ zu einer äußerst glatten und bequemen gestaltet werden konnte.

Zur Ausdehnung dieser Reaktion versuchten wir zunächst, den Acetonrest in die Anthranilsäure einzuführen, und wir fanden ein bequemes Verfahren zur Gewinnung der Acetyl-anthranilsäure. Dagegen gelang es hier weder durch direkte Substitution, noch durch Umlagerung des Nitrosamins, die 5-Nitroso-acetyl-anthranilsäure zu erhalten.

Abgesehen von der Möglichkeit, durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Acetyl- und Acetyl-methyl-anthranilsäure zum Phenylamino- bzw. Phenylmethylamino-aceton zu gelangen, interessierte es uns aber besonders, einen genaueren Einblick als bisher in die Fischer-Heppische Umlagerung zu erlangen. Überlegungen, auf die hier noch nicht näher eingegangen werden kann, veranlaßten uns schon früher³⁾ zu dem Versuch, tertiäre, d. h. am Stickstoff disubstituierte Anthranilsäuren im Kern zu nitrosieren, und merkwürdigerweise ergab es sich, daß solche Anthranilsäuren in keiner Weise nitrosiert werden konnten. Neuerdings ist es uns, wie im experimentellen Teile beschrieben, zwar geglückt, den Dimethyl-anthranilsäure-ester in ein Kernnitrosoderivat zu verwandeln. Allein es zeigte sich, daß bei der Nitrosierung ein Methyl vom Stickstoff entfernt und unter gleichzeitiger Verseifung 5-Nitroso-monomethyl-anthranilsäure gebildet worden war.

Nachdem sich dieser Weg, zu Nitrosoderivaten tertiärer Anthranilsäuren zu gelangen, als ungangbar erwiesen hatte, suchten wir eine im Kern nitrosierte sekundäre Anthranilsäure, z. B. die 5-Nitroso-methylanthranilsäure nachträglich zu alkylieren oder zu acylieren. Dabei erhielten wir außerordentlich überraschende Resultate: Es vollzieht sich ein jäher Farbumschlag; die intensiv grünen Nitrososäuren verwandeln sich in blutrote, in Wasser überaus lösliche Verbindungen mit neuen charakteristischen Eigenschaften.

Obschon wir eine ziemliche Reihe dieser roten Verbindungen mit Hilfe verschiedener Nitroso-alkylanthranilsäuren und ihrer Abkömmlinge einerseits und von Jodalkylen, Säureanhydriden und -chloriden andererseits erzeugen konnten, haben wir erst eine einzige derselben

¹⁾ J. Houben und Walter Brassert, diese Berichte **40**, 4739 [1907].

²⁾ J. Houben und Erich Kellner, diese Berichte **42**, 2757 [1909].

³⁾ J. Houben, diese Berichte **42**, 3189 [1909].

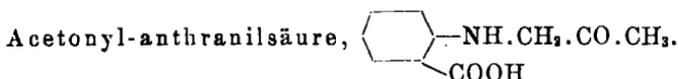
isolieren können, und zwar das Pyridinsalz einer Säure, die beim Schütteln einer Pyridinlösung von 5-Nitroso-methylantranilsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht. Es gelang auch, den Stickstoff der Substanz zu bestimmen. Bei der etwas später angesetzten Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung war indessen schon Zersetzung eingetreten.

Nach dem Ergebnis der Stickstoffbestimmung ist in der Tat ein Acetyl in die Nitroso-methylantranilsäure eingetreten. Angesichts der merkwürdigen Eigenschaften der neuen Substanzen muß es aber vorläufig noch unentschieden gelassen werden, an welcher Stelle das Acetyl eingetreten ist. Vielleicht ist eine chinoide Formel in Betracht zu ziehen, da die blutrote Farbe der neuen Körperklasse sowohl in saurer wie neutraler, wie alkalischer Lösung bestehen bleibt, während nach der Pilotyschen Regel wahre Nitrosokörper im gelösten bzw. flüssigen Zustande grün oder blaugrün sind.

Die weitere Untersuchung wird vermutlich den Weg zeigen, eine Anzahl der neuen Substanzen zu isolieren und zu charakterisieren. Sie dürften, so hoffen wir, ein neues Licht auf manche inzwischen gemachte Beobachtung werfen und vielleicht für die Erkenntnis der sich bei der Fischer-Heppschenschen Umlagerung vollziehenden Vorgänge von Bedeutung sein.

Experimentelles.

(Von L. Etinger bearbeitet.)



5 g technischer Antranilsäure werden mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat, d. i. 2.5 g, in 20 ccm Wasser gelöst und die äquimolekulare Menge Chloracetone, 2.6 g, zugegeben. Man kocht nun so lange am Rückflußkühler, bis ein deutlicher Farbumschlag ins Rötliche bemerkbar wird, wozu man gewöhnlich eine halbe Stunde braucht, und läßt dann ca. 10 Stunden stehen. Es scheiden sich große, glasartige Krystalle aus, während am Boden sich eine schwarze, harzartige Masse absetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, die Krystalle, die fast reine Acetonyl-antranilsäure vorstellen, möglichst von der schwarzen Schicht getrennt. Die Reinigung der amorphen Ausscheidung bewirkt man durch Lösen der schwarzen Masse in Sodaauflösung, Aufkochen mit Tierkohle, Filtrieren und Ansäuern. Die ausfallende rötliche Acetonyl-antranilsäure wird in Äther gelöst. Die ätherische Lösung, filtriert und verdunstet, gibt fast reine Säure vom Schmp. 168°. Krystallisation aus Chloroform erhöht den Schmelzpunkt auf 169—170°. Die Gesamtausbeute an gereinigter, aber nicht

umkrystallisierter Acetyl-anthranilsäure beträgt 4.3 g = 60 % der Theorie. Ligroin und Petroläther lösen die Säure fast gar nicht, Benzol löst sie dagegen in der Wärme zu einer grünen Flüssigkeit, die beim Abkühlen fast gar nichts ausscheidet. Heißes Wasser löst nicht unbeträchtlich. In der Kälte scheiden sich aber nur wenige Krystalle aus. Alkohol löst leicht zu himmelblau fluorescierender Flüssigkeit. Die sodaalkalische Lösung fluoresciert hingegen stark grün.

0.1458 g Sbst.: 0.3326 g CO₂, 0.0740 g H₂O. — 0.1208 g Sbst.: 7.6 ccm N (19°, 758 mm).

C₁₀H₁₁O₃N. Ber. C 62.13, H 5.80, N 7.26.

Gef. » 62.21, » 5.68, » 7.22.

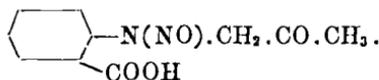
Semicarbazon der Acetyl-anthranilsäure, HOOC.C₆H₄.NH.CH₂.C(CH₃):N.NH.CO.NH₂. Eine ätherische Lösung der Acetyl-anthranilsäure wird im Scheidetrichter kräftig mit Natriumbisulfitleauge geschüttelt. Es bildet sich ein Niederschlag der Bisulfitle Verbindung, die sich aus der ätherischen Lösung in zahlreichen weißen Kryställchen abscheidet. Man läßt unter wiederholtem Umschütteln eine Stunde lang stehen, filtriert dann den Niederschlag rasch ab, löst ihn in wenig Wasser und versetzt die — eventuell filtrierte — Lösung in der Kälte mit etwas mehr als der berechneten Menge Semicarbazid-chlorhydrat, das in Wasser gelöst zugegeben wird. Nach einiger Zeit scheidet sich ein weißer Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Reaktion kocht man einmal auf, filtriert heiß, wäscht mit heißem Wasser und krystallisiert das Semicarbazon aus Eisessig um. Es ist in absolutem Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und Wasser fast gar nicht löslich. Bei 240—241° schmilzt es unter Zersetzung und reichlicher Ammoniakentwicklung.

0.1468 g Sbst.: 0.2828 g CO₂, 0.0726 g H₂O. — 0.1776 g Sbst.: 34.6 ccm N (18°, 769 mm).

C₁₁H₁₄O₃N₄. Ber. C 52.77, H 5.64, N 22.41.

Gef. » 52.54, » 5.53, » 22.76.

Nitrosamin der Acetyl-anthranilsäure,



3 g Acetyl-anthranilsäure werden in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Eis abgekühlt und mit der berechneten Menge Natriumnitrit, 1.5 g, in Wasser gelöst, versetzt. Man tut gut, die Nitritlösung vor Zugabe ebenfalls stark zu kühlen und tropfenweise unter fortwährendem Schütteln oder Rühren zuzugeben. Nach längerem Stehen scheidet sich aus der Flüssigkeit ein gelblicher Niederschlag aus, der gut mit Wasser gewaschen, im Exsiccator getrocknet und aus Benzol unkrystallisiert wird. Man erhält weiße Kryställchen vom Schmp.

115—116° (Zers.). Sie geben die Liebermannsche Nitrosaminreaktion.

0.1378 g Sbst.: 0.2721 g CO₂, 0.0538 g H₂O. — 0.1660 g Sbst.: 18.2 ccm N (17.5°, 770 mm).

C₁₀H₁₀O₄N₂. Ber. C 54.03, H 4.54, N 12.62.

Gef. » 53.85, » 4.37, » 12.85.

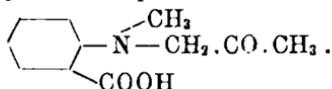
Das Nitrosamin löst sich leicht in Eisessig, fast gar nicht in Petroläther und Ligroin.

Versuch zur Umlagerung des Nitrosamins in 5-Nitrosoacetyl-anthranilsäure.

Läßt man das Nitrosamin der Acetyl-anthranilsäure mit alkoholischem Chlorwasserstoff stehen, so tritt sehr bald eine Rotfärbung auf. Es konnte aber weder die Bildung von Nitrosylchlorid, noch einer im Kern nitrosierten Acetyl-anthranilsäure beobachtet werden. Ebensovienig führte mit Chlorwasserstoff gesättigter Eisessig, der sich in manchen Fällen vorzüglich geeignet erwies, die Fischer-Heppsche Umlagerung zu bewirken, zum Ziel. Auch bei längerem Stehenlassen in der Eiskälte fiel kein Niederschlag aus.

Schließlich wurde versucht, das Nitrosamin mittels rauchender Salzsäure umzulagern. Doch auch dieser Versuch hatte nicht den gewünschten Erfolg. Vielmehr schien sich unter Abspaltung der Nitrosogruppe Acetyl-anthranilsäure zurückzubilden.

Methyl-acetyl-anthranilsäure,

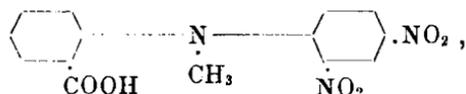


5 g Methylanthranilsäure werden mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat, 2.3 g, in Wasser gelöst, 2.7 g Chloraceton, die äquimolekulare Menge, zugegeben und dann am Rückflußkühler so lange gekocht, bis ein deutlicher Farbumschlag ins Grünliche bemerkbar wird, was nach etwa einer halben Stunde eintritt. Man läßt erkalten und kühlt mit Eis, worauf sich ein dunkelgrauer Niederschlag abscheidet. Fällt eine dunkle, harzige Masse aus, so muß sie wie bei der Acetyl-anthranilsäure gereinigt werden, d. h. mit Soda-lösung und Tierkohle gekocht, filtriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure gefällt werden. Der dunkelgraue Niederschlag läßt sich gut aus Ligroin umkrystallisieren, aus dem er in hellgrauen, kleinen Nadelchen vom Schmp. 123—126° herauskommt. Die Verbindung löst sich in absolutem Alkohol fast gar nicht, dagegen merklich in Äther, reichlich in Eisessig und in Aceton. Wasser kann als Krystallisationsmittel dienen. Benzol löst (in der Wärme) zu einer rötlichen Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten nur wenig ausscheidet

0.1328 g Sbst.: 0.3092 g CO₂, 0.0724 g H₂O. — 0.1212 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 760 mm).

C₁₁H₁₃O₃N. Ber. C 63.73, H 6.32, N 6.77.
Gef. » 63.50, » 6.10, » 6.93.

N-Methyl-2.4-dinitro-diphenylamin-2'-carbonsäure,



entsteht beim Kochen einer Lösung von 3 g Methylanthranilsäure mit 1.5 g Kaliumcarbonat in 50 ccm Wasser und 4 g 1.3-Dinitro-4-chlorbenzol am Rückflußkühler. Man kocht so lange, bis ein Farbumschlag ins Rötliche eintritt, und läßt erkalten. Es scheidet sich ein roter Niederschlag aus, der abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen wird. Aus dem rötlichen Filtrat kann mit überschüssiger Salzsäure noch eine weitere Menge des Reaktionsproduktes gewonnen werden.

Es läßt sich aus 50-prozentigem Weingeist krystallisieren und wird so in gelben Nadelbüscheln erhalten; es löst sich beim Erwärmen gut in Eisessig, Chloroform, Benzol, Aceton und Toluol, ohne indessen aus diesen Lösungsmitteln sich beim Erkalten in größerer Menge wieder auszuscheiden. Ligroin und Petroläther lösen nur schwach.

Der Schmelzpunkt liegt bei 178°. Die Ausbeute betrug 3.2 g.

0.1438 g Sbst.: 0.2799 g CO₂, 0.0442 g H₂O. — 0.1208 g Sbst.: 13.6 ccm N (19°, 766 mm).

C₁₄H₁₁N₃O₆. Ber. C 52.98, H 3.50, N 13.25.
Gef. » 53.08, » 3.44, » 13.07.

Die Säure löst sich natürlich auch in Sodalösung und kann durch Säure daraus in gelben Flocken oder Nadeln gefällt werden.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine Lösung von Dimethyl-anthranilsäure-methylester in rauchender Salzsäure.

2 g Dimethyl-anthranilsäure-methylester wurden in 10 ccm rauchender Salzsäure in der Kälte gelöst, in Eis gestellt und 1.2 g fein zerriebenes Natriumnitrit zugegeben. Es trat eine rötliche Färbung auf, die beim Stehen im Eis immer intensiver wurde. Man ließ zwei Tage im Eisschrank stehen und gab dann zu der gut gekühlten Lösung kalte Sodalösung. Man erhielt eine grünliche Lösung, die ausgeäthert wurde. Die über Natriumsulfat getrockneten, ätherischen Auszüge hinterließen beim Abdampfen des Lösungsmittels ein dunkles Öl.

Enthielt dasselbe eine im Kern nitrosierte Verbindung, so mußte sich ein Azomethinderivat daraus gewinnen lassen. Das Öl wurde also in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten, alkoholischen Lösung von *p*-Nitrobenzylcyanid, sodann mit etwas konzentrierter Natriummethylatlösung versetzt, bis fast zum Sieden erwärmt und dann sofort vom Feuer entfernt. Die Flüssigkeit wurde anfangs grünlich, dann violett, und es fiel auch ein nicht unbeträchtlicher Niederschlag aus. Man ließ zwei Stunden in Eis stehen, gab etwas Wasser hinzu und konnte dann mit kalter, verdünnter Schwefelsäure einen roten Niederschlag ausfällen, der gut mit Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Der rote Niederschlag wurde aus Ligroin krystallisiert und zeigte dann den Schmp. 201—203°. Dieser Wert, sowie das Verhalten der Verbindung schien anzuzeigen, daß man es mit dem Azomethinderivat der 5-Nitroso-methylantranilsäure zu tun habe. Das wurde durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt.

0.0954 g Subst.: 14 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{17}H_{14}N_4O_4$. Ber. N 16.57. Gef. N 16.72.

Es ist also bei der Nitrosierung nicht nur eine Verseifung des Dimethyl-antranilsäureesters eingetreten, sondern zugleich eine Methylgruppe vom Stickstoffatom abgespalten worden.

Verhalten der 5-Nitroso-methyl-antranilsäure gegenüber Essigsäureanhydrid und Säurechloriden.

(Mit Th. Arendt bearbeitet.)

Schüttelt man eine wäßrige Lösung von antranilsaurem Alkali mit Säureanhydriden oder -chloriden wie Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Chlorkohlensäureester usw., so tritt sehr glatt ein Acyl in die Aminogruppe ein, und die Acyl-antranilsäure fällt aus. Auf diesem Wege versuchten wir nun auch die 5-Nitroso-methyl-antranilsäure zu acylieren, um endlich zu den disubstituierten 5-Nitroso-antranilsäuren zu gelangen.

Daß die hier am Stickstoff haftende Methylgruppe allein kein unüberwindliches Hindernis für den Eintritt des Acetyls bildet, wenn man nach dem bezeichneten Verfahren arbeitet, ergab sich daraus, daß die Methyl-antranilsäure als Kaliumsalz in Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid geschüttelt, in guter Ausbeute Acetyl-methyl-antranilsäure, $C_6H_4(COOH).N(CH_3).CO.CH_3$, lieferte. Die Säure krystallisiert gut in farblosen Blättchen aus Wasser und hat den Schmp. 192—193⁰¹).

¹⁾ Vergl. Fortmann, Journ. f. prakt. Chem. [2] 55, 123; H. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. [2] 62, 135. — Hier ist allerdings ein etwas niedrigerer Schmelzpunkt angegeben.

0.1619 g Sbst.: 0.3687 g CO₂, 0.0839 g H₂O.

C₁₀H₁₁NO₃. Ber. C 62.14, H 5.74.

Gef. » 62.11, » 5.80.

Mit noch größerer Leichtigkeit als der Acetylrest tritt die Carbo-methoxygruppe in die Methylantranilsäure ein ¹⁾.

Als wir nun die in der berechneten Menge Sodalösung gelöste 5-Nitroso-methyl-anthranilsäure mit einem Äquivalent Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung schüttelten, färbte sich die tiefbraunschwarze Lösung bald blutrot, und beim Ansäuern blieb die Farbe bestehen. Es schied sich indessen keine Substanz aus. Folglich mußte die Nitrososäure vollständig in Reaktion getreten sein. Das nun entstandene rote Produkt zu isolieren, erwies sich als überaus schwierig. Es ist spielend löslich in Wasser, so gut wie unlöslich in Äther, ist sowohl in neutraler wie saurer, wie alkalischer Lösung von der gleichen roten Farbe, die auch beim Kochen nicht verschwindet. Eine Rückverwandlung der Verbindung in die Nitrososäure gelang uns bisher in keiner Weise.

Ganz ähnlich verhält sich die Nitrososäure unter denselben Bedingungen gegen Chlorkohlensäureester. Hier entstehen besonders lebhaft gefärbte, bordeauxrote Verbindungen, die, in Wasser ungemein löslich, von Äther so gut wie nicht aufgenommen werden.

Noch eine ganze Anzahl von Säurechloriden und -anhydriden sind zu diesen Versuchen angewendet worden. Sie reagierten fast alle in der beschriebenen Art. Doch haben sich auch Kombinationen auffinden lassen, die zu ätherlöslichen Verbindungen zu führen scheinen. Darüber hoffen wir noch zu berichten.

Umsetzung der 5-Nitroso-methyl-anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid in Pyridinlösung.

Dieses Verfahren gestattete uns, einen der roten Körper wenigstens in Form seines Pyridinsalzes zu isolieren.

3.5 g 5-Nitroso-methyl-anthranilsäure wurden in Pyridin gelöst und mit 1.7 g Essigsäureanhydrid geschüttelt. Die schön smaragdgrüne Lösung der Nitrososäure färbt sich auf Zusatz des Anhydrids fast momentan blutrot. Kochen der Lösung bewirkt keine sichtbare Veränderung der roten Lösung. Sie wird mit absolutem Äther versetzt, wodurch ein braunroter Niederschlag ausfällt, der gründlich mit Äther gewaschen, sodann im Exsiccator getrocknet und analysiert wurde.

¹⁾ J. Houben und R. Freund, diese Berichte **42**, 3193 [1909].

0.1578 g Subst.: 19.0 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{15}H_{15}O_4N_3$. Ber. N 13.98. Gef. N 13.82.

Das Salz ist spielend mit blutroter Farbe in Wasser löslich und schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Es sei bemerkt, daß das Pyridinsalz der Nitroso-methyl-anthranilsäure intensiv grün in organischen Lösungsmitteln sich auflöst.

Eine ganze Anzahl von Nitrosoderivaten sekundärer Anthranilsäuren gibt, wie wir festgestellt haben, analoge Reaktionen wie die beschriebene, auch die Chinonoxim-carbonsäure, wenn sie in Pyridinlösung zur Anwendung kommt. Weiterhin geben auch die Ester der erstgenannten Säuren — allerdings erst beim Erwärmen — mit Säurechloriden und -anhydriden solche blutroten Verbindungen. Diese lassen sich anscheinend am leichtesten isolieren.

Wir setzen die Untersuchung der im Kern nitrosierten sekundären Anthranilsäuren und besonders der besprochenen roten Substanzen nach verschiedenen Richtungen fort und behalten uns dieselbe ausdrücklich vor.

**547. Wilhelm Schlenk und Anna Herzenstein:
Zur Kenntnis der Triaryl-methyle.**

(5. Mitteilung.)

[Aus dem Chem. Labor. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 29. November 1910.)

**I. Über die Konstitution der farblosen Modifikation des
Triphenyl-methyls.**

Nachdem der eine von uns gemeinsam mit T. Weickel den bestimmten Nachweis erbringen konnte, daß die farbigen Modifikationen der Triarylmethyle die wahren, monomolekularen Triarylmethyle darstellen, glaubten wir, daß nun auch über die Konstitution des farblosen, dimolekularen »Triphenylmethyls« kein Zweifel mehr möglich sei. Wir waren der Ansicht, daß diese Modifikation ohne Frage als Hexaphenyläthan angesprochen werden müsse. Längst vor uns haben bekanntlich verschiedene andere Chemiker, besonders Tschitschibabin, schon diese Ansicht vertreten.

Gleichwohl scheinen bei manchen Forschern noch immer einige Zweifel zu bestehen über die Konstitution des »farblosen Triphenylmethyls«. So sprach sich Schmidlin¹⁾ erst vor einigen Monaten da-

¹⁾ Diese Berichte 43, 1145 [1910].