

Die späteren Untersuchungen sollen die Grenzen der Verwendbarkeit dieser Methode bestimmen.

Moskau, Organisch-chemisches Laboratorium der Kaiserlichen Technischen Hochschule.

60. A. E. Tschitschibabin: Dinaphthyl-methane und einige ihrer Derivate.

(Eingegangen am 7. Februar 1911.)

Die Theorie läßt die Existenz dreier strukturisomeren Dinaphthyl-methane voraussehen. In der Literatur sind mehrere Kohlenwasserstoffe beschrieben worden, denen die Konstitution eines Dinaphthylmethans zugeschrieben wurde. Von diesen hat der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 93°, den Richter¹⁾ durch Reduktion des β, β -Dinaphthylketons darstellte, unzweifelhaft die Struktur des β, β -Dinaphthyl-methans. Für die anderen haben die Entdecker die Struktur des α, α -Dinaphthyl-methans angenommen. Hierzu gehört der Kohlenwasserstoff von Grabowsky²⁾ vom Schmp. 109°, welcher durch Kondensation von Methylol und Naphthalin mit Schwefelsäure in Chloroformlösung erhalten wurde. Später haben Wheeler und Jamieson³⁾ durch Kondensation von gechlortem Essigsäuremethylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$ und Naphthalin mit Zinkchlorid den Kohlenwasserstoff vom Schmp. 99—100° dargestellt, den sie als identisch mit dem Kohlenwasserstoff von Grabowsky ansahen. Durch Bromieren im Sonnenlicht erhielten die Verfasser das Bromid $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{CHBr}$ vom Schmp. 181—182°. Sie führen jedoch keine Argumente für die Identität der beiden Kohlenwasserstoffe an.

Außerdem haben Claus und Ruppel⁴⁾ noch einen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 137° erhalten, dem sie ebenfalls die Struktur des α, α -Dinaphthylmethans zugeschrieben haben. Der Kohlenwasserstoff wurde nämlich durch folgende Reaktionsreihe erhalten: Durch Kondensation von Acetaldehyd und β -Naphthol mittels Zinkchlorid bildet sich die Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{smallmatrix} \right\rangle \text{O}$. Bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig wurde aus ihr die Verbindung $\text{CO} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{smallmatrix} \right\rangle \text{O}$ (Di- β -naphthoxanthon) erhalten. Die Reduktion mit

¹⁾ B. 13, 1728 [1880]. ²⁾ B. 7, 1605 [1874].

³⁾ Am. Soc. 24, 752 [1902]. ⁴⁾ J. pr. [2] 41, 47 [1890].

Jodwasserstoffsäure bei 180° führt dann zu dem oben angegebenen Kohlenwasserstoff. Die Struktur des Kohlenwasserstoffs als α,α -Dinaphthylmethan nehmen die Verfasser wegen der wahrscheinlichen Symmetrie der beiden Naphthylenradikale bei der Kondensation an, wobei die β,β -Struktur wegen der Nichtidentität ihres Kohlenwasserstoffs mit dem Kohlenwasserstoffe von Richter ausgeschlossen wurde. Das Verhältnis des Kohlenwasserstoffs zum Kohlenwasserstoff von Grabowsky wurde von dem Verfassern nicht diskutiert.

Neuerdings haben Schmidlin und Massini¹⁾ durch direkte Reduktion des α,α -Dinaphthylcarbinols einige Derivate des α,α -Dinaphthylmethans erhalten, die Darstellung des α,α -Dinaphthylmethans gelang ihnen aber nicht. Auch das Bromid $(C_{10}H_7)_2CHBr$, welches die Konstitution des Kohlenwasserstoffs von Wheeler und Jamieson aufklären konnte, wurde von dem Verfassern nicht dargestellt.

Endlich, schon nachdem diese Arbeit in der Moskauer Chemischen Abteilung der Naturforschungsfreunde vorgetragen worden war, erschien die neue Arbeit von Schmidlin und Huber²⁾. Den Verfassern gelang es, aus α,α -Dinaphthylcarbinol auf einem Umweg über das Chlorid und die Dinaphthylelessigsäure das α,α -Dinaphthylmethan zu erhalten, für das sie den Schmp. 104° angeben. Auf Grund des Schmelzpunktes der Mischprobe mit dem Kohlenwasserstoff, welcher nach Grabowsky dargestellt wurde, der aber bei 99—100° schmilzt, behaupten die Verfasser die Identität der beiden Kohlenwasserstoffe. Dem Kohlenwasserstoff von Claus und Ruppel schreiben sie die dritte noch unbesetzte Konstitutionsformel, d. h. die Formel des α,β -Dinaphthylmethans, zu.

Wie ersichtlich, kann man auf Grund der Ergebnisse von Schmidlin und Huber die Kohlenwasserstoffe von Grabowsky und von Wheeler und Jamieson mit einiger Wahrscheinlichkeit als identisch mit dem α,α -Dinaphthylmethan ansehen, wenn auch nicht alle Zweifel durch das Schmelzen der Mischprobe der beiden nach dem Schmelzpunkt ziemlich verschiedenen Kohlenwasserstoffe völlig beseitigt sind. Für den Kohlenwasserstoff von Claus und Ruppel ist noch kein direkter Beweis für seine Auffassung als α,β -Dinaphthylmethan erbracht.

Das in der vorangehenden Abhandlung beschriebene Reduktionsverfahren ermöglichte nun eine äußerst leichte Darstellung der reinen Dinaphthylmethane aus ihren Derivaten. Das durch die Reduktion des α,α -Dinaphthylcarbinols oder seines Äthyläthers erhaltene α,α -Di-

¹⁾ B. 42, 2377 [1909]. ²⁾ B. 43, 2824 [1910].

naphthyl-methan erwies sich als identisch mit dem Kohlenwasserstoff von Grabowsky. Der Kohlenwasserstoff von Wheeler und Jamieson war aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls ein nicht völlig reines α, α -Dinaphthylmethan, wie die Eigenschaften des ihm entsprechenden Bromids $(C_{10}H_7)_2CHBr$ zeigen. Nicht völlig rein war, wie es scheint, auch der Kohlenwasserstoff von Schmidlin und Huber, wie sein etwas niedrigerer Schmelzpunkt beweist. Der Kohlenwasserstoff, welcher durch die Reduktion von β, β -Dinaphthylbrommethan erhalten wurde, besitzt im allgemeinen die von Richter beschriebenen Eigenschaften. Endlich zeigte sich der Kohlenwasserstoff, welcher aus α, β -Dinaphthylcarbinol gewonnen wurde, als verschieden von allen bis jetzt beschriebenen Dinaphthylmethanen. Sein Schmp. 96° unterscheidet ihn scharf vom Kohlenwasserstoff von Claus und Ruppel (Schmp. 137°), so daß dessen Struktur noch völlig unangeklärt bleibt.

Experimenteller Teil.

Das α, α -Dinaphthyl-carbinol wurde gemäß den Vorschriften von Schmidlin und Massini (l. c.) aus α -Naphthyl-magnesiumbromid mit der Abänderung gewonnen, daß das Reaktionsgemisch nach dem Hinzufügen des Ameisenesters nicht gekocht (was, wie es auch Schmidlin und Massini selbst sagen, zur Zersetzung des Reaktionsproduktes führen kann), sondern nur 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurde. Außerdem wurde das Reaktionsgemisch nicht direkt mit Wasser zerlegt, sondern der gebildete, in Äther unlösliche, magnesiumhaltige Komplex rasch abgesaugt, mit ein wenig absolutem Äther gewaschen, dann mit Wasser und verdünnter Essigsäure behandelt und das ausgeschiedene Produkt in Äther aufgenommen. Bei solcher Abänderung des Versuches hinterließ die mit Wasser gewaschene und getrocknete Ätherlösung nach dem Abdestillieren des Äthers beinahe reines krystallinisches Dinaphthyl-carbinol, wobei die Ausbeuten an Carbinol im Mittel die von Schmidlin und Massini angegebenen etwas übertrafen. Ich erhielt aus 50 g α -Bromnaphthalin je 25 g fast reines Carbinol vom Schmp. 142° (das völlig reine Carbinol schmilzt nach Schmidlin und Massini bei $146-147^\circ$ (korr.)).

α, α -Dinaphthyl-methan.

5 g reines Carbinol wurde in einer kleinen Menge Eisessig unter Erwärmen gelöst. Nach dem raschen Abkühlen der Lösung wurde ein Überschuß an Jodwasserstoff-Eisessig hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum beginnenden Kochen rasch erwärmt und in natriumbisulfithaltiges Wasser ausgegossen. Das ausgeschiedene Öl, welches bald zu krystallisieren begann, wurde in Äther aufgenommen, die Ätherlösung dann einige Male mit Wasser, Natronlauge und nochmals mit Wasser gewaschen und mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers

bleibt der Kohlenwasserstoff meistens als Öl zurück, welches beim Erkalten sofort krystallinisch erstarrt. Der im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknete Kohlenwasserstoff (4.84 g) schmolz bei 109°. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wird der Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs nicht mehr erhöht. Beim langsamen Erkalten der heißen alkoholischen Lösungen scheiden sich schöne glänzende Nadeln aus. In kalter Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff nicht und verleiht ihr auch keine Färbung, was völlige Abwesenheit des Ausgangscarbinols beweist. Beim dauernden Stehen mit der Schwefelsäure tritt eine Färbung, doch nicht die dem Carbinol entsprechende bläulichgrüne, sondern eine schmutzig violette ein.

0.1807 g Sbst.: 0.6229 g CO₂, 0.1002 g H₂O.

C₂₁H₁₆. Ber. C 94.03, H 5.97.

Gef. » 94.01, » 6.16.

Der aus dem weniger reinen Carbinol erhaltene Kohlenwasserstoff hatte einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt. Der richtige Schmelzpunkt kann nur durch vielfache Krystallisationen aus heißem Alkohol erreicht werden. Die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln entspricht den Angaben von Schmidlin und Huber.

Derselbe Kohlenwasserstoff bildet sich beim Destillieren des α , α -Dinaphthylcarbinols unter vermindertem Druck, wobei das Carbinol Dinaphthylmethan und Dinaphthylketon gibt:



Das Keton kann von dem Kohlenwasserstoff durch seine Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure getrennt werden. Der durch Glaswolle abfiltrierte und mit Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschene Kohlenwasserstoff besaß nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol im allgemeinen dieselben Eigenschaften, wie der durch die Reduktion erhaltene.

α , α -Dinaphthyl-brom-methan, (C₁₀H₇)₂CHBr, wurde aus der Lösung des Carbinols in warmer Essigsäure durch Versetzen mit gesättigter Bromwasserstoff-Eisessiglösung erhalten. Dabei fiel das Bromid als krystallinisches Pulver aus, welches abgesaugt, mit einer kleinen Menge Eisessig gewaschen und in luftverdünntem Raum über Natronkalk getrocknet wurde. Beim Erkalten heißer benzolischer Lösungen scheidet es sich in derben Nadeln oder Prismen aus, die bei 182° schmelzen.

0.2376 g Sbst.: 0.1281 g AgBr.

C₂₁H₁₅Br. Ber. Br 23.05. Gef. Br 22.94.

Die beschriebenen Eigenschaften, die leichte Löslichkeit in Chloroform und die schwere in Ligroin stimmen mit den Eigenschaften des Bromids von Wheeler und Jamieson überein.

α, β -Dinaphthyl-carbinol wurde von mir durch die Einwirkung des α -Naphthylmagnesiumbromids auf den β -Naphthoealdehyd erhalten. Der letztere wurde nach der von mir entdeckten Orthoameisensäureester-Methode¹⁾ aus dem β -Naphthyl-magnesiumbromid dargestellt.

Darstellung des β -Naphthoealdehyds²⁾. Zu 20 g β -Bromnaphthalin in 60 g absolutem Äther wurden 2.4 g schwach geglühtes Magnesiumpulver zugesetzt. Nach dem Hinzufügen eines Jodkrystals geht die Reaktion eben so gut wie mit α -Bromnaphthalin vor sich. Nach dem Aufhören der Selbsterhitzung wurde das Produkt noch eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dann wurden 8 g Orthoameisensäureester zugesetzt und der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Nachdem fast aller Äther abdestilliert war, trat eine heftige Reaktion ein, die durch Kühlen mit Wasser gemäßigt wurde. Das dickliche Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und verdünnter Essigsäure zerlegt, wobei die Zersetzung nur ziemlich langsam vor sich ging. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl wurde dreimal je eine Viertelstunde mit 100 ccm fünfprozentiger Salzsäure umgeschüttelt. Die vom Öl getrennte Salzsäurelösung wurde mit ein wenig Äther versetzt und aus der mit Wasser gewaschenen Ätherlösung der Äther abdestilliert. Der mit dem Hauptprodukt vereinigte Rückstand wurde mit dem gleichen Volumen gesättigter Natriumbisulfatlösung stark umgeschüttelt, wobei sich bald die Krystalle der Bisulfatverbindung abschieden. Sie wurden nach zwei Stunden abgesaugt, mehrmals mit wenig Äther ausgewaschen, auf einer Tonplatte getrocknet und dann durch Schütteln mit heißer, gesättigter Sodalösung zerlegt.

Das ausgeschiedene Öl, das den charakteristischen, stark aromatischen Geruch des β -Naphthoealdehyds besitzt, wurde mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Der beim Erkalten erstarrte Rückstand war der β -Naphthoealdehyd. Er wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet und stellte krystallinische Blättchen vom Schmp. 60° dar. Es bildeten sich 7.5 g Aldehyd, d. h. etwa 50% der theoretischen Menge.

Darstellung des α, β -Dinaphthyl-carbinols. Aus 11 g α -Bromnaphthalin und 1.2 g schwach geglühtem Magnesiumpulver wurde die magnesiumorganische Verbindung dargestellt. Zu dieser wurde allmählich die Lösung von 5.2 g β -Naphthoealdehyd in absolutem Äther zugesetzt. Die Reaktion geht ziemlich energisch vonstatten. Das Reaktionsgemisch wurde noch eine halbe Stunde auf dem schwach erwärmten Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Der ausgeschiedene krystallinische Niederschlag wurde abgesaugt und mit

1) *J.R.* 35, 1284 [1903]; *B.* 37, 186 [1904].

2) Wie es scheint, wurde die Magnesiumverbindung aus β -Bromnaphthalin bis jetzt nicht erhalten.

absolutem Äther gewaschen. Nach dem Zerlegen mit essigsaurem Wasser wurde das Produkt mit Äther behandelt. Nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen mit gepulverter Pottasche und Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, welches beim Stehen im Exsiccator völlig krystallinisch wurde (6.8 g). Das Carbinol ist in den meisten organischen Lösungsmitteln: Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Essigester gut löslich. Nur Petroleumäther und Ligroin lösen das Carbinol sehr wenig. Bei der Krystallisation aus einer kleinen Menge Benzol schied sich das Carbinol in zarten, schnee-weißen Nadelchen aus, welche bei 108—109° schmolzen.

0.1817 g Sbst.: 0.5901 g CO₂, 0.0932 g H₂O.

C₂₁H₁₆O. Ber. C 88.73, H 5.61.

Gef. » 88.58, » 5.69.

Beim Verdunsten der kalten, benzolischen Mutterlauge schieden sich kleine, gut ausgebildete, farblose, körnige Krystalle aus, welche eine Krystallverbindung von zwei Molekeln Carbinol mit einer Molekel Benzol sind und sich bei 78° in ihre Komponente zersetzen.

0.4682 g Sbst. verloren bei 80° 0.0556 g oder 11.87%.

2C₂₁H₁₆O, C₆H₆. Ber. Benzol 12.07.

Während das α, α -Dinaphthylcarbinol sich in Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe löst, gibt das α, β -Dinaphthylcarbinol Lösungen von rein blauer Farbe.

Von den drei isomeren Dinaphthylcarbinolen ist das α, β -Carbinol das einzige, welches in optisch-aktiven Formen existieren kann; das von mir dargestellte Carbinol stellt danach die inaktive Form dar.

α, β -Dinaphthyl-brom-methan wurde in derselben Weise wie die α, α -Verbindung dargestellt. Gewöhnlich fällt es zuerst als ein Öl aus, welches beim Reiben mit dem Glasstab bald krystallinisch erstarrt. Das mit Essigsäure gewaschene und im Vakuumexsiccator über Natronkalk getrocknete Bromid ist beinahe rein, wie sein Schmp. 120—122° zeigt. Für die völlige Reinigung wurde es aus einem warmen Gemisch von Benzol und Petroleumäther umkrystallisiert. Beim Stehen dieser Lösung scheidet sich langsam das Bromid in Drusen aus, welche aus Nadeln zusammengesetzt sind, die bei 123—123¹/₂° schmelzen.

0.2447 g Sbst.: 0.1311 g AgBr.

C₂₁H₁₅Br. Ber. Br 23.05. Gef. Br 22.82.

Das Bromid ist sehr löslich in Benzol, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. In Petroleumäther und Ligroin löst es sich auch beim Erwärmen sehr wenig. In Schwefelsäure löst es sich mit derselben Färbung wie das Carbinol.

α, β -Dinaphthyl-methan. 2 g reines Carbinol vom Schmp. 108—109° wurden mit Jodwasserstoff in Eisessig unter den für das α, α -Dinaphthylcarbinol beschriebenen Bedingungen reduziert. Nach den entsprechenden Behandlungen hinterließ die Ätherlösung 1.9 g Kohlenwasserstoff, welcher sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure nicht löste und mit ihr keine Färbung gab. Der rohe Kohlenwasserstoff schmolz bei 95—96°. Der aus heißem Alkohol umkrystallisierte Kohlenwasserstoff bildet glänzende, flache Prismen, welche scharf bei 96° schmelzen und in Benzol und Essigester gut löslich sind.

0.1534 g Sbst.: 0.5292 g CO₂, 0.0838 g H₂O. — 0.2015 g Sbst.: 0.6934 g CO₂, 0.1074 g H₂O.

C₂₁H₁₆. Ber. C 94.03, H 5.97.
Gef. • 94.02, 93.89, » 6.07, 5.92.

β, β -Dinaphthyl-carbinol wurde aus dem β -Bromnaphthalin unter den gleichen Bedingungen wie das α, α -Dinaphthylcarbinol aus dem α -Bromnaphthalin dargestellt¹⁾. Aus 21 g β -Bromnaphthalin und 2.4 g schwach geglühtem Magnesiumpulver wurde die β -Naphthylmagnesiumbromidlösung wie oben erhalten. Zu dieser Lösung wurde nach dem Erkalten eine Lösung von 9.5 g Ameisensäureester in absolutem Äther tropfenweise zugesetzt. Zuerst geht die Reaktion energisch vor sich, dann wird sie allmählich immer stiller. Dabei bildet sich ein Niederschlag.

Nach zweistündigem Stehen des Reaktionsproduktes bei gewöhnlicher Temperatur wurde der Niederschlag abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und, wie oben bei dem α, α -Dinaphthylcarbinol beschrieben, bearbeitet. Dabei wurden 9.3 g Öl erhalten, welches beim Stehen über Schwefelsäure völlig krystallisierte. Alle Versuche, die beim Stehen etwas dunkel gewordene Substanz umzukrystallisieren, blieben aber völlig resultatlos²⁾. Beim Versetzen der benzolischen Lösung mit Alkohol scheidet sich ein Harz aus, welches nur äußerst langsam krystallinisch wird. Im allgemeinen habe ich dieselben Löslichkeitsverhältnisse beobachtet, wie sie Schmidlin und Huber angeben. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Carbinol mit intensiv violetter Farbe auf.

¹⁾ Inzwischen ist das β, β -Dinaphthylcarbinol schon von Schmidlin und Huber (B. 43, 2830 [1910]) dargestellt worden, die es aus β -Jodnaphthalin und Ameisensäureester erhielten. Da jedoch meine Untersuchung ein anderes Ziel hatte, hat sie auch nicht viel mit den Ergebnissen von Schmidlin und Huber gemein; die beiden Untersuchungen ergänzen einander.

²⁾ Schmidlin und Huber haben krystallinische Verbindungen des Carbinols mit Krystallgrolin und Hexan erhalten; doch gelang es auch ihnen nicht, das Carbinol selbst in krystallisiertem Zustand zu gewinnen.

Wegen der beschriebenen unbequemen Eigenschaften des Carbinols wurde zur Darstellung des reinen β, β -Dinaphthylmethans das β, β -Dinaphthyl-brom-methan dargestellt.

β, β -Dinaphthyl-brom-methan. Das rohe β, β -Dinaphthylcarbinol wurde in Benzol aufgelöst und diese Lösung mit einem Überschuß von Bromwasserstoff-Eisessiglösung versetzt. Es schied sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, welcher abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und in vacuo über Natronkalk getrocknet wurde. Das aus heißem Benzol umkrystallisierte Bromid stellt ein krystallinisches Pulver vor, welches bei 168—169° schmilzt und sich, wie das Carbinol, in Schwefelsäure mit violetter Farbe auflöst.

0.2423 g Sbst.: 0.1301 g AgBr.

$C_{21}H_{15}Br$. Ber. Br 23.05. Gef. Br 22.85.

β, β -Dinaphthyl-methan. 2 g des Bromids vom Schmp. 168—169° wurden in derselben Weise wie die anderen Isomeren reduziert. Die Ätherlösung hinterließ ein Öl, welches beim Erkalten krystallinisch wurde. Die im luftverdünnten Raum getrockneten Krystalle (1.8 g) schmolzen bei 91—92°, lösten sich nicht in Schwefelsäure und gaben mit ihr keine Färbung. Der aus warmem Äther oder Alkohol umkrystallisierte Körper stellt ein weißes, krystallinisches Pulver vor, welches bei 93° schmilzt.

0.1825 g Sbst.: 0.6289 g CO_2 , 0.1011 g H_2O .

$C_{21}H_{16}$. Ber. C 94.03, H 5.97.

Gef. » 93.99, » 6.15.

Nach dem Schmelzpunkt, der Löslichkeit in Benzol und anderen Eigenschaften gleicht der Kohlenwasserstoff dem von Richter beschriebenen, nur mit dem Unterschiede, daß er entgegen dessen Angaben in kaltem Alkohol wenig löslich ist.

61. A. E. Tschitschibabin:

Über Halogenderivate des Triphenyl-methans.

(Eingegangen am 7. Februar 1910.)

Von den Halogenderivaten des Triphenyl-methans, bei denen das Halogen sich im Benzolkern befindet, sind nur wenige Vertreter bekannt. Außer den tri-*p*-substituierten Halogenverbindungen, welche von O. Fischer und Hess¹⁾ aus dem *p*-Fuchsin mittels Diazoreaktionen erhalten wurden, wurde nur noch das *o, p, p*-Trichlor-triphenylmethan beschrieben, welches von Gomberg²⁾ durch Reduktion des entsprechenden Carbinols und dessen Chlorid

¹⁾ B. 38, 335 [1905].

²⁾ B. 39, 3282 [1906].