

auch die Absicht dazu gehabt. Wir haben lediglich zu dem Zweck, die Rolle des Calciumfluorids bei der aluminothermischen Darstellung von Vanadinmetall nach Prandtl und Bleyer¹⁾ aufzuklären, konstatiert, daß sich beim Erhitzen eines völlig trocknen Gemenges von Calciumfluorid und Vanadinpentoxyd flüchtige Vanadinoxylfluoride bilden, welche sich an feuchter Luft unter Abscheidung von Vanadinpentoxyd zersetzen. Diese Tatsache hat vor uns niemand bekannt gegeben.

Daß eine Lösung von Vanadinoxiden in Flußsäure beim Abdampfen einen Rückstand hinterläßt, der beim Glühen flüchtige Vanadinoxylfluoride abgibt, hat vor Manchot und Fischer²⁾ schon A. Guyard³⁾ beobachtet, und schon Berzelius hat festgestellt, daß beim Abrauchen von Vanadinpentoxyd mit Fluoriden und konzentrierter Schwefelsäure kein Vanadin flüchtig geht. Die Richtigkeit dieser Angaben, welche sich auch in Gmelin-Krauts Handbuch⁴⁾ finden, aber Manchot und Fischer entgangen sind, konnte der eine von uns schon vor Jahren bei Gelegenheit einer nicht publizierten Untersuchung über die Trennung von Vanadinsäure und Kieselsäure bestätigen. Wir hatten aber keine Veranlassung, sie bei dieser Gelegenheit zu erwähnen.

München, am 21. April 1912.

**171. Julius Schmidlin und Antonio Garcia-Banús:
Selbsteduktion des Triphenylmethyls durch Lichtwirkung.**

[Mitteilung a. d. Chem. Labor. d. Eidgenöss. Techn. Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 9. April 1912.)

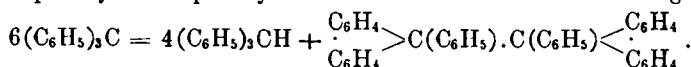
Das Triphenylmethyl ist sehr stark lichtempfindlich. Schon im diffusen Licht von Innenräumen konnten wir bei 2-prozentigen Lösungen in Benzol nach wenigen Stunden völlige Entfärbung beobachten. Eine Lösung von 9.49 g reinem, umkrystallisiertem Triphenylmethyl in 350 ccm Benzol, die in einem zugeschmolzenen Kolben dem diffusen Tageslicht ausgesetzt wurde, begann nach 20 Tagen, farblose, blättrige Krystalle abzuschneiden. Nach 45 Tagen war die Lösung vollkommen farblos geworden. Diese totale Entfärbung läßt sich nur an optisch reinen Triphenylmethyllösungen beobachten, welche aus reinem Chlorid, in der Kälte, mittels molekularem Silber bereitet wurden. Die Verwendung unedler, etwa durch Eisen verunreinigter Metalle und ebenso Erhitzung führt zur Bildung ebenfalls gelb ge-

¹⁾ B. 43, 2602 [1910]. ²⁾ A. 357, 133 [1907]. ³⁾ Bl. [2] 25, 351 [1876].

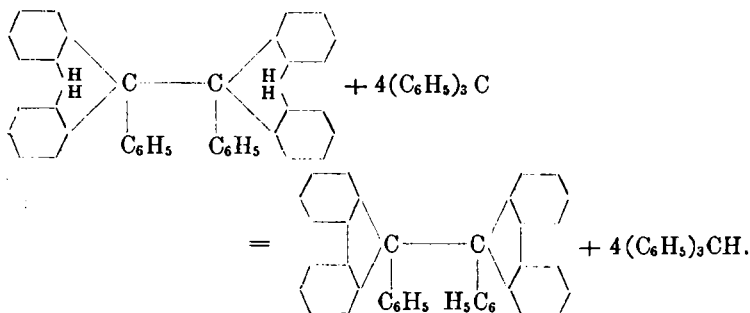
⁴⁾ 6. Aufl. [1897] II, 2, 257; 7. Aufl. III, 2, 113 und 115.

färbter, aber lichtbeständiger Verunreinigungen. Auf diese Weise erklärt sich der Widerspruch dieser Beobachtungen mit Gombergs¹⁾ Angabe, daß sich Lösungen von Triphenylmethyl in Benzol im diffusen Licht länger als ein Jahr aufbewahren lassen, »ohne nur mehr als spurenweise Zersetzung zu zeigen.« Im direkten Sonnenlicht erhielten Gomberg und Cone neben Triphenylmethan und einem Öl zwei schwer trennbare, mit Triphenylmethyl-peroyd verunreinigte, nicht analysierte Körper vom Schmp. 237° und 194°. Da sich bei der Belichtung in Tetrachlorkohlenstofflösung kein Triphenylmethan bildete, glaubte Gomberg, daß das als Lösungsmittel dienende Benzol selbst als Reduktionsmittel an der Lichtreaktion teilnehme.

Wir konnten nun feststellen, daß Triphenylmethyl in Benzollösung schon durch diffuses Licht unter völliger Entfärbung in vollkommen glatter Reaktion quantitativ in Triphenylmethan und Di-biphenylen-diphenyl-äthan zerfällt nach der Gleichung:



Das sonst noch reaktionsfähigere Tri-biphenyl-methyl zeigt zum Unterschied gegen das Triphenylmethyl nach 45-tägigem Aussetzen am diffusen Lichte keine Verringerung der Farbintensität. Aus dieser Tatsache, daß nur das in beiden Formen²⁾ (farbloses Hexaphenyläthan und farbiges Triphenylmethyl) existierende Methyl diese Lichtreaktion gibt, das nur in der gefärbten, monomolekularen Form auftretende Tribiphenylmethyl³⁾ dagegen nicht, ergibt sich die Auffassung, daß bei der Lichtreaktion eine gegenseitige Einwirkung der beiden Formen des Triphenylmethyls stattfindet: Das leicht dissoziierbare Hexaphenyl-äthan wird durch das Triphenylmethyl zum schwer dissoziierbaren, energieärmeren Di-biphenylen-diphenyl-äthan reduziert:



¹⁾ Gomberg und Cone, B. 37, 3545 [1904].

²⁾ Schmidlin, B. 41, 2472 [1908].

³⁾ Schlenk, Weickel und Herzenstein, A. 372, 5.

Bestimmte theoretische Gesichtspunkte für das Verhältnis zwischen Triphenyl-methyl, Hexaphenyl-äthan und Di-biphenylen-diphenyl-äthan ergeben sich aus Werners¹⁾ Ansicht, wonach durch übermäßige Beanspruchung der Affinität des Methan-Kohlenstoffatoms durch die drei Aryle für die vierte Valenz ein ungenügender Affinitätsbetrag verbleibt.

Der weitere Ausbau dieses Gedankens läßt auch die abnormen Erscheinungen bei der Triphenyl-essigsäure²⁾ und bei den phenylierten Äthanderivaten³⁾ deduzieren. Nicht allein in den farbigen Derivaten, sondern auch in den farblosen Verbindungen, wie Triphenyl-methan, Triphenyl-essigsäure, deren Chlorid und Nitril, ist bekanntlich die Carbinolvalenz stark abgeschwächt und nicht etwa »recht stark«, wie Baeyer⁴⁾ angenommen hat. Es liegt somit auch kein Grund vor, mit Baeyer einen prinzipiellen Unterschied zwischen der farbigen und der farblosen Reihe zu machen und das Wernersche Prinzip so abzuändern, daß es nur in der farbigen Reihe Geltung haben soll.

Der Phenylrest entzieht ganz allgemein dem in direkter Bindung befindlichen Kohlenstoffatom (nicht aber dem Siliciumatom)⁵⁾ immer einen sehr hohen Affinitätsbetrag, und zwar wohl deswegen, weil nicht allein ein Affinitätsausgleich zwischen dem einen direkt verbundenen Kohlenstoffatom des Benzolkerns und dem Methankohlenstoff stattfindet, sondern weil sich zugleich die zentrischen Valenzen des Benzolkerns am Methankohlenstoff⁶⁾ teilweise absättigen. Durch Anhäufung der Phenylgruppen tritt dann der Zerfall des Hexaphenyl-äthans ein, aber nur teilweise, denn im undissoziierten Anteil, dem farblosen Hexaphenyl-äthan, wird ein Teil der Affinität der beiden aliphatischen Kohlenstoffatome für die Äthan-Bindung verbraucht, den Benzolringen verbleibt dann ein nicht mehr ganz genügender Affinitätsbetrag, der die Stabilität der Benzolringe etwas beeinträchtigt, wodurch Lockerung einzelner Wasserstoffatome erfolgt. Ähnliche Folgeerscheinungen dürften die bei manchen Triphenylmethan-Derivaten nachgewiesenen chinoiden Umlagerungen darstellen.

Sind die leicht durch das Licht abspaltbaren Wasserstoffatome entfernt, so findet eine gegenseitige teilweise Absättigung derjenigen Benzolringe statt, die dem neu entstandenen Fluorenkomplex angehören. Infolgedessen wird den Äthan-Kohlenstoffatomen im Di-bi-

¹⁾ Werner, B. **39**, 1278 [1906].

²⁾ Schmidlin und Hodgson, B. **41**, 440 [1908].

³⁾ Schmidlin und v. Escher, B. **43**, 1156 [1910].

⁴⁾ v. Baeyer, B. **42**, 2629 [1909].

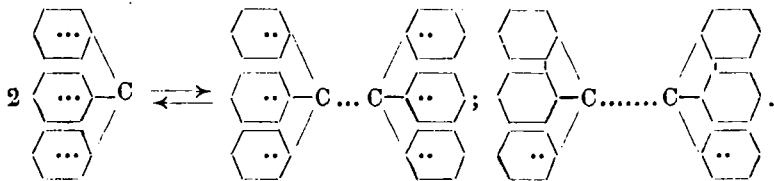
⁵⁾ Schlenk und Renning, B. **44**, 1178 [1911].

⁶⁾ v. Baeyer, B. **42**, 2630 [1909].

phenylen-diphenyl-äthan viel weniger Affinität entzogen, als im Hexaphenyl-äthan.

Erst beim Tri-biphenyl-methyl erhält aber das Wernersche Prinzip vollkommene Geltung, beim Triphenylmethyl dagegen konkurrieren die Affinitätsansprüche der Phenylreste noch mit dem Anspruch der Äthan-Bindung. Es findet aber beim Triphenylmethyl nicht homogene Verteilung der vierten Valenz auf Phenylreste und Äthanbindung zugleich statt, wie dies beim Di-biphenylen-diphenyl-äthan der Fall ist, sondern die vierte Valenz verteilt sich beim Triphenyl-methyl in Lösungen ungleichmäßig in der Weise, daß im farblosen Anteil (90 %) die Äthan-Bindung stärker bevorzugt wird und nur im farbigen, dissoziierten Anteil die Benzolkerne auf Kosten der Äthan-Bindung vollkommen befriedigt werden.

Schematisch ausgedrückt, soll die Anzahl der Punkte einerseits den ungefähren Wert des vermehrten Affinitätsbedarfs bei der Bindung von Phenyl und andererseits die unvollständige Valenz der Äthan-Bindung veranschaulichen. Im Tri-biphenyl-methyl und im farbigen, dissoziierten Triphenyl-methyl ist der Affinitätswert der Äthan-Bindung gleich null, im farblosen Hexaphenyl-äthan noch gering und im Di-biphenylen-diphenyl-äthan steigt er fast zum Werte einer normalen Valenz an. Diese Werte entsprechen nur relativen Schätzungen; die Summe aller dieser punktierten Restaffinitäten muß in jedem Fall gleich der vierten Valenz des Methankohlenstoffs sein:



Experimentelles.

Di-biphenylen-diphenyl-äthan aus Hexaphenyl-äthan.

50 g reines Triphenyl-methylchlorid wurden in dem früher beschriebenen Apparat¹⁾ in 300 ccm vorher ausgekochtem und im Kohlensäurestrom erkaltetem, trockenem Benzol gelöst und mit 114 g bei 250° im Vakuum getrocknetem, molekularem Silber unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach 14 Tagen wurde die Lösung filtriert und im Vakuum eingengt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden filtriert, mit Benzol gewaschen und wieder in 350 ccm luftfreiem

¹⁾ Schmidlin, B. 41, 423 [1908].

Benzol gelöst; nach dem Filtrieren wurde die Lösung in einen Kolben eingefüllt, der zugeschmolzen wurde. Alle diese Operationen wurden unter Luftabschluß im Kohlensäurestrom durchgeführt.

Nach 45-tägiger Exponierung am diffusen Tageslicht (im Dezember und Januar) war die Lösung vollkommen entfärbt, die ausgeschiedenen farblosen Krystalle (2.85 g), schmolzen bei 225° unter Rotfärbung. Deren Lösung in Benzol färbte sich beim Erhitzen braunrot und entfärbte sich an der Luft. Beim zweiten und dritten Umkrystallisieren trat noch schwache Färbung beim Erhitzen auf, beim vierten Umkrystallisieren nicht mehr, man erhielt dann 1.6 g reines Biphenylen-phenyl-methyl-peroxyd, das bei 204° (korr. 209°) unter Braungelbfärbung schmolz. Aus Benzol krystallisierte es mit 2 Molekülen Krystallbenzol, die im Vakuum nach 8 Tagen vollständig abgespalten wurden.

1.4476 g Sbst. enthalten 0.3322 g Benzol.

$C_{28}H_{26}O_2 + 2C_6H_6$. Ber. Benzol 24.3. Gef. Benzol 22.9.

0.1876 g Sbst.: 0.6124 g CO_2 , 0.0862 g H_2O . — 0.1884 g Sbst.: 0.6152 g CO_2 , 0.0868 g H_2O .

$C_{28}H_{26}O_2$. Ber. C 88.71, H 5.05.

Gef. » 89.03, 89.05, » 5.14, 5.15.

Es gelang nicht, durch Lösen des Peroxyds in konzentrierter Schwefelsäure und Ausfällen mit Eiswasser Biphenylen-phenyl-carbinol zu erhalten, man mußte deshalb das Peroxyd direkt mit aus Phenylchlor-fluoren dargestelltem Produkt vergleichen.

Biphenylen-phenyl-carbinol¹⁾ wurde in Benzol gelöst und mittels Chlorwasserstoff ins Carbinolchlorid (Phenyl-chlor-fluoren)²⁾ verwandelt. Durch Erhitzen der Benzollösung mit Kupfer wurde nach Schlenks³⁾ Methode das Di-biphenylen-diphenyl-äthan, durch Luftoxydation in der Hitze das schon von Gomberg⁴⁾ dargestellte Peroxyd erhalten und durch Mischprobe identifiziert.

Reines Biphenylen-phenyl-methyl-peroxyd schmilzt bei 204° (korr. 209°) (193° nach Gomberg und Schlenk) und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure sehr rasch mit anfangs braungelber, später braunschwarzer Farbe.

Reines Triphenyl-methyl-peroxyd (Schmp. 185°) löst sich dagegen in Schwefelsäure nur langsam und zeigt anfangs hellgelbe und erst nach längerem Stehen dunkler orangegelbe Farbe. Rotfärbung mit Schwefelsäure, wie Gomberg angibt, haben wir noch

¹⁾ Ullmann und v. Wurstemberger, B. **37**, 73 [1904].

²⁾ Kliegl, B. **38**, 284 [1905].

³⁾ Schlenk, Herzenstein und Weickel, B. **43**, 1754 [1910].

⁴⁾ Gomberg und Cone, B. **39**, 1469, 2967 [1906].

nie beobachten können, wohl aber enthält das nach Gombergs Methoden durch lang andauerndes Behandeln mit Metallen ohne Lichtabschluß dargestellte Triphenyl-methyl immer größere Mengen von Di-biphenylen-diphenyl-äthan.

Nicht besonders gereinigte Proben von Triphenylmethyl-peroxyd geben daher immer mit Schwefelsäure die charakteristische Braunfärbung des Biphenylen-phenyl-methyl-peroxyds, das etwas leichter in Benzol löslich ist und durch Umkrystallisieren vollständig entfernt werden kann.

Die Benzollösung, die nach dem Abfiltrieren des beim Lichtversuch erhaltenen Di-biphenylen-diphenyl-äthans verbleibt, wurde eingengt und ergab 7.2 g bei 75° schmelzendes, benzolhaltiges Triphenylmethan. Nach dem Behandeln mit 60 ccm Äther blieb 0.25 g bei 180° schmelzendes Di-biphenylen-diphenyl-äthan unlöslich zurück. Die Benzolmutterlauge ergab einen Rückstand, der beim Behandeln mit Petroläther noch 1.60 g Triphenyl-methan und darin 0.05 g in Äther unlösliches Di-biphenylen-diphenyl-äthan lieferte.

Diese quantitative Aufarbeitung hatte aus 9.49 g Triphenyl-methyl insgesamt 3.15 g Di-biphenylen-diphenyl-äthan und 8.50 g benzolhaltiges oder 6.34 g benzolfreies Triphenyl-methan ergeben.

Aus 6 Molekülen Triphenyl-methyl waren 1.0 Mol. Di-biphenylen-diphenyl-äthan und 3.96 Mol. Triphenyl-methan entstanden.

Die mittels Kupfer aus Phenyl-chlor-fluoren erhaltenen Lösungen von Di-biphenylen-diphenyl-äthan zeigen blaue Fluorescenz¹⁾, die durch Lichtwirkung aus Triphenyl-methyl erhaltenen dagegen nicht. Die Fluorescenz rührt hier wohl von einer Verunreinigung her.

Im Dunkeln aufbewahrt, zeigen Triphenylmethyl-Lösungen nach drei Monaten noch keine Veränderung. In einem Fall wurde beobachtet, wie eine durch Sinterung äußerlich sichtbare Selbstzersetzung der festen, krystallisierten Ätherverbindung des Hexaphenyläthans sich von einer beim Zuschmelzen des Glasgefäßes überhitzten Stelle aus im Verlauf eines Monats durch den ganzen Gefäßinhalt hindurch fortpflanzte.

Zersetzung des Triphenyl-methyls beim Erhitzen.

Wieland²⁾ hat für den Zerfall des Triphenylmethyls durch Erhitzen eine der Zersetzung des Tetraphenyl-hydrazins bzw. Diphenylstickstoffs nachgebildete Reaktionsgleichung aufgestellt:



¹⁾ Schlenk, Herzenstein und Weickel, B. 43, 1754 [1910].

²⁾ Wieland, A. 381, 200, 202.

Außer der Bildung von Triphenylmethan ist aber von Wieland über diese in siedendem Xylol sich vollziehende Reaktion gar nichts beobachtet worden. Eine aus 50 g Triphenylmethylchlorid, 100 g Kupferpulver und 300 ccm Xylol bereitete Triphenylmethyl-Lösung lieferte uns nach 48-stündigem Erhitzen bei Lichtabschluß 3.5 g reines Triphenylmethan neben viel nicht krystallisierbarer, gelb gefärbter, stark grün fluorescierender Substanz.

Unter milderem Erhitzungsbedingungen dagegen in Benzollösung, im Dampfschrank bei 100° erhielten wir nach viermonatigem Erhitzen nur krystallisierbare Umwandlungsprodukte des Triphenylmethyls und zwar vorwiegend einen Körper vom Schmp. 165°, der von Triphenylcarbinol verschieden ist und sich in konzentrierter Schwefelsäure nicht löst, sondern nur rot anfärbt. Triphenylmethan konnte aber nicht nachgewiesen werden.

Schon bei einmonatigem Erhitzen färbt sich die Lösung stark rotbraun (viel intensiver als beim 48-stündigen Erhitzen in siedendem Xylol). Beim Schütteln mit Sauerstoff wird die Farbe gelb, zugleich verschwindet auch die durch das Erhitzen entstandene gelbe Fluorescenz; die Lösung scheidet viel Peroxyd ab; Triphenylmethan läßt sich nicht nachweisen.

Triphenylmethan entsteht somit bei Lichtabschluß noch nicht bei 109° in Benzollösung, sondern erst bei höherer Temperatur im siedenden Xylol unter tiefgreifender Zersetzung des Triphenylmethyls.

172. Ludwig Knorr und Walter Hartmann: Darstellung und Hydrolyse eines Jodokodids.

XXIII. Mitteilung: Zur Kenntnis des Morphins von Ludwig Knorr.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]
(Eingegangen am 22. April 1912.)

Das sogenannte α -Chlorokodid, das Vongerichten vor 31 Jahren durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf das Kodein erhalten hat, gehört seiner Konstitution nach offenbar nicht zum Kodein, denn die Hydrolyse dieses Chlorokodids liefert, wie Knorr und Hörlein¹⁾ gezeigt haben, das Kodein nicht zurück. Als Hauptprodukt der Hydrolyse entsteht vielmehr das Pseudokodein¹⁾, das nach Knorr, Butler und Hörlein²⁾ bei der Behandlung mit Phosphorchlorid zum Teil in das

¹⁾ Knorr und Hörlein, B. 39, 4409 [1906]; 41, 969; [1908].

²⁾ Knorr, Butler und Hörlein, A. 368, 316 [1909].