

3. P. Friedlaender und F. Risse: Über indigoähnliche Farbstoffe. — Referiert von Hrn. F. Sachs.
4. Ludwig Kalb: Über Anthanthron. 1. Mitteilung. — Referiert von Hrn. F. Sachs.

Der Vorsitzende:
E. Beckmann.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

244. W. Schlenk und E. Marcus: Über Metalladditionen an freie organische Radikale. (Über Triarylmethyle. XII)

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 7. April 1914.)

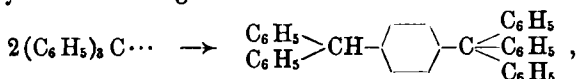
Die freien organischen Radikale haben mit den Körpern, welche mehrfache Bindungen enthalten, den Besitz eines gewissen Valenzüberschusses gemeinsam, der hier wie dort den »ungesättigten Charakter«, d. h. ein Additionsbestreben, bedingt. Bei der recht allgemeinen Fähigkeit mehrfacher Bindungen, sich durch Addition von Alkalimetall abzusättigen, wie sie vor kurzem von Schlenk und seinen Mitarbeitern¹⁾ erwiesen worden ist und in bevorstehenden Abhandlungen in noch ausgedehnterem Maße dargetan werden soll, konnte man erwarten, daß die freien organischen Radikale gegenüber Alkalimetall ebenfalls additionsfähig sein würden. Eine in dieser Richtung von uns angestellte Untersuchung bestätigte die Erwartung vollauf; sie hat nämlich ergeben, daß der dreiwertige Kohlenstoff in den Triarylmethylen und der zweiwertige Stickstoff in Wielands Diarylstickstoff-Verbindungen fast ausnahmslos glatte Addition von Alkalimetall eingeht. Und schon in der jüngsten Abhandlung wurde gezeigt, daß die Metallketylen unter geeigneten Bedingungen gegenüber Alkalimetall noch additionsfähig sind, daß also auch hier der dreiwertige Kohlenstoff sich in der genannten Weise absättigen kann.

Da wir bei diesen Additionen einige Erscheinungen von allgemeinerem theoretischen Interesse beobachtet haben, die eine spezielle Besprechung erfordern, so bringen wir zunächst eine kurze Darlegung unserer experimentellen Ergebnisse und lassen dieser die nötige theoretische Erörterung folgen.

¹⁾ B. 47, 473 [1914].

I. Metalladdition der Triaryl-methyle.

Triphenylmethyl-natrium, $(C_6H_5)_3CNa$. Bei den von uns ausgeführten Additionen von Alkalimetall an Triarylmethyle machte nur der einfachste in Betracht kommende Körper, das Triphenylmethyl, einige experimentelle Schwierigkeit; es zeigte sich nämlich, daß das metallische Natrium Triphenylmethyl katalytisch leicht zu Benzhydryl-tetraphenyl-methan umlagert:



somit dieselbe Umlagerung herbeiführt, wie sie nach Beobachtungen von Gomberg¹⁾ z. B. auch durch geringe Mengen Chlorwasserstoff veranlaßt wird. Diese Umlagerung tritt stets in weitgehendem Maße ein, wenn man eine fertig gebildete ätherische Triphenylmethyllösung mit Natriumpulver unter Stickstoff in Reaktion bringen will. Indessen läßt sich, wie wir durch Variierung der Versuche fanden, die Darstellung von Triphenylmethyl-natrium ohne Schwierigkeit ausführen, wenn man genau folgendes Verfahren einhält:

Man bringt in ein Gefäß, wie es zur Darstellung der Metallketyle empfohlen wurde²⁾, ca. 10 g Natriumpulver und 200 ccm vollkommen trocknen Äther, verdrängt die Luft durch Stickstoff und läßt nach und nach etwa 10 g trocknes reines Quecksilber zulaufen. Unter starker Erwärmung nimmt das Quecksilber einen Teil des Natriums auf und bildet einen Brocken von festem Amalgam. Ist alles Quecksilber zugesetzt, so trägt man 2—3 g reines Triphenyl-chlor-methan ein, schmilzt die Röhre zu und bringt sie auf die Schüttelmaschine. Die Umsetzung beginnt sofort und ist nach etwa 12 Stunden beendet; es hat sich dann in quantitativer Reaktion eine dunkelorange-rote Lösung von Triphenylmethyl-natrium gebildet.

Zur Isolierung der Metallverbindung in festem Zustand wird die erhaltene Lösung filtriert, der Äther ziemlich vollständig abgedampft und der Rückstand zwei- bis dreimal mit etwas Petroläther erneut abgedampft, bis das Produkt festgeworden ist. Dann wird die erhaltene krystallinische Kruste zerkleinert und nach erneutem Zusatz von Gasolin abfiltriert. Alle diese Manipulationen müssen unter Stickstoff bei sorgfältigem Ausschluß von Luft, Feuchtigkeit und Kohlensäure ausgeführt werden.

Das erhaltene Produkt stellt Triphenylmethyl-natrium dar.

¹⁾ B. 36, 378 [1893].

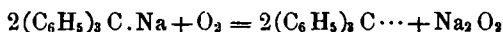
²⁾ Bezüglich der Apparatur sei auf die Abhandlung von Schlenk und Thal über die Metallketyle (diese Berichte 46, 2840 [1913]) verwiesen.

0.7810 g Sbst.: 0.1845 g Na_2SO_4 .

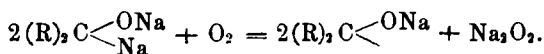
$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Na}$. Ber. Na 8.66. Gef. Na 7.66.

In festem Zustand ist das Triphenylmethyl-natrium eine ziegelrote Masse, die, einmal abgeschieden, in Äther fast unlöslich ist. Gegen Luftsauerstoff ist es außerordentlich empfindlich.

Die ätherische Lösung, welche zunächst bei der Darstellung entsteht, ist intensiv dunkelorange rot gefärbt und zeigt im Spektroskop einseitige Absorption, die, bei etwa $520 \mu\mu$ beginnend, das ganze Spektrum bis zum Ultraviolett auslöscht. Beim vorsichtigen Schütteln mit Luft verschwindet die Rotfärbung, und an ihre Stelle tritt die Gelbfärbung der gebildeten Triphenylmethyl-lösung, welche dann im Spektroskop die charakteristischen Absorptionsbänder dieser Substanz zeigt. Diese Bildung vom freien Triphenylmethyl, welche nach dem Reaktionsschema:



verläuft, entspricht vollkommen der früher beschriebenen Oxydation der Dikaliumverbindungen der Diarylketone zu den Metallketylen:



Bei weiterer Einwirkung von Luft wird die oben erwähnte Triphenylmethyl-lösung natürlich entfärbt unter Bildung von Triphenylmethyl-superoxyd. Wir haben letzteres als Reaktionsprodukt auch isoliert.

Das Triphenylmethyl-natrium ist, besonders in Lösung, ganz außerordentlich reaktionsfähig. Wir haben damit verschiedene Umsetzungen ausgeführt und stets in annähernd quantitativer Ausbeute Produkte erhalten, die recht rein waren.

Versetzt man die ätherische Lösung der Natriumverbindung mit Wasser oder mit ätherischer oder benzolischer Salzsäure, so tritt augenblickliche Entfärbung ein. Der Äther hinterläßt beim Eindampfen Triphenylmethan, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Schmp. (92°) zeigt.

Leitet man trockne, luftfreie Kohlensäure in die Lösung des Triphenyl-methylnatriums, so entfärbt und trübt sich die Flüssigkeit rasch. Man schüttelt mit schwach alkalischem Wasser aus, trennt die wäßrige Schicht vom Äther und säuert an, worauf eine amorphe, weiße Masse ausfällt, welche nach einmaligem Umkrystallisieren die zu erwartende Triphenyl-essigsäure in sehr reinem Zustand (Schmp. 267°) darstellt.

0.1340 g Sbst.: 0.4088 g CO₂¹⁾. — 0.1906 g Sbst.: 0.0976 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₂. Ber. C 83.3, H 5.5.

Gef. » 83.2, » 5.7.

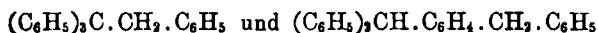
Bei Zusatz von Jodmethyl zur Lösung des Triphenylmethyl-natriums entfärbt sich die Flüssigkeit augenblicklich unter Bildung einer weißlichen Suspension von Natriumjodid. Wir schüttelten die Flüssigkeit mit Wasser aus und dampften dann den Äther ab. Es hinterblieb ein Öl, welches nach 6 Stunden langem Stehen in langen Nadeln erstarrte. Das Produkt wurde auf Ton abgepreßt und einmal aus Alkohol umkrystallisiert. Es erwies sich dann als reines Methyl-triphenyl-methan vom Schmp. 95°.

Auch Benzylchlorid reagiert unter Entfärbung momentan. Die Flüssigkeit wurde mit Wasser ausgeschüttelt, darauf der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein Rückstand, der nach mehrstündigem Stehen zur Krystallmasse erstarrte. Zur Entfernung des vorhandenen geringen Überschusses an Benzylchlorid wurde die Substanz auf Ton gestrichen und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurde so in farblosen Tafeln *as. Tetraphenyläthan* ganz rein (Schmp. 144°) erhalten.

Ganz glatt verläuft auch die Einwirkung von Benzoylchlorid, welche reines β -Benzpinakolin vom Schmp. 179° liefert.

Triphenyl-chlor-methan reagiert mit Triphenylmethyl-natrium, wie zu erwarten, unter Bildung von Triphenylmethyl und Natriumchlorid.

Vor längerer Zeit haben bereits Hanriot und St. Pierre²⁾ die unserem Triphenylmethyl-natrium entsprechende Kaliumverbindung auf anderem Wege dargestellt. Sie ließen in einer indifferenten Atmosphäre bei 200–220° metallisches Kalium auf Triphenylmethan einwirken und beobachteten die Bildung eines roten Körpers, in welchem sie mit Recht Triphenylmethyl-kalium vermuteten. Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf dieses Produkt erhielten sie zwei Verbindungen vom Schmp. 140° und 120°, die sie als zwei Isomere ansprachen, obwohl sie nur die Verbindung vom Schmp. 140° analysierten. Der vermeintlichen Isomerie wurde durch die Formeln



Rechnung getragen.

Gomberg³⁾, der den Versuch von Hanriot und St. Pierre wiederholte, beobachtete keine derartige Isomerie und konnte nur

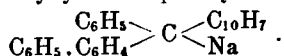
¹⁾ Da die Substanz wegen des Vorhandenseins eines quaternären Kohlenstoffatoms sehr schwer vollkommen verbrennt, wurde die Kohlenstoffbestimmung in einem feuchten Sauerstoffstrom ausgeführt.

²⁾ Bl. [3] 1, 774 [1889].

³⁾ B. 39, 2958 [1906].

as. Tetraphenyl-äthan (auch dieses nicht ganz rein, trotz wiederholter Krystallisation) erhalten. Nach dem Ergebnis, das bei uns die Einwirkung von Benzylchlorid auf die reine Triphenylmethyl-Alkaliverbindung geliefert hat (s. oben), ist die Annahme der Bildung von zwei Isomeren aus Triphenylmethyl-kalium und Benzylchlorid nicht mehr haltbar. Der fragwürdige (nicht analysierte) Körper vom Schmp. 120° war entweder unreines *as.* Tetraphenyläthan oder irgend ein Nebenprodukt, welches sich bei Anwendung der extremen Reaktionsbedingungen von Harriot und St. Pierre gebildet haben mag. Letzteres ist um so mehr wahrscheinlich, als auch die Beschreibung, welche Gomberg vom Verlauf der von ihm wiederholten Reaktion gibt, auf das Vorhandensein einer stark verunreinigten Kaliumverbindung bestimmt schließen läßt.

Phenyl-biphenyl- α -naphthyl-methyl-natrium,



Die Addition von metallischem Natrium an Phenyl-biphenyl- α -naphthyl-methyl macht durchaus keine Schwierigkeit, da bei diesem Methyl nicht wie beim Triphenylmethyl eine Umlagerung in ein Tetraarylmethan-Derivat sich vollzieht. Wegen der Schwerlöslichkeit des Methyls in Äther fanden wir es zweckmäßig, die Bildung des freien Radikals und diejenige seines Natrium-Additionsproduktes in einer einzigen Operation zu vereinigen, was sehr einfach dadurch geschehen kann, daß man 2 g Phenyl-biphenyl-naphthyl-chlor-methan in 200 g absolutem Äther mit 10 g trockner Kupferbronze¹⁾ und 10 g Natriumpulver unter Stickstoff schüttelt. Die Reaktion tritt sehr prompt ein, und die anfangs auftretende, grünstichig braunrote Lösung des Triarylmethyls weicht bald einer sehr intensiven, blaustichig violetten der entsprechenden Natriumverbindung. Man schüttelt das Gefäß auf der Maschine 1 oder 2 Tage und isoliert die Substanz dann ganz so, wie es für das Triphenylmethyl-natrium beschrieben wurde.

0.1779 g Sbst.: 0.0322 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{Na}$. Ber. Na 5.88. Gef. Na 5.87.

In festem Zustand stellt die Verbindung ein indigo-ähnliches, metallglänzendes Pulver dar, das an der Luft verglimmt. Die ätherische Lösung besitzt eine prächtige, blaustichig violette Farbe von außerordentlicher Intensität. Sie wird von Wasser oder ätherischer Salz-

¹⁾ Der Zusatz von Kupfer ist trotz der Gegenwart von Natriummetall nicht überflüssig, da höchst merkwürdigerweise, wie auch von anderer Seite mehrmals konstatiert wurde, Natrium auf die Triarylchloromethane (wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur) ohne Einwirkung ist.

säure augenblicklich völlig entfärbt; bei der Entfärbung mit Luft hinterbleibt eine schwache, hellblaugrüne, luftbeständige Färbung, die offenbar von Spuren eines bei der Oxydation gebildeten sekundären Reaktionsprodukts herrührt.

Dibiphenyl- α -naphthyl-methyl-natrium, $(C_6H_5.C_6H_4)_2CNa$. $C_{10}H_7$. Die Darstellung dieser Verbindung geschieht vollkommen analog derjenigen von Phenyl-biphenyl-naphthyl-methyl-natrium unter Anwendung des entsprechenden Chlormethans. Es bildet sich zunächst die rote Lösung des freien Radikals, die aber durch die Natriumaddition bald tief schwarzviolett wird.

0.3256 g Sbst.: 0.0426 g Na_2SO_4 .

$C_{25}H_{25}Na$. Ber. Na 4.92. Gef. Na 4.24.

In festem Zustand stellt die Verbindung ein schwarzes, metallisch glänzendes Pulver dar; es wird an der Luft unter teilweisem Verglimmen sofort gelbbraun.

Biphenylen-phenyl-methyl-natrium, $\begin{array}{c} H_4C_6 \\ H_4C_6 \end{array} > C \begin{array}{l} < C_6H_5 \\ < Na \end{array}$. Im

Gegensatz zum Hexaphenyläthan, dessen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur infolge partieller Dissoziation in die freien Triphenylmethyl-Radikale gelb gefärbt sind, bildet das ihm in der Zusammensetzung so nahe stehende Dibiphenylen-diphenyl-äthan bei Zimmertemperatur vollkommen farblose Lösungen. Eine durch die Farbe sich bemerkbar machende Spaltung tritt hier erst bei erhöhter Temperatur ein; so wird z. B. die bei gewöhnlicher Temperatur farblose Lösung in Anisol oder Benzoesäure-äthylester beim Erhitzen zum Sieden stark braun¹⁾. Daß gleichwohl auch schon bei Zimmertemperatur ein gewisser Grad von Dissoziation vorhanden ist, der sich aber der optischen Beobachtung und dem Nachweis durch Molekulargewichtsbestimmung wegen seiner Geringfügigkeit entzieht, geht daraus hervor, daß, wie Gomberg²⁾ gefunden hat, der Kohlenwasserstoff in ein Peroxyd übergeht, wenn man seine Lösung langsam an der Luft verdunsten läßt.

Durch das Verhalten der Lösung des Kohlenwasserstoffs gegen metallisches Natrium läßt sich die partielle Dissoziation gleichfalls bestimmt nachweisen, wie ein diesbezüglicher Versuch ergab. Wir schüttelten 2 g Dibiphenylen-diphenyl-äthan mit 200 g Äther und 10 g Natriumpulver unter Stickstoff in der bekannten Weise. Am zweiten Tag trat bereits eine rotgelbe Färbung auf, und nach 12 Tagen war die Umwandlung in die Natriumverbindung vollständig. Beim Einengen der filtrierten gelbroten Lösung auf etwa 30 ccm schied sich

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

²⁾ B. 39, 1462, 2969 [1906].

dann die Natriumverbindung in schönen orangeroten Nadeln ab, die noch 1 Molekül Krystalläther enthielten.

0.3359 g Sbst. gaben beim Trocknen 0.0702 g Äther ab. — 0.2576 g Sbst.: 0.0536 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{Na} + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Ber. Na 6.82. Gef. 6.75.

Ber. 1 Mol. Äther 21.89. Gef. 1 Mol. Äther 20.92.

Beim Trocknen im Stickstoffstrom bei etwa 60° verliert die Substanz den Krystalläther und wird dabei dunkler; sie schmilzt bei höherem Erhitzen zu einer dunkel rubinroten Flüssigkeit.

An der Luft tritt augenblickliche Entfärbung ein. Von Alkohol wird die Natriumverbindung unter Erwärmung und Entfärbung gelöst. Aus dem heißen Filtrat krystallisieren beim Erkalten Nadeln des Biphenylen-phenyl-methans vom richtigen Schmelzpunkt (148°).

Biphenylen-*p*-anisyl-methyl-natrium, $\begin{array}{c} \text{H}_4\text{C}_6 \\ \cdot \\ \text{H}_4\text{C}_6 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \\ \text{Na} \end{array}$

Beim Dibiphenylen-dianisyl-äthan liegen bezüglich der Dissoziation die Verhältnisse ganz wie beim Dibiphenylen-diphenyl-äthan¹⁾. Dementsprechend war auch der Verlauf der Natriumaddition in beiden Fällen ganz analog.

0.1399 g Sbst: 0.0330 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{ONa}$. Ber. Na 7.84. Gef. Na 7.65.

Die Substanz ist intensiv rot, undeutlich krystallinisch und frei von Krystalläther.

II. Metalladdition des Pentaphenyl-äthans.

Die im Vorausgehenden geschilderten Erfahrungen ließen die Natriumaddition als ein einfaches Mittel zur Prüfung auf das Vorhandensein freier Triarylmethyle erkennen. Es bot deshalb spezielles Interesse, zu prüfen, wie sich eine Lösung von Pentaphenyläthan gegenüber Alkalimetall verhält.

Bekanntlich nimmt das Pentaphenyläthan eine interessante Stellung ein zwischen dem stabilen *symm.* Tetraphenyläthan und dem labilen Hexaphenyläthan. Durch Versuche, welche für die Erkenntnis der Triarylmethyle sehr wichtig waren, hat Tschitschibabin²⁾ gezeigt, daß das Pentaphenyläthan an sich zwar ziemlich stabil ist, sich aber im Gegensatz zu dem unzersetztes destillierbaren Tetraphenyläthan beim Schmelzen ($178-179^\circ$) unter Gelbfärbung zersetzt; daß es ferner von benzolischer Salzsäure bei 150° in *symm.* Tetraphenyläthan, Triphenyl-

¹⁾ Schlenk und L. Mair, A. 394, 196 [1912].

²⁾ B. 40, 367 [1907].

methan und Triphenylchlormethan verwandelt (also gespalten) wird, und daß seine Lösung in Nitrobenzol Luftsauerstoff absorbiert. Später haben Schlenk und Herzenstein¹⁾ durch Erhitzen der Lösung von Pentaphenyläthan in hochsiedenden Solvenzien (Benzoessäure-äthylester, Anisol) die Bildung von Triphenylmethyl als bei hoher Temperatur auftretendes Spaltstück direkt nachweisen können. Nach den Resultaten dieser Versuche war zwar ein Zweifel darüber, daß auch beim Pentaphenyläthan ein gewisser Grad von Dissoziationsfähigkeit vorhanden ist, nicht mehr möglich, und der bei vielen Chemikern vorgefaßten Ansicht, daß das Hexaphenyläthan ein ganz stabiler Kohlenwasserstoff sein müsse, war der Boden entzogen. Immerhin schien ein bestimmter, klarer Nachweis dafür, daß das Pentaphenyläthan in seinen Lösungen auch schon bei Zimmertemperatur eine langsame Dissoziation erleidet, noch als Ergänzung für die oben erwähnten Versuche wünschenswert. Diesen Nachweis haben wir nun mit Hilfe der Alkaliaddition liefern können.

Achttägiges Schütteln von Pentaphenyläthan mit Natriumpulver in Äther führte beim ersten Versuch zu einer dunkelbraunroten Lösung. Die Einwirkung von Kohlensäure auf das erhaltene Produkt verlief unter Entfärbung der Flüssigkeit ganz normal; sie ergab aber, daß die Menge der bis dahin gebildeten Natriumverbindung sehr gering war, da nur eine recht kleine Menge Carbonsäure als Reaktionsprodukt erhalten wurde. Da nun nach den im vorausgehenden Abschnitt besprochenen Erfahrungen zu gewärtigen war, daß unter dem Einfluß des metallischen Natriums Umlagerung des als Spaltprodukt zu erwartenden Triphenylmethyls in Benzhydryl-tetraphenylmethan eintritt, so ersetzten wir bei Wiederholung des Versuches das Natrium durch das reaktionsfähigere Kalium. Auf diese Weise erreichten wir unser Ziel vollkommen.

Als wir 2 g Pentaphenyläthan in 200 ccm Äther mit ca. 5 g Kaliumpulver unter Stickstoff schüttelten, trat schon ziemlich bald eine gelbrote Färbung der Flüssigkeit auf, und nach 24 Stunden war die Umsetzung quantitativ beendet. Es hatte sich dann ein dunkel ziegelroter Niederschlag gebildet und die Flüssigkeit eine gelbrote Farbe angenommen.

Zur Aufklärung des Reaktionsproduktes behandelten wir Flüssigkeit samt Niederschlag mit luftfreier Kohlensäure. Nachdem ziemlich bald Entfärbung und Bildung einer weißen Suspension eingetreten war, dekantierten wir Äther und Niederschlag möglichst sorgfältig vom Kalium ab und zerstörten die wenigen, mit übergegangenen Metall-

¹⁾ B. 43, 3542 [1910].

flitterchen durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol. Der Äther wurde nun mit Wasser ausgeschüttelt, wobei der weiße Niederschlag glatt in Lösung ging. Beim Ansäuern des wäßrigen Auszuges entstand eine weiße Fällung, die sich als ein Gemisch von Diphenyl-essigsäure und Triphenyl-essigsäure erwies. Durch Auskochen mit Wasser waren diese beiden Säuren leicht zu trennen. Die Triphenyl-essigsäure blieb ungelöst, während die Diphenyl-essigsäure sich beim Erkalten des wäßrigen Auszuges in Nadelchen vom Schmp. 148° abschied.

Die Diphenyl-essigsäure wurde durch eine Analyse identifiziert.

0.1976 g Subst.: 0.5779 g CO₂, 0.1020 g H₂O.

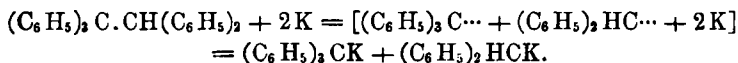
C₁₄H₁₂O₂. Ber. C 79.3, H 5.6.

Gef. » 79.2, » 5.8.

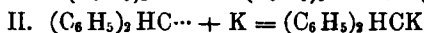
Die Identifizierung der Triphenyl-essigsäure geschah nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig durch Schmp. (267°) und Mischprobe.

Der mit Wasser ausgezogene Äther hinterließ beim Verdampfen nur eine geringe Spur eines nicht identifizierbaren, beim Erwärmen nach Diphenylmethan riechenden Rückstandes.

Der Reaktionsverlauf läßt sich also folgendermaßen formulieren:



Dieses Resultat überraschte uns einigermaßen. Wir hatten zwar die Bildung von Triphenylmethylkalium erwartet, nicht aber diejenige von Diphenylmethylkalium, sondern an Stelle des letzteren *symm.* Tetraphenyläthan, da wir der Meinung waren, daß die freiverdenden Diphenylmethylradikale sich rascher durch gegenseitiges Zusammentreten zum Tetraphenyläthan als durch Aufnahme von Kalium ab-sättigen würden. Denn es läßt sich voraussehen, daß bei der Konkurrenz der beiden möglichen Reaktionsverläufe:



der erstere, in homogener Phase sich abspielende, der vorherrschende sein wird. Indessen kommt man zu einer durchaus verständlichen Erklärung, wenn man in Betracht zieht, daß das Diphenylmethylkalium nicht ein primäres Reaktionsprodukt des Diphenylmethylradikals mit metallischem Kalium sein muß, sondern daß es durch eine einfache Verdrängung des Triphenylmethylradikals aus dem Triphenylmethylkalium gebildet sein kann:

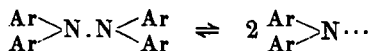


Dabei wird natürlich das frei gewordene Triphenylmethyl durch Wiederaufnahme von metallischem Kalium zum Triphenylmethylkalium

zurückverwandelt werden, so daß letzteres schon bald nach Beginn der Reaktion gegenüber den langsam entstehenden Diphenylmethylradikalen in beträchtlichem Überschuß vorhanden ist.

III. Natriumaddition an zweiwertigen Stickstoff.

Die Existenz des Diphenylamin-kaliums, $(C_6H_5)_2NK$, das beim Verschmelzen von Diphenylamin mit Kalium entsteht¹⁾, läßt erwarten, daß gleich den Triarylmethylen der Diphenylstickstoff und seine Homologen gegenüber Alkalimetall additionsfähig sein werden. Wie wir durch verschiedene Versuche festgestellt haben, ist dies auch tatsächlich der Fall. Denn es ergab sich, daß die Tetraarylhydrazine, in deren Lösungen nach Wieland das Gleichgewicht



vorhanden ist, beim Schütteln mit Kaliummetall in glatter Reaktion die entsprechende Diarylstickstoff-kalium-Verbindung liefern.

Diese Versuchsergebnisse können umgekehrt als eine starke Stütze für die von Wieland behauptete Existenz freier Diarylstickstoff-Radikale gelten, falls eine solche Stütze nach den überzeugenden Arbeiten Wielands überhaupt noch erforderlich ist.

Tetraphenylhydrazin und Kalium. Da ein Vorversuch ergab, daß metallisches Natrium mit der ätherischen Lösung von Tetraphenylhydrazin nur sehr langsam reagiert, so führten wir unseren Versuch mit Kalium durch.

2 g Tetraphenylhydrazin wurden in ätherischer Suspension unter Stickstoff mit 4 g Kaliumpulver geschüttelt. Nach 4 Tagen hatte die Lösung einen wenig intensiven dunkelgrünen Stich (jedenfalls von einem in geringer Menge gebildeten Nebenprodukt herrührend) angenommen. Die Lösung wurde nun unter Stickstoff filtriert und mit Kohlensäure behandelt. Es bildete sich eine starke, weiße Ausscheidung, die beim Ausschütteln mit Wasser vollkommen in Lösung ging. Diese wäßrige Lösung enthielt nun das Kaliumsalz der Diphenylcarbaminsäure, das auf Zusatz eines Überschusses von Kalilauge in perlmutterglänzenden Blättchen sich ausschied. In Wasser erwies sich dieses Kaliumsalz leicht löslich, beim Stehen trübte sich aber die anfangs ganz klare Lösung allmählich unter Ausscheidung von Diphenylamin; beim Ansäuern trat diese Zersetzung momentan ein, und es fiel unter Kohlensäure-Entwicklung sofort reines Diphenylamin vom Schmp. 54° aus.

¹⁾ Merz und Weith, B. 6, 1515 [1873]; Häussermann, J. pr. [2] 58, 367 [1898].

Tetra-*p*-tolyl-hydrazin und Natrium. Beim Tetratolylhydrazin läßt sich die Überführung in die Metallverbindung des Diarylstickstoffes viel leichter erreichen als beim Tetraphenylhydrazin, so daß man hier auch bei Anwendung von metallischem Natrium (an Stelle von Kalium) unschwer sein Ziel erreichen kann.

Wir schüttelten 2 g Tetratolylhydrazin mit 200 ccm Äther und 10 g Natriumpulver 8 Tage lang unter Stickstoff. Die erhaltene schmutzig gelbe Lösung wurde unter Ausschluß von Luft filtriert und auf etwa 20 ccm eingedampft. Sie schied dann Ditolylamin-natrium als gelblichweißes, krystallinisches Pulver ab. Um eventuell noch vorhandenes Tetratolylhydrazin möglichst zu entfernen, wurde die Substanz mit einem Gemisch von Benzol und Petroläther ausgewaschen und dann im Stickstoffstrom getrocknet.

0.4278 g Sbst.: 0.1234 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NNa}$. Ber. Na 10.51. Gef. Na 9.35.

In Äther, Benzol und Ligroin ist die einmal aus der ätherischen Lösung ausgeschiedene Substanz nicht oder nur sehr schwer löslich. An der Luft wird sie grün und verkohlt unter Verbreitung von Isocyanid-Geruch.

Die Behandlung der ätherischen Lösung des Ditolylamin-natriums, wie sie beim Schütteln von Tetratolylhydrazin mit Äther und Natrium erhalten wurde, mit Kohlensäure lieferte ditolylcarbaminsaures Natrium, das aus seiner wäßrigen Lösung durch Zusatz von starker Natronlauge in Form perlmutterglänzender Schuppen abgeschieden wurde. Da das Salz in Wasser sehr leicht löslich ist, wurde es zur Analyse nur mit wenig Eiswasser gewaschen. Das exsiccator-trockne Produkt enthielt 2 Moleküle Krystallwasser.

0.3041 g Sbst.: 0.0768 g Na_2SO_4 . Bei 90° gab die Substanz 12.73% H_2O ab.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 7.70, H_2O 12.03.

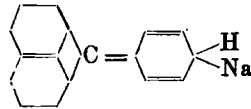
Gef. » 8.19, » 12.73.

Die wäßrige Lösung zersetzt sich langsam beim Stehen, rascher beim Erhitzen, sofort beim Zusatz von verdünnten Säuren unter Ausscheidung von Ditolylamin. Das entstandene Produkt zeigte bei unserem Versuch nach einmaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol den Schmelzpunkt 83° .

Die beschriebenen Alkaliverbindungen der Triarylmethyle und des Diarylstickstoffes entsprechen vollkommen den von Schlenk und seinen Mitarbeitern¹⁾ vor kurzem beschriebenen Verbindungen, welche man durch Addition von Alkalimetall an gewisse Äthylen-Doppelbin-

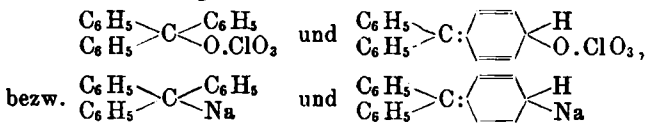
¹⁾ B. 47, 473 [1914].

dungen bzw. Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen erhält. Während nun bezüglich der Stickstoffverbindungen über die Konstitution keinerlei Zweifel bestehen kann, ist bezüglich der genannten Kohlenstoffmetallverbindungen der Gedanke nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, daß es sich hier um chinoider Verbindungen handelt, und daß z. B. dem Triphenylmethyl-natrium die Konstitution



zukommt. Die Möglichkeit chinoider Struktur in allen diesen Fällen wurde bereits in der letzten Abhandlung von Schlenk und seinen Mitarbeitern¹⁾ kurz interpretiert. Das neuerdings hinzugekommene Material macht aber eine erneute Besprechung notwendig. Die Alkaliverbindungen der Triarylmethyle gleichen nämlich in wichtigen Eigenschaften, wie gezeigt werden wird, so sehr den gefärbten Salzen der Triarylcarbinole, also den Perchloraten, Sulfaten usw., daß man vor die Wahl gestellt ist, entweder für die einen und die andren die chinoider Konstitution anzunehmen, oder aber dieselbe für beide abzulehnen.

Am klarsten wird das durch eine Gegenüberstellung der einfachsten Repräsentanten der beiden Körperklassen, des Triphenylmethyl-perchlorates und des Triphenylmethyl-natriums, für welche die beiden Konstitutionsmöglichkeiten



in Frage kommen.

Für das Perchlorat wie für die Alkali Verbindung des Triphenylmethyls ist zunächst die hervorstechendste Eigenschaft die intensive Farbe, die zwar bei beiden nicht ganz identisch ist, jedoch, wie wir in einer späteren speziellen spektrochemischen Studie zeigen werden, im Charakter der Spektren beträchtliche Ähnlichkeit erkennen läßt.

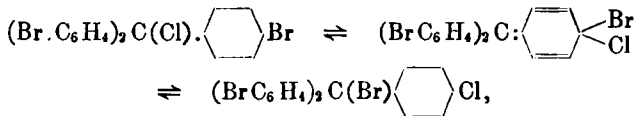
Ein sehr wichtiges Charakteristikum für das Triphenylmethylperchlorat ist ferner sein elektrochemisches Verhalten. Wie K. A. Hofmann²⁾ gezeigt hat, besitzt nämlich das Salz in seiner Lösung in Tetrachloräthan gute elektrische Leitfähigkeit. Zu unserer Überraschung konnten wir dieselbe Eigenschaft auch am Triphenylmethylnatrium in seiner ätherischen Lösung (Tetrachloräthan kommt hier als

¹⁾ Ibidem S. 482.

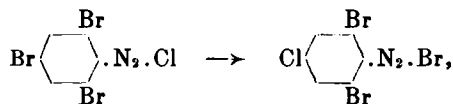
²⁾ B. 43, 186 [1910].

Lösungsmittel natürlich nicht in Betracht) konstatieren, worüber weiter unten Näheres berichtet werden wird.

Die Frage nach der Konstitution der Triarylmethyl-Alkaliverbindungen ist demnach, wie wir glauben, beantwortet, sobald über die Konstitution der gefärbten Säuresalze der Triarylcarbinole endgültige Klarheit herrscht. Letzteres ist aber bis jetzt trotz der ausgedehnten Diskussion, in welcher der Gegenstand von verschiedenen Forschern behandelt wurde, noch keineswegs der Fall. Ja, im Gegensatz zu der Bestimmtheit, mit welcher Gomberg¹⁾ die chinoide Konstitution auf Grund der von ihm ausgeführten interessanten Versuche als erwiesen erachtet, müssen wir sagen, daß uns die einfachere Erklärung, welche Baeyer in seiner »Carboniumtheorie« für den gefärbten Zustand der Triarylcarbinolsalze gegeben hat, und die auch mit dem elektrochemischen Verhalten der Verbindungen sich in bester Übereinstimmung befindet, experimentell besser gestützt und ungezwungener erscheint als die »Chinocarboniumtheorie« von Gomberg. Denn auch dem wichtigsten Versuch Gombergs, dem Nachweis, daß das *p*-Tribrom-triphenylcarbinolchlorid in seinen gelben Lösungen in verflüssigtem Schwefeldioxyd sich teilweise in *p*-Dibrom-*p*-chlor-triphenylcarbinolbromid umlagert, was Gomberg durch die Annahme des folgenden Gleichgewichtes erklärt:



kommt eine sichere Beweiskraft nach unserer Meinung durchaus nicht zu. Gombergs Versuch sagt nämlich mit Bestimmtheit nur das eine, daß in der gefärbten Lösung des erwähnten Carbinolchlorids die in *para*-Stellung befindlichen Bromatome erheblich gelockert sind. Eine solche Lockerung ist aber durchaus nicht analogielos; sie hat z. B. ein vollkommenes Analogon in einem von Hantzsch²⁾ bearbeiteten Fall, der Umlagerung von Tribrom-benzoldiazoniumchlorid in Dibrom-monochlor-benzoldiazoniumbromid,



welche sehr rasch in der kalten alkoholischen Lösung der Verbindung, ja sogar schon im festen Zustand, vor sich geht. Auch hier tauscht ein ionogenes Chloratom mit einem nichtionogenen Bromatom den Platz und die Funktion. In diesem Falle wäre aber ein Versuch der

¹⁾ A. 270, 145 [1909]; B. 42, 406 [1909]. ²⁾ B. 30, 2334 [1897].

Deutung der Umlagerung durch ein chinoides Strukturbild schon aus dem Grunde zwecklos, weil das Tribrom-diazoniumchlorid vollkommen farblos ist, die »Chinocarboniumtheorie« aber gerade zur Erklärung gewisser auffallender Farberscheinungen aufgestellt wurde.

Völlig können wir auch der von Hantzsch¹⁾ ausgesprochenen Ansicht nicht zustimmen, daß die Absorptionskurve, welche die spektrochemische Untersuchung des Triphenylcarbinolsulfates liefert, die chinoiden Konstitution dieses Salzes erweise. Zwar wird man zu diesem Ergebnis von Hantzsch wohl kommen, wenn man, wie Hantzsch, die Absorptionskurve des Triphenylcarbinolsulfates vergleicht mit derjenigen des Krystallvioletts (Figur I), wobei eine überraschende Analogie in Erscheinung tritt. Aber der genannte Forscher betont in der Abhandlung, der wir die Kurven entnehmen, selbst ausdrücklich, daß der typische Farbstoff-Chromophor in den Triphenylmethan-Farbstoffen erst erzeugt wird durch Konjunktion einer zweiten ungesättigten Gruppe (eines Anilin- oder Phenolrestes) mit der chinoiden Gruppe. Da uns für die Existenz einer solchen Konjunktion beim Triphenylcarbinolsulfat aber die Bedingungen nicht gegeben scheinen, so liegt uns der Vergleich der Absorption des Triphenylcarbinolsulfates mit derjenigen des Fuchsons näher (Figur II). Ein solcher Vergleich führt aber zu einem Bild, aus welchem man eine chinoiden Struktur des Carbinolsulfates mit Bestimmtheit doch kaum ableiten kann.

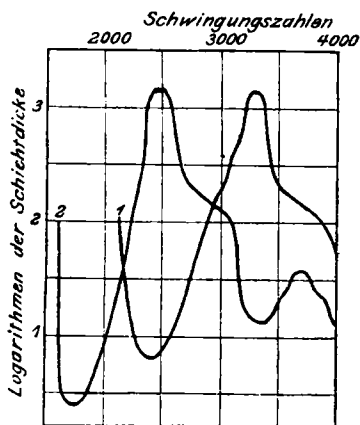


Fig. I.

1 = Triphenylcarbinolsulfat.
2 = Krystallviolett.

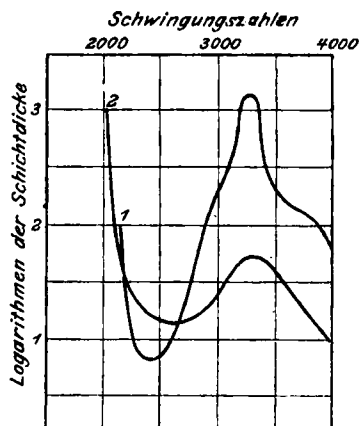


Fig. II.

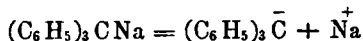
1 = Triphenylcarbinolsulfat.
2 = Fuchson.

Die obigen Erwägungen, sowie der einheitliche, stets einer benzoiden Konstitution entsprechende Verlauf bei allen Umsetzungen, die

¹⁾ Z. El. Ch. 1912, 479.

wir bisher mit den Triarylmethyl-Alkaliverbindungen angestellt haben, lassen uns die benzoide Carboniumformel für die gefärbten Triaryl-carbinolsalze und unsere Alkaliverbindungen noch immer als sachlich besser begründet erscheinen.

Die oben erwähnte Tatsache, daß die ätherischen Lösungen der Triarylmethyl-Alkaliverbindungen den elektrischen Strom leiten, schien uns deshalb zunächst besonders interessant, weil sie vermuten ließ, daß der Triphenylmethyl-Rest sowohl als Anion (in der Lösung des Triphenylmethyl-natriums), als auch als Kation (in der Lösung des Triphenylmethyl-perchlorates) auftreten kann. Indessen ergaben unsere Messungen bei verschiedenen Konzentrationen, daß hier nicht eine einfache elektrolitische Dissoziation im Sinne der Gleichung:



vorliegt. Denn es zeigte sich, daß die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration der Lösungen ganz anomal stark zunimmt und umgekehrt bei Verdünnung bald unmeßbar klein wird, wie einige unten wiedergegebene Messungsergebnisse erkennen lassen.

Die einzige mögliche Erklärung hierfür ist wohl die, daß in der Lösung als Elektrolyten labile Komplexe der Formel: $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]_m\text{Na}_{m-n}\text{Na}_n$ vorhanden sind. Zunehmende Konzentration begünstigt die Bildung dieser Komplexe und steigert damit die Leitfähigkeit, während starkes Verdünnen ein Auseinanderfallen der Komplexe und damit ein Verschwinden meßbarer Leitfähigkeit zur Folge hat.

Triphenylmethyl-natrium. 1. 0.152 g Sbst. in 100 ccm Äther gaben bei 22° unmeßbar kleine Leitfähigkeit.

2. 0.4000 g in 40 ccm Äther bei 20°: V (Vol. in Litern bez. auf 1 g Mol.) = 26.62; $\kappa_{20} = 1.8 \cdot 10^{-6}$, $\lambda = 4.8 \cdot 10^{-2}$.

Phenyl-biphenyl- α -naphthylmethyl-natrium. 1. 0.2011 g Sbst. in 100 ccm Äther bei 20°: $\lambda = 195$, $\kappa_{20} = 1.6 \cdot 10^{-7}$, $\lambda = 3.15 \cdot 10^{-2}$.

2. 0.8273 g Sbst. in 100 ccm Äther bei 20°: V = 47.41; $\kappa_{20} = 2.1 \cdot 10^{-6}$, $\lambda = 9.4 \cdot 10^{-2}$.

Die Messungen wurden natürlich unter absolutem Ausschluß von Luft, Feuchtigkeit und Kohlensäure ausgeführt. Wir bedienten uns dabei des abgebildeten einfachen Apparates, in welchen wir die frisch dargestellten Lösungen unter Stickstoff einfiltrierten, worauf die beiden Ansätze des Gefäßes zugeschmolzen wurden. Der Gehalt der Lösungen wurde nach Beendigung der Leitfähigkeitsmessung durch Titration mit Salzsäure ermittelt.

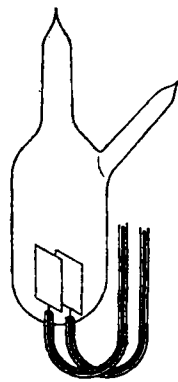


Fig. III.