

Tri-cyclohexyl-bor-Piperidin, (C₆H₁₁)₃B, C₅H₁₁N.

2 g Tri-cyclohexyl-bor wurden in 30 ccm Äther gelöst und mit 0.7 g Piperidin (frisch destilliert) in 10 ccm Äther gemischt. Hierbei stieg die Temperatur von 20° auf 24°. Beim Einengen der Lösung erfolgte Krystall-Abscheidung, die durch Zusatz von Petroläther vervollständigt wurde. Bessere Ausbeuten erhält man noch, wenn man eine warm gesättigte Lösung von Tri-cyclohexyl-bor in Äther mit dem doppelten Volumen Petroläther und darauf mit einem geringen Überschuß an Piperidin, gelöst in Petroläther, versetzt. Beim Erkalten krystallisieren dicke, zu Büscheln vereinigte Prismen, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther oder aus Benzol als derbe, sechseckige Tafeln erscheinen. Die Krystalle schmelzen unter Stickstoff bei 135–136° (unkorr.) zu klarer Flüssigkeit ohne Zersetzungs-Erscheinungen. Während das Präparat an der Luft ziemlich beständig ist, werden die Krystalle unter Benzol vom Luft-Sauerstoff so schnell angegriffen, daß man die Zersetzung unter dem Mikroskop deutlich verfolgen kann.

0.6610 g Sbst.: 23.2 ccm N (20°, 758 mm, nach Dumas).

C₂₃H₄₄NB (345.26). Ber. N 4.05. Gef. N 4.08.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Wir möchten nicht verfehlen, zum Schluß noch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung von Apparaten und Chemikalien unseren Dank auszusprechen.

44. J. van Alphen:

Über Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther und seine Umsetzung mit Zinkchlorid (Erwiderung auf Bemerkungen von Paul Schorigin¹⁾).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Reichs-Universität zu Leiden.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1927.)

In einer Kritik meiner Arbeit über die Umlagerung von Triphenylmethyläthern²⁾ sagt Hr. Schorigin:

„Weiter glaubt van Alphen bei ähnlicher Behandlung (nämlich mit Zinkchlorid) von *p*-Tolyl-triphenylmethyl-äther Triphenyl-methan neben einem nicht näher untersuchten roten Farbstoff erhalten zu haben Anscheinend hat er diesen Äther überhaupt nicht in den Händen gehabt. Er will diesen Äther nach dem Helferischen Verfahren durch Einwirkung von Triphenyl-methylchlorid auf *p*-Kresol in Pyridin-Lösung gewonnen haben und gibt ihm den Schmp. 84°. Ich hatte³⁾ dasselbe Verfahren ebenfalls geprüft, aber in diesem Falle erfolglos; darum habe ich den betreffenden Äther nach der Baeyerschen Methode durch Einwirkung von (C₆H₅)₃C.Cl auf Na-*p*-Kresolat dargestellt und ihn dabei mit guter Ausbeute in Form von bei 114° scharf schmelzenden Krystallen erhalten. Bei Anwendung der ZnCl₂-Schmelze konnte ich daraus aber kein Triphenyl-methan, sondern nur Triphenyl-carbinol (neben schmierigen, weichen Substanzen) erhalten. Der vermeintliche Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther von van Alphen war offenbar nichts anderes als Triphenylmethyl-äthyl-äther (Schmp. 82°)“.

Soweit Hr. Schorigin.

1) B. 60, 2370 [1927].

2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 287 [1927]; C. 1927, II 562.

3) „hatte“. — Hr. Schorigin scheint demnach, bevor er mich eines großen chemischen Fehlers beschuldigte, sich nicht der Mühe unterzogen zu haben, meine Versuche, die von den seinigen abweichen, zu wiederholen.

Ich habe nun meine diesbezüglichen Versuche wiederholt und kann sie nur bestätigen. Wenn man 6 g *p*-Kresol und 10 g $(C_6H_5)_3C.Cl$ in 30 ccm trockenem Pyridin 7 Std. in einem Wasserbade erhitzt und weiter in gewohnter Weise aufarbeitet⁴⁾, bekommt man ein Öl, das bald erstarrt, kein Chlor enthält und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 81° schmilzt. Die Mischprobe mit Triphenylmethyl-äthyl-äther (Schmp. 82°) schmilzt bei 68–69°.

Der Äther vom Schmp. 81° wird durch Kochen mit Salzsäure zerlegt in Triphenyl-carbinol (Schmp. 162.5°) und *p*-Kresol, das überdestilliert und durch den Geruch, die Färbung mit Ferrichlorid-Lösung und Trübung mit Bromwasser leicht zu erkennen ist. Erhitzt man den Äther mit dem halben Gewicht wasser-freiem gepulvertem $ZnCl_2$ $\frac{1}{2}$ Stde. auf 180°, so bekommt man Triphenyl-methan (Schmp. 92°, ebenso wie der Misch-Schmp.). Beim Abdampfen einer Mutterlauge erhielt ich eine andere Form des Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äthers, die bei 95° schmolz.

Die Form A (Schmp. 81°) krystallisierte in länglichen, rechteckigen Nadeln, B (Schmp. 95°) in Rauten. Löste man A in Alkohol und impfte mit B, so bekam man B und auch umgekehrt.

Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther ist also di- oder trimorph wie viele Äther, und der von Schorigin beschriebene Äther vom Schmp. 114° ist vielleicht eine dritte Form, die ich aber bis jetzt nicht erhalten konnte.

Schorigin erhitzt nun 3 g seines Äthers mit Zinkchlorid und bekommt nur 0.6 g Triphenyl-carbinol neben schmierigen Massen, die er durch Abpressen auf einem Tonteller entfernt. Das gebildete Triphenyl-methan hat er dabei übersehen. In einem gleichen Falle gelang es mir aber mühelos, durch Lösen in Benzol das Triphenyl-carbinol durch Ausschütteln mit starker Schwefelsäure zu entfernen. Nach Abdampfen des Benzols blieb dann das Triphenyl-methan zurück.

Die Kritik Schorigins ist also durchaus nicht am Platz, denn der Fehler steckt in seiner eigenen Arbeitsweise. Noch wunderbarer ist dies, weil er selbst findet, daß Triphenyl-carbinol und *p*-Kresol (mit Eisessig und Schwefelsäure) Triphenyl-methan liefern⁵⁾, ebenso wie ich schon gefunden hatte, daß aus $(C_6H_5)_3C.Cl$ + *p*-Kresol + $ZnCl_2$ $(C_6H_5)_3CH$ entsteht⁶⁾. Nun ist es aber einerlei, ob man erhitzt: a) $(C_6H_5)_3C.OH$, ein Phenol, Schwefelsäure und Essigsäure oder b) $(C_6H_5)_3C.Cl$, ein Phenol und $ZnCl_2$ bzw. c) den betr. Triphenylmethyl-aryl-äther und $ZnCl_2$; in allen drei Fällen entstehen dieselben Stoffe. Diese Regel gilt für Phenol, *o*-Kresol und, wie ich fand, auch für *p*-Kresol. Nach Schorigin wäre aber der Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther eine Ausnahme!

⁴⁾ cf. van Alphen, l. c.

⁵⁾ B. 60, 2377 [1927]. — Der zugleich entstehende rote Stoff, von ihm als hochpolymerisiertes Chinomethan angesprochen, ist wahrscheinlich ein Triphenylmethan-Farbstoff vom Typus des Aurins; vergl. van Alphen, l. c.

⁶⁾ l. c.