stark nach rechts: $[\alpha]_D = +16.2^\circ$. Wir halten es für ein Gemisch, denn als wir es in der doppelten Menge warmem Methyläthylketon lösten, schied sich beim 24-stündigen Stehen eine erhebliche Menge des krystallisierten Salzes ab, das durch Schmelzpunkt, Krystallform und die Linksdrehung (gef. $[\alpha]_D - 5.9^\circ$) identifiziert wurde. Die Mutterlauge gab dann auf Zusatz von Äther ein amorphes Bromid. Diese Beobachtungen rechtfertigen also unsere Vermutung, daß aus Pyridin und Acetobromglucose neben dem krystallisierten Salz ein amorphes, wahrscheinlich stereoisomeres Produkt von anderem Drehungsvermögen entsteht.

273. Wilhelm Schlenk, Anna Herzenstein und Tobias Weickel: Zur Kenntnis der Triarylmethyle.

[4. Mitteilung.]

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Kgl. Bayer. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. Mai 1910.)

Da die Zahl der bisher in reinem Zustand isolierten Triarylmethyle (Hexaaryläthane) noch sehr klein ist, haben wir zwei weitere Verbindungen aus dieser Körperklasse dargestellt und isoliert, nämlich das Dibiphenylen-diphenyl-äthan und das Phenyl-dibiphenyl-methyl. Die erstere dieser Verbindungen wurde bereits früher von Gomberg und Cone¹⁾, die letztere von uns selbst²⁾ in Lösung erhalten und teilweise studiert. Wenn wir auch fanden, daß die Eigenschaften dieser Verbindungen im allgemeinen der Analogie mit den bereits bekannten Triarylmethylen entsprechen, so erhielten wir doch auch einige neue Resultate, welche die Kenntnisse der interessanten Körperklasse erweitern.

Vor einigen Jahren studierten Gomberg und Cone¹⁾ die Einwirkung von molekularem Silber auf Biphenylen-phenyl-chlor-methan

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1469, 2967 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. **372**, 1 [1910].

(Phenylchlorfluoren). Sie fanden, daß die Reaktion — bei Luftzutritt ausgeführt — zum Biphenylen-phenyl-methylperoxyd,

führt, daß dagegen bei Luftausschluß ein Kohlenwasserstoff entsteht, dessen Lösung langsam Sauerstoff absorbiert, den sie aber in reinem Zustand nicht isolieren konnten. In folgender Weise gelingt es leicht, die Verbindung darzustellen: Man kocht mittels der von Schmidlin¹⁾ zur Darstellung von Triphenylmethyl empfohlenen Apparatur die Lösung von 5 g Biphenylen-phenyl-chlor-methan in 80 ccm Benzol etwa zwei Stunden lang mit 15 g Kupferbronze²⁾ (Naturkupfer C), wobei man durch beständiges Einleiten von reiner Kohlensäure den Luft-sauerstoff fernhält. Die (unter CO₂) heiß filtrierte Lösung besitzt zunächst hellrotbraune Farbe mit schöner, blauer Fluorescenz; beim Erkalten verschwindet die Farbe, und es scheiden sich nach einigem Stehen in geringer Menge (0.3—0.4 g) weiße Kryställchen ab, die ohne Zersetzung an der Luft rasch abgesaugt werden können. Waschen mit Benzol und Äther, Trocknen im Vakuumexsiccator. Durch mehrfach wiederholtes Auskochen der Kupferbronze mit Benzol (unter Kohlensäure) läßt sich im ganzen etwa 1 g des Reaktionsproduktes erhalten. Die so dargestellte Substanz ist reines Dibiphenylen-di-phenyl-äthan.

I. 0.1571 g Sbst.: 0.5442 g CO₂, 0.0802 g H₂O. — II. 0.1364 g Sbst.: 0.4724 g CO₂, 0.0701 g H₂O.

C₃₈H₂₆. Ber. C 94.60, H 5.40.

Gef. » I. 94.47, II. 94.45, » 5.67, 5.71.

0.1231 g Sbst. in 21.44 g Benzol gaben 0.058° Gefrierpunktserniedrigung.

0.1028 g » » 19.11 g » » 0.054° »

0.1419 g » » 31.67 g Nitrobenzol » 0.067° »

C₃₈H₂₆. Ber. Mol.-Gew. 482. Gef. Mol.-Gew. 494, 498, 468.

Sowohl in Benzol als auch in Nitrobenzol löst sich die Substanz bei Zimmertemperatur nur sehr langsam. Es ist deshalb nötig, das Auflösen

¹⁾ Diese Berichte 41, 423 [1908].

²⁾ Hier wie bei der Darstellung von Triarylmethylen überhaupt kann man an Stelle der Kupferbronze mit gleichem Erfolg Kupferpulver verwenden, wie es durch Fällung von Kupfersulfatlösung mit Zink erhalten wird. Man bringt zur Darstellung von solchem »molekularen« Kupfer in eine mit Salzsäure angesäuerte, kalt konzentrierte Kupfervitriollösung Zinkstangen, filtriert das ausgeschiedene Kupferpulver ab, digeriert es einige Minuten mit konzentrierter Salzsäure, wäscht dann gründlich mit destilliertem Wasser, zuletzt mit Alkohol und Äther und trocknet 2 Stunden bei 80°.

durch Einstellen des Gefrierrohres in heißes Wasser zu beschleunigen. Die Bestimmungen wurden in einer Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt.

Die Verbindung krystallisiert in Form von kleinen, länglichen, schräg abgeschnittenen Tafeln. Sie schmilzt, im offenen Röhrchen erhitzt, je nach der Weite des Röhrchens zwischen 205° und 230° und wird dabei durch den Luftsauerstoff zersetzt, was deutlich an dem von oben herab stattfindenden Bräunen und Schmelzen der Substanz zu erkennen ist. Sie gleicht darin vollkommen dem Pentaphenyläthan Gombergs¹⁾. Im geschlossenen Schmelzpunktröhrchen unter Kohlendioxyd liefert sie dagegen stets den scharfen Schmp. 254°.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist das Dibiphenyl-diphenyläthan nur recht wenig löslich. Die kalte benzolische Lösung fluoresciert blau. Erhitzt man die Lösungen der Substanz, wobei man zur Vermeidung von Oxydation die Luft mittels Kohlensäure fernhält, so färben sie sich je nach der Höhe des Siedepunktes des Lösungsmittels mehr oder weniger stark braun; beim Erkalten verschwindet diese Färbung wieder vollständig oder nahezu vollständig. Besonders deutlich läßt sich das Auftreten von Farbe in der Hitze und die Wiederentfärbung beim Erkalten beobachten, wenn man Anisol oder Benzoesäureäthylester als Lösungsmittel anwendet. Zweifellos ist hier das Auftreten von Farbe auf die Dissoziation von Äthan-Molekülen in die freien Methylene zurückzuführen, d. h. es tritt das Gleichgewicht

ein, das sich mit steigender Temperatur nach rechts verschiebt.

Die farblosen Lösungen des Dibiphenyl-diphenyläthans entfärben Jodlösung nicht; wohl aber tun das prompt die stark gefärbten, heißen Lösungen in Anisol. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die trockne Verbindung keine Farbenreaktion.

An der Luft ist die trockne Substanz einige Zeit vollkommen beständig. Die Lösungen dagegen absorbieren langsam Sauerstoff unter Bildung von Peroxyd, was Gomberg und Cone bereits konstatiert haben. Läßt man eine benzolische Lösung an der Luft verdunsten, so färbt sie sich rot und scheidet auf dem Boden des Gefäßes Krystalle von reinem Biphenyl-phenylmethylperoxyd (Schmp. 193°) aus.

¹⁾ Diese Berichte 39, 1466 [1906]; vergl. Tschitschibabin, diese Berichte 40, 367 [1907].

Überrascht hat uns die Fähigkeit des Körpers, in heißer Lösung zu dissoziieren, deshalb, weil wir beim Studium des analog konstituierten Dibiphenylen-dibiphenyl-äthans¹⁾,

ein derartiges Verhalten nicht beobachtet hatten. Wie wir jetzt nachträglich feststellten, nimmt die Lösung von letzterer Verbindung in Anisol oder anderen hochsiedenden Solvenzien beim Kochen (unter CO₂) allerdings auch braunrote Färbung an, die beim Erkalten wieder verschwindet; allein die Neigung zur Dissoziation ist bei diesem Äthan entschieden geringer, als beim oben beschriebenen Analogon, obwohl nach unseren, an den Analogon des Triphenyl-methyls in der Biphenylreihe gemachten Erfahrungen das Gegenteil zu erwarten war.

Unsere Versuche, zu einem dem Benzhydryl-tetraphenyl-methan,

entsprechenden Isomeren des Dibiphenylen-diphenyl-äthans zu gelangen, waren ohne Erfolg. Als wir Biphenylen-phenyl-chlor-methan in Benzol, das mit Chlorwasserstoff²⁾ gesättigt war, mit Kupferpulver reagieren ließen, verlief die Reaktion nicht anders, als in Abwesenheit von Chlorwasserstoff. Beim Einhalten der Versuchsbedingungen, nach welchen Ullmann und Borsum³⁾ aus Triphenylcarbinol und Triphenyl-chlormethan Benzhydryltetraphenylmethan erhielten (Kochen in Eisessig mit Zink unter Zusatz von Zinnchlorür und Salzsäure), entstand dagegen viel Phenyl-fluoren neben wenig Dibiphenylen-diphenyl-äthan.

Zur Zeit der Abfassung unserer zweiten Abhandlung über »Triarylmethyle«⁴⁾ war es uns noch nicht gelungen, das Phenyl-dibiphenyl-methyl in festem Zustand rein zu erhalten; doch haben wir damals bereits einiges über die Eigenschaften dieser Verbindung in ihrer Lösung mitgeteilt. Wie wir nunmehr fanden, läßt sich die Substanz in folgender Weise vollkommen rein darstellen: Man verfährt ganz ebenso,

¹⁾ Ann. d. Chem. **372**, 21 [1910].

²⁾ Vergl. Gomberg, diese Berichte **36**, 376 [1903]

³⁾ Diese Berichte **35**, 2877 [1902].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **372**, 1 [1810].

wie wir für Darstellung von Tribiphenylmethyl angegeben haben, engt die filtrierte, benzolische Lösung der Verbindung etwas ein und bringt dann durch Einstellen des Kölbchens in Eis das Benzol zum Gefrieren, wobei man natürlich durch beständiges Überleiten von vollkommen sauerstofffreiem Kohlendioxyd die Luft vollkommen fern halten muß. Beim Kratzen des festen Benzols mit einem Glasstab tritt bald eine Trübung der zuerst durchsichtigen Krystalle auf, da sich nun das Phenyl-dibiphenyl-methyl in Form eines weißen Pulvers abscheidet. Läßt man das Benzol bei Zimmertemperatur auftauen, so bleibt der größte Teil der ausgeschiedenen Substanz ungelöst und kann nach der für das Tribiphenylmethyl gegebenen Vorschrift weiter behandelt werden. Durch Waschen mit Äther erhält man das Produkt rein weiß.

In Benzol ist die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam löslich. Beim Auflösen kann man gut beobachten, wie die Substanz zunächst eine farblose Lösung gibt, die erst nach einigen Sekunden sich rot färbt. Wir haben bereits früher auf Grund der Tatsache, daß bei der Entfärbung der Lösungen des Phenyl-dibiphenyl-methyls mittels Sauerstoff die Färbung nur ein- oder zweimal wiederkehrt, den Schluß gezogen, daß die monomolekulare Form hier bedeutend überwiegt. Unsere jetzt ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen bestätigen diese Annahme vollkommen, da sie ergaben, daß bei der Temperatur des gefrierenden Benzols und den bei unseren Bestimmungen vorhandenen Konzentrationen etwa 80 % der Substanz als monomolekulares Methyl, der Rest als Äthan vorhanden ist.

0.2017 g	Sbst. in 25.79 g	Nitrobenzol gaben	0.115°	Gefrierpunktserniedrigung.
0.2984 »	» » »	19.92 » Benzol	» 0.157°	»
0.3394 »	» » »	18.64 » »	» 0.206°	»

Ber. Mol.-Gew. der monomolekularen Verbindung $C_{21}H_{23}$ 395, der dimolekularen 790. Gef. Mol.-Gew. 476, 477, 442.

Für das Triphenylmethyl nimmt Schmidlin¹⁾ an, daß es auch in fester Form ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen farbloser und gefärbter Modifikation enthält. Er schließt das aus dem Umstand, daß die zunächst farblosen Krystalle sich nach einigen Stunden stets schwach gelb färben. Schmidlins Interpretation dieser Beobachtung ist sicherlich unrichtig; denn die auftretende Gelbfärbung rührt ohne Zweifel von einer oberflächlichen Zersetzung der Präparate her. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man Triphenylmethyl-Präparate nicht nur einige Stunden, sondern einige Wochen (unter CO_2) aufbewahrt; sie werden dann oberflächlich ganz intensiv gelb — ein Effekt, der ebenso durch einfaches Liegenlassen von Triphenylmethyl an der Luft

¹⁾ Diese Berichte 41, 2471 [1908].

in kürzester Zeit erreicht wird. Übrigens müßte sich ein analoges Gleichgewicht auch beim festen Phenyl-dibiphenyl-methyl einstellen, umso mehr, als dieses ein weitaus größeres Dissoziationsvermögen besitzt als das Triphenylmethyl. Diese Verbindung färbt sich aber erst nach einigen Tagen schwach gelb (infolge geringer Zersetzung), nicht aber rot, wie man bei Eintritt eines Gleichgewichtes im Sinne Schmidlins erwarten müßte.

274. C. Harries und Irnfried Petersen: Berichtigung.

(Eingegangen am 17. Mai 1910.)

Emil Fischer hat uns darauf aufmerksam gemacht, daß er in einer »Synthese von Polypeptiden: Derivate des Tyrosins und des Amino-acetals« betitelten Abhandlung¹⁾ bereits einen ähnlichen Weg zur Darstellung des Glycylamino-acetaldehyds wie wir²⁾ beschritten hat. Zu unserem Bedauern ist uns dies entgangen. Da E. Fischer das Chloracetyl-amino-acetal und das Glycylamino-acetal selbst nicht in reinem Zustande isoliert hat, so ergänzen sich unsere beiderseitigen Arbeiten. Wir werden aber die Untersuchung des Glycylamino-acetals nicht weiter fortsetzen und uns auf diejenige der Oxydation des Glycyl-allylamins durch Ozon beschränken.

Bei dieser Gelegenheit sei auch eine Korrektur der in der genannten Arbeit aufgeführten Berechnung der Molekularrefraktion angebracht.

Hr. Brühl hatte die Güte, uns darauf aufmerksam zu machen, daß uns hierbei ein Versehen untergelaufen ist.

Unter der Berücksichtigung nämlich, daß das Chloracetyl-allylamin kein sekundäres Amin, sondern ein sekundäres Amid und das Aminoacetyl-allylamin außerdem ein primäres Amin ist, ergibt sich nach Einsetzung der von Brühl³⁾ hierfür ermittelten Werte Folgendes:

Man sieht, daß nunmehr die gefundenen und berechneten Werte ausgezeichnet übereinstimmen.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2860 [1908].

²⁾ Diese Berichte **43**, 634 [1910].

³⁾ Landolt-Börnstein, Tab. III. Aufl. 856.