Ueber Magnesium - Diphenyl;

von *Fritz Waga*¹⁾.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

Ueber die Alkylverbindungen des Magnesiums sind erst in neuester Zeit genauere Untersuchungen von Philipp Löhr²⁾ und Hermann Fleck³⁾ ausgeführt worden.

Im unmittelbaren Anschluss an die Untersuchung von Fleck wurde vorliegende Arbeit auf Anregung des Herrn Professor Dr. Lothar Meyer im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen begonnen und im chemischen Universitäts-Institute zu Halle a/S. unter Leitung des Herrn Professor Dr. O. Döbner fortgesetzt und zu Ende geführt. Sie wurde in der Absicht unternommen, die Eigenschaften des Magnesium-Diphenyls weiter zu studiren und namentlich seine Verwendbarkeit zur Einführung des Phenylradicals in andere Verbindungen zu prüfen.

Darstellung des Magnesium-Diphenyls.

Nach der von Fleck angegebenen Methode werden in eine Glasröhre von geeignetem Durchmesser (etwa $1\frac{1}{2}$ cm) und 40 — 50 cm Länge 10 oder 20 g Quecksilberdiphenyl und etwas mehr als die berechnete Menge trockenes Magnesiumpulver⁴⁾ gegeben. Nachdem die so beschickte Röhre zur feinen Capillare ausgezogen ist, wird sie luftleer gepumpt und verschlossen. Fleck fand, dass bei fünf- bis sechsstündigem Erhitzen auf 200—210° vollständige Reaction eintrat, dass aber bei geringem Ueberschreiten dieser Reactionstemperatur nur auf etwa 220° die entstandene Verbindung verkohlte unter Bildung theerartiger brauner Körper, aus denen beim Behandeln mit Benzol unreine Platten von Diphenyl sich ausschieden.

¹⁾ Inaug.-Dissert. Tübingen 1894.

²⁾ Inaug.-Dissert. Tübingen 1889; diese Annalen **261**, 72.

³⁾ Inaug.-Dissert. Tübingen 1892; diese Annalen **276**, 129.

⁴⁾ Zweckmässig *frisch* hergestellte Feilspähne.

L. M.

Bei den von mir angestellten Versuchen hat sich gezeigt, dass zwar die Reaction gewöhnlich in der von Fleck angegebenen Weise eintritt, aber unter Beobachtung der vorgeschriebenen Bedingungen auch sehr oft im Stich lässt. Es wurde beobachtet, dass ein 20—30-, selbst 40 stündiges Erhitzen auf 200—210° häufig keinen Einfluss auf die Körper ausübte und dass bei Ueberschreitung dieser Temperatur bis auf ca. 220° plötzlich die Reaction eintrat, jedoch ohne Verkohlung herbeizuführen. Um die einzuhaltenden Bedingungen sicherer zu erforschen, wurden mehrere Versuche ausgeführt. Dem Quecksilberdiphenyl und Magnesiummetall, in der vorgeschriebenen Menge angewendet, wurden Magnesium im Ueberschuss — Quecksilber im Ueberschuss — Chlorammonium — Quecksilberphenylchlorid — Quecksilberchlorid — und Essigester zugesetzt. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass bei Innehaltung der oben erwähnten Temperatur von 200—210° ein geringer Zusatz von Quecksilberchlorid den Eintritt der Reaction beschleunigt. Durchaus zuverlässig und sicher geht aber die Umsetzung vor sich, wenn man die angewandte Menge Quecksilberdiphenyl und Magnesiummetall mit wenigen Tropfen Essigester schwach durchfeuchtet und sie dann mehrere Stunden einer Temperatur von 180—185° aussetzt; bei dieser Behandlung ist die Bildung von Magnesium-Diphenyl beinahe nie ausgeblieben. Während die Zusätze von Quecksilber und Magnesiummetall ohne wesentlichen Einfluss waren, wirkten Chlorammonium und Quecksilberphenylchlorid entschieden hemmend auf die Umsetzung ein, da derartig beschickte Röhren selbst bei einer Temperatur von 230° und darüber keine Veränderung wahrnehmen liessen. Bemerkenswerth ist ferner, dass, wie mit Sicherheit anzunehmen ist, die Umsetzung nicht nach und nach eintritt, sondern, einmal begonnen, sich rasch weiter fortpflanzt und vollendet.

Dreher und Otto⁵⁾ haben beobachtet, dass das Quecksilberdiphenyl bei vorsichtigem Erhitzen über seinen Schmelz-

⁵⁾ Diese Annalen **154**, 97.

punkt 120° sich unzersetzt verflüchtigen lässt, dass dagegen grössere Mengen, rasch erhitzt, nur zum Theil ohne Zersetzung destilliren, zum anderen Theil sich in Kohle, Benzol, Diphenyl und Quecksilber zerlegen.

Bei der zur Darstellung des Magnesium-Diphenyls erforderlichen Temperatur von 180—185° findet kein vollkommener Umsatz des Quecksilberdiphenyls statt; man muss deshalb das im Rohre gebildete Magnesium-Diphenyl wiederholt mit Benzol behandeln, um die noch vorhandene unzersetzte Quecksilberverbindung zu entfernen. Bei 185° geht jedoch die Zersetzung auch nie so weit, dass Kohle abgespalten wird. Wohl aber habe ich beobachtet, dass etwas Diphenyl gebildet wird und metallisches Quecksilber sich abspaltet, ohne Umsetzung herbeizuführen. Erhitzt man den Inhalt eines derartig zersetzten Rohres stärker, so findet keine weitere Umsetzung mehr statt, die Masse schwärzt sich, es bildet sich Kohle. Würde Diphenyl bei der Umsetzung das Zwischenproduct bilden, so müsste die Magnesiumverbindung auch entstehen, wenn man Diphenyl und metallisches Magnesiumpulver oder Magnesiumamalgam mit Essigester befeuchtet und im luftleeren Rohre auf 180—185° erhitzt. Das ist aber durchaus nicht der Fall. Mithin muss man annehmen, dass die Umsetzung nur in der Weise erfolgen kann, dass, sobald ein Quecksilberatom aus der Verbindung austritt, dasselbe sofort in statu nascendi durch ein Magnesiumatom ersetzt wird, und dass dieser Austausch, wenn er einmal begonnen hat, ohne Verzug über die ganze Masse des zur Umsetzung disponirten Theiles der Quecksilberverbindung vor sich geht.

Um das Präparat zu reinigen, wird, wie schon erwähnt, die luftleere Röhre unter Benzol geöffnet und nach Eintritt desselben wieder geschlossen. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich niemals der geringste Druck. Ein mehrmaliges Behandeln mit Benzol befreit das Magnesium-Diphenyl von dem noch beigemengten Quecksilberdiphenyl, das hierdurch in Lösung geht. Wird nun das Benzol durch einen Wasserstoff- oder am besten

Stickstoffstrom abgedrückt und hierauf gleiche Theile Aether und Benzol hinzugefügt, so geht das Magnesium-Diphenyl in Lösung und bildet nach Verdunsten des Lösungsmittels im Stickstoffstrom ein leichtes, weisslichgelbes, voluminöses Pulver. Es zersetzt sich heftig mit Wasser, ist unlöslich in Benzol, Aether und Petroläther, leicht löslich in heissem Alkohol und in einer Mischung aus gleichen Theilen Aether und Benzol.

Benzoylchlorid und Magnesium-Diphenyl.

Da Quecksilberdiphenyl mit Benzoylchlorid Benzophenon (C_6H_5)₂CO giebt, so war zu prüfen, ob in analoger Weise auch bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Magnesium-Diphenyl Benzophenon entstehe. 10 g Magnesium-Diphenyl, durch Benzol gereinigt und in Aether-Benzol gelöst, wurden mit etwas mehr als der theoretisch berechneten Menge Benzoylchlorid in Wechselwirkung gebracht. Es trat sofort bedeutende Temperaturerhöhung und schmutzig dunkelgelbe Färbung ein. Nachdem die Flüssigkeit 24 Stunden gestanden hatte, wurde sie wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung enthielt Magnesiumchlorid. Um den Aether, das Benzol und noch vorhandenes Benzoylchlorid zu beseitigen, wurde mit Wasser gekocht; dabei senkte sich plötzlich von der auf dem siedenden Wasser befindlichen homogenen gelben Flüssigkeit eine dicke, dunkelgelbe Oelschicht zu Boden, welche durch mehrmaliges Behandeln mit heissem Wasser von den oben erwähnten Beimengungen gänzlich befreit wurde. Diese dunkelgelbe Oelschicht erstarrte bei dem Versuche, sie durch den Scheidetrichter zu trennen. Die so erhaltene körnige Substanz wurde mit Aether aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Die Bemühungen, aus dieser ätherischen Lösung Krystalle zu gewinnen, waren erfolglos, es blieb ein dickes, gelbes Oel zurück. Dagegen schieden sich beim Behandeln mit absolutem Alkohol wohlausgebildete Rhomboëder aus, welche den Schmelzpunkt $26-27^{\circ}$ der *labilen Modification* des Benzophenons zeigten. Durch Behandeln der Krystalle in alkoholischer Lösung mit

Phenylhydrazin bildeten sich Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 135—136° zeigten und somit aus der charakteristischen Verbindung des Benzophenonhydrazons $(C_6H_5)_2CN_2HC_6H_5$ bestanden.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Magnesiumdiphenyl geht daher nach folgender Gleichung vor sich:

Acetylchlorid und Magnesium-Diphenyl.

Angewandt wurden auf 12 g gereinigtes Magnesium-Diphenyl zwei Molekulargewichte Acetylchlorid. Bei der Mischung fand eine ziemlich bedeutende Temperaturerhöhung statt, sodass die Aether-Benzollösung ins Sieden gerieth. Die Reaction wurde durch schnelles Abkühlen gemässigt und das Product 24 Stunden der weiteren Einwirkung überlassen. Der entstandene Niederschlag, durch Filtration gesondert, bestand aus Magnesiumchlorid. Aus dem Filtrate wurde auf dem Wasserbade zuerst Aether und Benzol abdestillirt. Der im Kölbchen zurückgebliebene dunkle harzige Rückstand wurde dann weiter erhitzt. Die Temperatur stieg schnell auf ca. 200°, blieb hier constant, während eine gelbliche, ölige Flüssigkeit von dem eigenartigen, angenehmen Geruche des Acetophenons überdestillirte. Die gewonnene Flüssigkeit, welche sich in Alkohol leicht löste, konnte auch in einer Kältemischung nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Dagegen lieferte sie mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung feine weisse Nadelchen, welche den für Acetophenonphenylhydrazin charakteristischen Schmelzpunkt von 105° besaßen.

Das erhaltene Product war somit unzweifelhaft ein Keton und zwar das einfachste gemischte Keton, das Acetophenon. Die Umsetzung erfolgt demnach nach der Gleichung:

Sulfurylchlorid und Magnesium-Diphenyl.

Bei seiner leichten Zersetzbarkeit konnte das Magnesium-Diphenyl möglicher Weise mit Sulfurylchlorid Sulfobenzid liefern, gemäss der Gleichung:

Angewandt wurden 10 g gereinigtes Magnesium-Diphenyl. Die Einwirkung des Chlorids auf die metallorganische Verbindung war auch hier eine sehr heftige, weshalb durch Kühlen und allmählichen tropfenweisen Zusatz des Sulfurylchlorids ein zu starkes Erhitzen vermieden wurde. Zuletzt erwärmte ich die Flüssigkeit mässig auf dem Wasserbade und trennte dann Niederschlag und Filtrat. Der Niederschlag war Magnesiumchlorid. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft, wobei das Entweichen von SO_2 -Dämpfen deutlich wahrgenommen werden konnte. Der Rückstand mit Benzol aufgenommen, gab Plättchen von Diphenyl. Die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf Magnesium-Diphenyl lässt sich demnach durch nachstehende Gleichung formuliren:

entsprechend der bekannten Neigung des Sulfurylchlorids zu SO_2 und Cl_2 zu zerfallen.

Benzolsulfochlorid und Magnesium-Diphenyl.

Die Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Benzolsulfochlorid hat Otto⁶⁾ untersucht. Beide Körper wirken beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck mit oder ohne Benzolzusatz gar nicht oder nur ganz unbedeutend auf einander ein. Im geschlossenen Rohre bei 160° wird neben Quecksilberphenylchlorid auch Sulfobenzid gebildet; jedoch steht die Menge des entstandenen Sulfobenzids in keinem Verhältniss zu den angewandten Mengen.

Wird dagegen Magnesium-Diphenyl (angewandte Menge 12 g) in Aether-Benzol gelöst und Benzolsulfochlorid hinzugefügt, so tritt sofort unter ganz bedeutender Wärmeentwicklung eine sehr lebhafte Reaction ein.

Die Aether-Benzollösung geräth ins Sieden, und man muss schnell für gute Abkühlung sorgen. Gleichzeitig entsteht ein schmutzig gelber Niederschlag von Magnesiumchlorid, während die Flüssigkeit nach einiger Zeit eine tiefbraune Färbung an-

⁶⁾ Ber. d. deutsch chem. Ges. **18**, 248.

nimmt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der erhaltene krystallinische Rückstand mit Alkohol aufgenommen, mit Thierkohle gereinigt und umkrystallisirt. Die so erhaltenen farblosen Plättchen besaßen den für Sulfobenzid angegebenen Schmelzpunkt von 128° und zeigten ferner Uebereinstimmung mit den anderen charakteristischen Eigenschaften desselben. Die Ausbeute war auch hier nur eine sehr geringe und betrug nicht viel mehr als etwa 1 g (berechnet 29 g); doch im Vergleich zu jener bei Anwendung von Quecksilberdiphenyl beinahe noch einmal so gross. Während bei dem Quecksilberdiphenyl wieder nur *eine* Phenylgruppe in Wechselwirkung tritt und durch ein anderes Radical ersetzt wird nach der Gleichung:

werden bei dem Magnesium-Diphenyl beide Phenylgruppen durch Chlor ersetzt, sodass die Umsetzung folgendermassen vor sich geht:

Der grösste Theil der Masse aber erleidet anderweite Umsetzungen.

Arsenrichlorid und Magnesium-Diphenyl.

W. La Coste und A. Michaelis⁷⁾ haben gefunden, dass aus Arsenchlorür und Quecksilberdiphenyl Quecksilberchlorid und Monophenylarsenchlorür gebildet werden. In analoger Weise wurde der Versuch mit dem Magnesium-Diphenyl vorgenommen.

Wenn die Operation ein günstiges Resultat liefern soll, so ist es nothwendig, Arsenrichlorid in bedeutendem Ueberschusse anzuwenden und zwar am besten das Fünffache der theoretisch berechneten Menge. 10 g gereinigtes und in Lösung gebrachtes Magnesium-Diphenyl wurde in kleinen Portionen unter fortwährendem Umschütteln und Abkühlen in Arsenrichlorid eingetragen. Die Reaction geht unter bedeutender

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 622; **11**, 1863; diese Annalen **201**, 184 ff.

Wärmeentwicklung vor sich; nach Beendigung der Operation wurde der Kolbeninhalt noch etwa eine Stunde im Wasserbade mässig erwärmt. Der Inhalt des Kölbchens färbte sich dunkler und der ausgeschiedene, durch Filtration getrennte Niederschlag erwies sich als Magnesiumchlorid. Zweckmässig ist es, den Niederschlag vorher noch einmal mit Arsenchlorür auszuziehen und dann die beiden erhaltenen Filtrate der fractionirten Destillation zu unterwerfen, wobei man einige feine Capillarröhrchen in das Fractionirkölbchen einwirft, um das Stossen zu vermeiden. Wenn das überschüssige Arsentrichlorid entfernt ist, steigt die Temperatur rasch auf 250—252°; das nun Uebergehende ist etwas milchigtrübe, wird aber durch erneutes Fractioniren klar. Die so erhaltene Flüssigkeit ist farblos und bricht stark das Licht, ihr Siedepunkt liegt bei 250—252°. Der Luft ausgesetzt, raucht dieselbe nur schwach, besitzt besonders in der Wärme einen höchst unangenehmen Geruch und bringt auf der Haut eine überaus heftige ätzende Wirkung hervor. Die Flüssigkeit nahm nach einiger Zeit eine mattbläuliche Färbung an.

Die Analyse ergab für Monophenylarsenchlorür stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Cl	31,84	31,41
As	33,63	34,17

sodass die Reaction nach folgender Gleichung verläuft:

Zinntetrachlorid und Magnesium-Diphenyl.

Nach Angabe von Aronheim⁸⁾ entsteht aus Zinntetrachlorid und Quecksilberdiphenyl eine ganze Reihe metallorganischer Verbindungen: zunächst Zinndiphenyldichlorid, das zuerst öllartig, aus Ligroin in triklinischen Krystallen vom Schmelzp. 42° erhalten wird, Zinntriphenylchlorid, bei 106° schmelzend, Zinnphenylhydroxylchlorid, Schmelzp. 187°, endlich Zinnphenyl-

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 2228; diese Annalen **194**, 145 ff. Annalen der Chemie **282**. Bd.

chlorobromid, Schmelzp. 39° , Zinnphenylchlorojodid bei 69° schmelzend, und Zinnphenyloxyd, unschmelzbar.

Genau nach der von Aronheim für Quecksilberdiphenyl angegebenen Methode wurde Zinntetrachlorid mit Magnesium-Diphenyl in Wechselwirkung gebracht.

Die für die angewandte Menge Magnesium-Diphenyl (12 g) berechnete Menge Zinntetrachlorid wurde in einem gleichen Volumen Ligroin gelöst und diese Lösung allmählich der Magnesium-Diphenyllösung zugesetzt. Unter prasselndem Geräusch und starker Erwärmung ging die Reaction vor sich.

Der entstandene Niederschlag von Magnesiumchlorid wurde abfiltrirt und das Filtrat im Oelbade der Destillation unterworfen. Man muss auf $150-160^{\circ}$ erhitzen, um das meiste überschüssige Zinntetrachlorid und Ligroin zu entfernen. Dann wurde der Destillationsrückstand mit der dreifachen Menge Wasser einige Zeit genau auf 85° erwärmt. Bei diesem Verfahren sollte nun Zinnphenylchlorid als ölige Flüssigkeit zu Boden sinken und durch Umkrystallisiren aus Ligroin in triklinen Krystallen vom Schmelzp. 42° erhalten werden. Zinnphenylchlorid ist aber im Gegensatz zu Zinnäthylchlorid sehr unbeständig und geht bei gelindem Erwärmen mit Wasser überaus leicht in Zinnphenylhydroxylchlorid über:

Bei Ausführung der obigen Reaction konnte das ölige Product nicht gewonnen werden, wohl aber schied sich beim Erwärmen auf 85° ein gelblichweisses, klebriges, amorphes Pulver aus, dessen Schmelzpunkt ungefähr bei 173° lag. Es musste also fast ausschliesslich aus Zinnphenylhydroxylchlorid bestehen. Um dies analytisch festzustellen, wurde die Verbindung nach der von Aronheim angegebenen Methode mit Soda und Salpeter geschmolzen und die mit Wasser aufgenommene Schmelze genau mit Salpetersäure neutralisirt, wobei Sn als SnO_2 vollständig ausfällt; im Filtrate wird dann das Chlor quantitativ bestimmt.

	Berechnet für $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ClOH}$	Gefunden
Sn	36,36	35,98
Cl	10,94	11,23

Die Reaction geht also in der Weise vor sich, dass Zinnphenylchlorid wohl zuerst gebildet wird, sich aber mit dem Wasser in das beständigere Zinnphenylhydroxylchlorid umsetzt, nach der Gleichung:

Erhitzt man nach Trennung des Zinnphenylhydroxylchlorids die Flüssigkeit über 85° hinaus, so scheiden sich auch hier Zinnverbindungen aus, welche hauptsächlich aus Zinnphenyloxyd und Zinnoxid bestehen.

Chloroform und Magnesium-Diphenyl.

10 g in Aether-Benzol gelöstes Magnesium-Diphenyl wurden in eine geeignete Glasröhre gebracht und die äquivalente Menge Chloroform tropfenweise vorsichtig zugefügt. Jeder in die Flüssigkeit eintretende Tropfen des Chloroforms bildete beim Durchgleiten durch die Lösung sogleich ein voluminöses Magma, sodass nach Hinzufügung der gesammten angewandten Menge des Chloroforms auf dem Boden der Röhre sich eine ziemlich bedeutende gallertartige Masse gebildet hatte. Die Röhre wurde geschlossen und beim Durchschütteln löste sich die unten abgesetzte durchsichtige Masse leicht auf. Sowohl während des Durchschüttelns, als auch noch einige Zeit nachher war eine mässige Erwärmung deutlich wahrzunehmen. Einige Stunden im Wasserbade gelinde erwärmt, färbte sich die Flüssigkeit dunkler und bildete einen Niederschlag.

Nach dem Oeffnen der Röhre wurde der Niederschlag abfiltrirt, derselbe löste sich vollständig in Wasser und bestand aus Magnesiumchlorid. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand, eine krystallinische, dunkelgelbe Substanz, mit Benzol aufgenommen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol wurden schöne, grosse, wasserhelle

Rhomboëder in Plattenform erhalten, deren Schmelzpunkt bei 75° lag. Die Vermuthung, diese Krystalle seien Triphenylmethan in der Form, welche aus Benzol mit einem Molekulargewicht „Krystallbenzol“ auskrystallisirt und den oben angeführten Schmelzpunkt besitzt, fand ihre Bestätigung durch die von E. und O. Fischer angegebene Pararosanilinprobe. Einige Kryställchen in rother, rauchender Salpetersäure gelöst, schieden mit Wasser behandelt, einen flockigen, gelblichen Niederschlag aus. Dieser Niederschlag, gut ausgewaschen, löste sich in Eisessig und wurde mit Zinkstaub reducirt. Aus dem mit Wasser verdünnten Filtrate schied sich auf Zusatz von Ammoniak ein graubrauner, flockiger Niederschlag aus. Dieser Niederschlag nun erzeugte, mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure auf dem Platinbleche erhitzt, nach Verdunsten der Salzsäure die prachtvoll carmoisinrothe Farbenreaction des Pararosanilins.

Die Umsetzung von Magnesium-Diphenyl mit Chloroform geht dementsprechend nach folgender Gleichung vor sich:

Tetrachlorkohlenstoff und Magnesium-Diphenyl.

Es lag nahe, zu versuchen, ob es nicht gelingen möchte, durch Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Magnesium-Diphenyl einen Körper zu erhalten, in dem alle vier Chloratome durch die Phenylgruppen ersetzt wären, nämlich das bisher vergeblich gesuchte Tetraphenylmethan. Die Umsetzung würde nach folgender Gleichung eintreten müssen:

Angewandt wurden 10 g Magnesium-Diphenyl, gereinigt und in Aether-Benzol gelöst. Während nur eine sehr mässige Temperaturerhöhung eintritt, wenn Chloroform und Magnesium-Diphenyl aufeinander einwirken, fand beim Chlorkohlenstoff eine überaus heftige und stürmische Reaction statt; auch stieg die Temperatur so bedeutend, dass die bestimmte Menge Chlorkohlenstoff nur sehr vorsichtig nach und nach hinzugefügt

werden durfte und die ganze Operation in einer Kältemischung vorgenommen werden musste. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag von Magnesiumchlorid abfiltrirt. Die Flüssigkeit, auf dem Wasserbade verdampft, hinterliess eine zähe, schwarzbraune, harzige Masse, aus der nur mit vieler Mühe geringe Mengen Triphenylmethan gewonnen wurden.

Auch durch wiederholte Versuche mit dem gleichen Reagens wurde kein günstigeres Resultat erzielt. Bei sorgfältigster Kühlung und selbst, wenn man den Chlorkohlenstoff noch mit Benzol versetzte, konnte nach Beseitigung des gebildeten Chlormagnesiums aus dem Filtrate nur eine geringe Menge einer amorphen, gelblichen Substanz erhalten werden, welche neben Phenylgruppen auch noch Chlor enthielt und weder aus Alkohol, noch aus Benzol zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Benzotrichlorid und Magnesium-Diphenyl

Da Benzalchlorid auf das Organometall nach folgender Gleichung einwirkt⁹⁾:

erschien es möglich, dass Benzotrichlorid (Phenylchloroform) sich in nachstehender Weise umsetzen würde:

10 g in Aether-Benzol gelöstes Magnesium-Diphenyl wurden mit etwas mehr als der theoretisch berechneten Menge Benzotrichlorid in Wechselwirkung gebracht. Abweichend von dem fast überall sonst so lebhaften Reactionsverlaufe ging hier die Einwirkung so ruhig und gelinde vor sich, wie bei der Einwirkung des Chloroforms auf Magnesium-Diphenyl. Nicht höher als 35—40° steigt das Thermometer während der Operation und die Lösung bleibt vollkommen klar. Die Flüssigkeit, noch einige Zeit auf dem Wasserbade mässig erwärmt, färbte sich dunkler, und es entstand ein Niederschlag von

⁹⁾ Fleck, Inaug.-Dissert. Tübingen 1892; diese Annalen **261**, 48.

Magnesiumchlorid. Um aus dem Filtrate das noch vorhandene Benzotrichlorid zu entfernen, wurde dasselbe unter Zusatz von alkoholischer Kalilauge mit Wasser wiederholt tüchtig geschüttelt und erwärmt. Bei diesem Verfahren nahm das Waschwasser nach kurzer Zeit stets eine schöne rosa Färbung an.

Aus der über Kaliumcarbonat getrockneten Benzollösung schied sich beim Verdunsten ein röthlichbrauner, glänzender Krystallkuchen aus, welcher jedoch noch so viel Benzol zurückhielt, dass es nicht möglich war, reine Krystallformen zu erhalten. Beim Abdampfen einer heissen Alkohollösung auf dem Wasserbade setzten sich an dem oberen Rande des Krystallisirschälchens eine kleine Partie mattrosarother Nadelchen ab, die einen deutlich grünen Metallglanz besaßen. Eine geringe Menge dieser Masse gab mit concentrirter Schwefelsäure eine schöne Fuchsinfärbung.

Beim Versuche, die ganze Masse fractionirt zu destilliren, sublimirte bei 150—151° eine kleine Anzahl blauvioletter Nadelchen, welche leider bei dem Versuche, sie aus dem Kölbchen heraus zu sublimiren, sich zersetzten. Die übrige Masse verharzte vollkommen.

Der bei der vorstehenden Reaction aufgetretene eigenartige Farbstoff war vielleicht ein Derivat des Triphenylmethans, und zwar das Benzaurin:

Da nach Fleck's Versuchen das Magnesium-Diphenyl im Stande ist, Sauerstoff aufzunehmen und Magnesiumphenylat, $\text{Mg}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, zu bilden und da nach O. Döbner¹⁰⁾ Benzaurin aus Benzotrichlorid und Phenol entsteht:

so liesse sich die Entstehung des betreffenden Körpers sehr wohl erklären.

¹⁰⁾ Diese Annalen **217**, 227.

Bei Magnesium-Diphenyl im Ueberschuss geht der Process in ähnlicher Weise vor sich, wie angegeben; nur entstand kein ähnlich gefärbter Körper, sondern man erhielt durch Umkrystallisiren aus Alkohol kleine, weisse Plättchen, welche noch Chlor enthielten und einen hohen Schmelzpunkt von 240 bis 241° besaßen.

Die Versuche, mit dem so reactionsfähigen Magnesium-Diphenyl das Tetraphenylmethan zu erhalten, sind demnach leider gescheitert. Ein erneuter Beweis für die Schwierigkeit, auch die vierte Affinität des Kohlenstoffs durch die Phenylgruppe zu sättigen.

Der grosse Unterschied zwischen den beiden analogen Phenylverbindungen des Quecksilbers und des Magnesiums besteht in erster Linie darin, dass die Reactionsfähigkeit der Phenylverbindung des Magnesiums ausserordentlich viel grösser ist als die der Quecksilberverbindung. Während bei der letzteren die Reaction oft nur unter erhöhtem Drucke und längerem Erhitzen vor sich geht, tritt dieselbe beim Magnesium-Diphenyl ohne Ausnahme bei gewöhnlichem Drucke und fast stets unter sehr starker Selbsterhitzung ein. Und während die Quecksilberverbindung sehr oft nur eine der beiden Phenylgruppen und auch diese nicht immer leicht abgibt, tauscht das Magnesium-Diphenyl überaus leicht beide Phenylgruppen gegen Chlor aus.

Durch die überaus leichte Zersetzbarkeit des Magnesium-Diphenyls auch zu dem Tetraphenylmethan zu gelangen, ist leider nicht gelungen.

Auch die Hoffnung, in dem Quecksilberphenyl ein praktisches Mittel zur Einführung des Phenyls in organische Verbindungen gewinnen zu können, hat sich bis jetzt darum nicht erfüllt, weil die Ausbeuten in fast allen Fällen ausserordentlich gering waren. Doch wird es vielleicht noch gelingen, diesen reactionsfähigen Körper der chemischen Synthese besser dienstbar zu machen.