Beiträge zur Kenntnis der Valenz des Kohlenstoffs, Arsens und Siliciums;

von *Wilhelm Schlenk*.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. bayrischen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 25. September 1912.)

I. Zur Kenntnis des dreiwertigen Kohlenstoffs.

[VIII. Mitteilung über Triarylmethyle.]

Das theoretische Interesse, welches der dreiwertige Kohlenstoff bietet, hat mich veranlaßt, in Gemeinschaft mit mehreren Mitarbeitern meine Studien über diesen Gegenstand fortzusetzen. Der erste Abschnitt der vorliegenden Arbeit enthält die wesentlichsten Resultate unserer neueren Untersuchungen, soweit dieselben schon bis zu einem gewissen Abschluß gelangt sind.

1. Über Triphenylmethyl und Derivate desselben.

Lösungszustand des Triphenylmethyls.

[Mitbearbeitet von *Leopold Mair*.]

Bekanntlich existiert, wie Schmidlin¹⁾ zuerst beobachtet hat, das „Triphenylmethyl“ in seinen Lösungen gleichzeitig in zwei Zuständen, einem farblosen und einem gefärbten, die sich in einem Gleichgewicht befinden. Die vor zwei Jahren von mir in Gemeinschaft mit Hrn. T. Weickel gefundene Tatsache, daß das Triphenylmethyl in Lösung vollkommen monomolekular, gleichzeitig aber auch nur in gefärbtem Zustand vorhanden ist, brachte eine endgültige Aufklärung darüber, wie die beiden Modifikationen des „Triphenylmethyls“ aufzufassen sind: der in Lösung farblos vorhandene, quantitativ weit überwiegende Anteil der Substanz ist Hexaphenyläthan, der gefärbte Anteil dagegen wahres Triphenylmethyl.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2471 (1908).

Für diesen auf Analogie gegründeten, sicheren Schluß hat vor kurzem J. Piccard¹⁾ auf ganz anderem Wege, nämlich durch Anwendung des Beerschen Verdünnungsgesetzes auf Triphenylmethyllösungen, eine Bestätigung erbracht.

Eine Tatsache, die wohl allen Chemikern, welche mit Triphenylmethyl gearbeitet haben, aufgefallen sein wird, ist, daß die Triphenylmethyllösungen in der Wärme viel intensivere Farbe besitzen als bei gewöhnlicher Temperatur oder gar bei der Temperatur einer Kältemischung. Eine einfache Erklärung für diese Erscheinung ist die Annahme, daß sich das Gleichgewicht

mit steigender Temperatur nach rechts verschiebt, d. h. daß das Hexaphenyläthan bei höherer Temperatur stärker dissoziiert ist als bei niedriger. Daß diese Annahme auch tatsächlich richtig ist, folgt aus den unten wiedergegebenen experimentell erhaltenen Daten.

Die bis jetzt vorliegenden Molekulargewichtsbestimmungen des Triphenylmethyls²⁾ sind alle nach der kryoskopischen Methode ausgeführt worden und ergaben Werte, auf Grund derer das Triphenylmethyl z. B. in gefrierendem Benzol nahezu vollständig dimolekular, somit als Hexaphenyläthan, in Lösung enthalten sein muß. Mit Hilfe eines von Prof. Dr. K. Drucker (Leipzig) konstruierten Apparates für ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen, der ganz vorzüglich funktioniert, haben wir nun das Molekulargewicht des „Triphenylmethyls“ in siedenden benzolischen Lösungen ermittelt. Wir erhielten dabei Werte, welche zeigen, daß unter entsprechenden Versuchsbedingungen die Dissoziation der Verbindung eine recht beträchtliche sein kann.

I.	0,3271 g	gaben in 19,29 Benzol	0,112° Siedep.-Erhöhung.	
II.	0,4196 g	„ „ 20,31 „	0,132° „	•
III.	0,4800 g	„ „ 19,81 „	0,159° „	•
IV.	0,3662 g	„ „ 19,44 „	0,127° „	•

¹⁾ Diese Annalen 381, 347 (1910).

²⁾ Siehe Gomborg, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2041 (1904).

Gef. Molgew.				Gehalt an monomolekularer Substanz (Gewichtsprozent)			
I	II	III	IV	I	II	III	IV
382	394	384	374	27,2	23,3	26,5	29,9

Die Konstante des Benzols wurde für unsere Arbeitsbedingungen durch eine lange, sehr gut übereinstimmende Versuchsreihe zu 25,2 ermittelt. Die obigen Bestimmungen wurden natürlich unter absolutem Luftausschluß, und zwar in einer reinen Kohlensäureatmosphäre, ausgeführt. Die stets rasch eintretende, vorzügliche Konstanz der Siedepunkte unserer Triphenylmethylösungen läßt es uns als ausgeschlossen erscheinen, daß die von uns erhaltenen Zahlenwerte durch etwaige partielle Zersetzung der Verbindung während der Bestimmung nennenswert beeinflußt sind.

Dem obigen experimentellen Nachweis einer beträchtlichen Dissoziation des Hexaphenyläthans in wahres Triphenylmethyl unter den angegebenen Versuchsbedingungen entsprach die Tatsache, daß die siedenden benzolischen Lösungen trotz der geringen Konzentration sehr intensiv dunkelgelb gefärbt waren.

Versuche zur Darstellung von Triphenylmethoxyd. (L. Mair.)
Über die Oxydation von Triphenylmethyl. (C. Bornhardt.)

Obwohl durch das von verschiedenen Forschern betriebene Studium des Triphenylmethyls bereits eine große Anzahl von Derivaten dieser Verbindung bekannt geworden ist, existieren über das Triphenylmethoxyd (Ditriphenylmethyläther), $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, bis jetzt noch keine Angaben.

Zwei Wege schienen uns zur Darstellung dieser Verbindung geeignet. Einerseits war zu erwarten, daß durch die Einwirkung einer Lösung von Triphenylchlormethan auf Triphenylcarbinol-Natrium das Triphenylmethoxyd nach folgender einfachen Reaktion:

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{Cl} + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{ONa} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{O}-\text{C}-(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + \text{NaCl}$,
zu erhalten ist; andererseits erschien der Versuch erfolgversprechend, durch Umsetzung von Triphenylchlormethan

mit Silberoxyd oder einem anderen Metalloxyd unter Ausschluß von Feuchtigkeit zu der gesuchten Verbindung zu gelangen.

Überraschenderweise führte weder der eine noch der andere Weg zum Ziel, und unsere Beobachtungen machen es recht unwahrscheinlich, daß Triphenylmethyloxyd überhaupt existenzfähig ist. Als Reaktionsprodukte erhielten wir nämlich in beiden Fällen, auch wenn wir beim Arbeiten jede Temperaturerhöhung vermieden, der Hauptmenge nach Triphenylcarbinol, in geringerer Menge harzige, stark gelbgefärbte Produkte. Da die Ausführung aller unserer Versuche einen Zutritt von Wasser zum Reaktionsgemisch ausschloß, so ist anzunehmen, daß primär entstandenes Triphenylmethyloxyd sofort mit sich selbst oder mit dem noch nicht umgesetzten Teil von Triphenylchlormethan bzw. Triphenylcarbinol-Natrium in einer unaufgeklärten, vermutlich komplizierten Weise reagierte.

Die durch unsere Versuche erwiesene Unbeständigkeit des Triphenylmethyloxyds ist deshalb besonders merkwürdig, weil doch das Triphenylmethylperoxyd eine vergleichsweise stabile Verbindung ist, und weil ferner das dem gesuchten Oxyd wenigstens in der Formel sehr nahestehende Biphenylenphenylmethyloxyd¹⁾,

ein vollkommen beständiger, gut charakterisierter Körper ist, der durch einfaches Erwärmen einer mit konz. Schwefelsäure versetzten Lösung des entsprechenden Carbinols in Eisessig glatt gebildet wird. Die Unbeständigkeit des Triphenylmethyloxyds erinnert an die

¹⁾ Kliegl, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 291 (1905).

von vornherein ebenfalls nicht zu erwartende außerordentliche Unbeständigkeit des Azotriphenylmethyls.¹⁾

Unter diesen Umständen war auch bei der Oxydation von Triphenylmethyl mit Oxydationsmitteln, welche den Sauerstoff atomar abgeben, ein einfacher Reaktionsverlauf nicht zu erwarten. Wir brachten bei unseren diesbezüglichen Versuchen Chromsäure und Permanganat zur Anwendung. Diese Reagenzien ließen wir in ihren Lösungen in Aceton und in Eisessig zu Lösungen von Triphenylmethyl in Aceton unter Luftausschluß zutropfen. Es trat dabei eine augenblickliche prompte Oxydation des Kohlenwasserstoffs ein. Als Produkte der Reaktionen konnten wir aber nur Triphenylcarbinol neben etwas harziger, gelber Substanz isolieren. Ein Oxydationsversuch mit Bleidioxid ließ überhaupt keine Reaktion dieser Substanz mit Triphenylmethyl (in ätherischer Lösung) erkennen.

Triphenylmethyl und Schwefel (C. Bornhardt).

Die bekannte Reaktion des Triphenylmethyls mit Luftsauerstoff veranlaßte uns zu einigen Versuchen über das Verhalten dieses ungesättigten Kohlenwasserstoffs gegenüber elementarem Schwefel. Da sich ergab, daß diese beiden Substanzen nur in sehr langsamer Reaktion aufeinander einwirken, so fügten wir zu einer Lösung von Triphenylmethyl in Schwefelkohlenstoff eine Lösung von Schwefel im gleichen Solvens (4 At. S auf 1 Mol. $(C_6H_5)_3C$), schmolzen die Flüssigkeit unter Kohlendioxid in einem entsprechenden Glasgefäße ein und bewahrten sie im Dunkeln auf. Nach 14 Tagen zeigte eine deutliche Schwächung der vom Triphenylmethyl herrührenden Gelbfärbung einen Rückgang der Konzentration desselben an. Nach 6—8 Wochen enthielt die Lösung, was spektroskopisch leicht festzustellen war, kein freies Triphenylmethyl mehr. (Bei einem Parallel-

¹⁾ Wieland, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3028 (1909).

versuch, welchen wir mit einer Lösung von Triphenylmethyl in Schwefelkohlenstoff ohne Zusatz von Schwefel anstellten, blieb die Lösung unverändert.) Als Reaktionsprodukt war dann, wie unsere Untersuchung des Abdampfückstandes ergab, ein Gemisch von verschiedenen Triphenylmethylsulfiden entstanden, deren Trennung und Reindarstellung jedoch nicht gelang. Die durch fraktionierte Krystallisation aus Amylalkohol gereinigte Substanz besaß nämlich in den verschiedenen Fraktionen einen sehr unterschiedlichen Schwefelgehalt. So ergaben unsere Analysen unter anderen folgende Prozentgehalte von Schwefel: 13,25, 18,56, 27,26 Proz.; für Triphenylmethyldisulfid, -tetrasulfid, -hexasulfid würden sich folgende Werte berechnen: 11,63, 20,84, 28,32 Proz.

Triphenylmethyl und Diazomethan (C. Bornhardt).

Diazomethan reagiert bekanntlich mit Äthylendoppelbindungen unter Bildung von Trimethylenderivaten nach folgendem Schema:

Vom Standpunkt der Thieleschen Theorie der Partialvalenzen ist dieser Vorgang so aufzufassen, daß die als Partialvalenzen vorhandenen Residualaffinitäten durch die Addition der Methylengruppe ihre Absättigung finden und dabei in normale Valenzen übergehen.

Nach unserem Dafürhalten entsprechen die Partialvalenzen in ihrer Größenordnung etwa dem Überschuß an Valenzkraft, welchen der dreiwertige Kohlenstoff in den Triarylmethylen besitzt. Von diesem Gesichtspunkt aus schien es uns interessant, das Verhalten von Diazomethan gegen Triphenylmethyl zu prüfen. Unsere diesbezüglichen Versuche ergaben, daß tatsächlich Diazomethan mit Triphenylmethyl in ganz entsprechender Weise, nämlich unter Bildung von Hexaphenylpropan, reagiert:

Das Hexaphenylpropan ist ein vollkommen beständiger, in kleinen, glänzenden Prismen schön krystallisierender Kohlenwasserstoff. Schmelzp. 216°. Es ist leicht löslich in Benzol, weniger in Ligroin und in Eisessig, schwer löslich in Alkohol.

Zur Darstellung des Hexaphenylpropanes verfahren wir folgendermaßen: Wir brachten unter Ausschluß von Luft eine benzolische Lösung von Triphenylmethyl, die in der bekannten Weise durch Kochen einer Lösung von Triphenylchlormethan mit Kupferbronze und Filtrieren unter Kohlendioxyd erhalten war, in einen gut verschließbaren Glaskolben mit seitlichem, nach unten gerichtetem Gasableitungsrohr, welches in Quecksilber tauchte. Zu dieser Lösung fügten wir die ätherisch-alkoholische Lösung von Diazomethan, welche wir nach der Vorschrift von Pechmann¹⁾ aus 5 ccm Nitrosomethylurethan erhalten hatten. Als bald nach dem Zusammenfügen der Flüssigkeiten begann eine lebhaft Gasentwicklung, die aber nach kurzer Zeit schwächer wurde. Nach einigen Stunden erneuerten wir den Zusatz von Diazomethan mit einer zweiten ebensolchen Portion Diazomethanlösung, ließen dann über Nacht stehen und gaben am anderen Tage noch eine dritte Portion hinzu. Nach längstens 24 Stunden enthielt die Lösung kein freies Triphenylmethyl mehr, was mit Hilfe des Spektroskopes leicht festzustellen war. Dann wurde die Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand mehrmals aus Eisessig, schließlich noch aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert.

0,1264 g gaben 0,4317 CO₂ und 0,0773 H₂O.

0,6189 g „ in 16,30 Benzol 0,390° Gefrierp.-Depression.

	Ber. für C ₃₉ H ₃₂	Gef.
C	93,60	93,15
H	6,40	6,84
M	500	487

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 855 (1895).

Wir beabsichtigen, den interessanten Kohlenwasserstoff einer weiteren Untersuchung zu unterziehen.

2. Über einige neu dargestellte Triarylmethyle.

Bezüglich des Einflusses, welchen die Art der mit dem Zentralkohlenstoff verbundenen aromatischen Reste auf die Natur (vor allem auf den Lösungszustand) der „Triarylmethyle“ ausübt, sind bis jetzt nur spärliche Erfahrungen gesammelt worden. Die vor einigen Jahren von mir zusammen mit Hrn. T. Weickel ausgeführten Untersuchungen ergaben, daß der Ersatz der *Phenylreste* im „Triphenylmethyl“ durch *Biphenylreste* die Dissoziationsfähigkeit dieser Verbindung ganz wesentlich steigert; bei meinen in Gemeinschaft mit Frl. A. Herzenstein ausgeführten Arbeiten dagegen zeigte sich, daß umgekehrt die Einführung je eines *Biphenylenrestes* an Stelle von je zwei Phenylgruppen die Dissoziation erheblich herabdrückt. Gerade letztere Beobachtung mußte überraschen, da der konstitutionelle Unterschied zwischen dem Hexaphenyläthan und dem Dibiphenylen-diphenyläthan nur darin besteht, daß in letzterem je zwei Phenyl-

Hexaphenyläthan

Dibiphenylen-diphenyläthan

gruppen unter Ringbildung miteinander verknüpft sind.

Um festzustellen, ob diese *Ringbildung* an sich für den Grad der Dissoziationsfähigkeit das Ausschlaggebende ist, habe ich nun in Gemeinschaft mit Hrn. Julius Renning einige ähnliche Verbindungen dargestellt, in welchen Arylreste in anderer Weise ringförmig verbunden sind, nämlich das Phenylxanthyl (I), das Phenylthio-

xanthyl (II) und das Phenylanthronyl (III) bzw. deren dimolekulare Assoziationsprodukte.

Es ergab sich bei dieser Untersuchung, daß der ringförmige Zusammenschluß der Phenylkerne nicht von ausschlaggebendem Einfluß auf die Dissoziationsfähigkeit der Verbindungen sein kann. Denn während das oben genannte Dibiphenylendiphenyläthan in seinen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkbar dissoziiert ist, besitzen die zuletzt aufgeführten Verbindungen, wie wir fanden, in hohem Maß die Fähigkeit, in ihren Lösungen monomolekular aufzutreten.

Die früher gemachte Beobachtung, daß die Einführung von Biphenylgruppen an Stelle von Phenylgruppen in das Triphenylmethyl dessen Dissoziationsfähigkeit stark erhöht, veranlaßte uns zu Versuchen darüber, in welcher Weise der Ersatz von Phenylgruppen durch *Naphthylgruppen* wirkt. Dabei zeigte sich, daß die Wirkung der Naphthylgruppen diejenige der Biphenylgruppe sogar noch übertrifft, indem z. B. das *Diphenyl-monobiphenylmethyl* in 2—3prozentiger benzolischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zu schätzungsweise 15 Gewichtsprozent, das *Diphenyl-mononaphthylmethyl* unter denselben Umständen zu rund 60 Proz. in der dissoziierten Form vorhanden ist. Das *Phenyl-dibiphenylmethyl* entspricht unter gleichen Verhältnissen einem Dissoziationsgrad von 80 Proz.; das *Phenyl-biphenylnaphthylmethyl* hingegen erwies sich in den von uns untersuchten Lösungen als vollkommen monomolekular.

Gemeinsam mit Frl. A. Herzenstein stellte ich auch Versuche an zur Darstellung von Triarylmethylen der

Anisylreihe. Bekanntlich hat v. Baeyer¹⁾ vor etwa 10 Jahren gelegentlich einer Untersuchung über die Basizität der methoxylierten Derivate des Triphenylcarbinols gefunden, daß die Einführung von Methoxylgruppen in die p-Stellung der Benzolkerne die Basizität des Triphenylcarbinols wesentlich steigert, so daß das Tri-p-anisylcarbinol sogar als ziemlich starke Base anzusprechen ist. Die Zunahme der Basizität beim schrittweisen Ersatz der Phenylgruppen durch Anisylgruppen ist dabei keine additive, sondern steigt, wie v. Baeyer fand, mit großer Annäherung entsprechend einer Potenzreihe. Es schien uns nun von großem Interesse, festzustellen, ob Beziehungen bestehen zwischen dieser Potenzreihe und dem Lösungszustand von Monoanisyl-diphenylmethyl, Dianisylphenylmethyl und Trianisylmethyl. Leider waren unsere Bemühungen in dieser Richtung vergeblich, da es uns trotz vielfacher Variationen in den Versuchsbedingungen nicht gelingen wollte, die Triarylmethyle der Anisylreihe in reinem Zustand zu isolieren. Zwar entstehen bei der Einwirkung von Metallen (Kupferbronze, molekulares Silber, Zinkfeile, Magnesiumpulver) auf die entsprechenden Triarylchlormethane gelb bis orange gefärbte Lösungen der Triarylmethyle; doch enthielten diese Lösungen stets auch gefärbte, nicht luftempfindliche Nebenprodukte, welche mißlicherweise die Krystallisation und somit die Reindarstellung der gewünschten Verbindungen verhinderten. Das einzige methoxylierte Triarylmethyl, dessen Darstellung gelang, war das Biphenylen-p-anisylmethyl (bzw. Dibiphenylen-di-p-anisyläthan); theoretische Schlüsse im angedeuteten Sinn ließ die Untersuchung dieser Verbindung aber natürlich nicht zu, da ja die Dissoziationsverhältnisse bei den Verbindungen, welche an Stelle von zwei Phenylresten eine Biphenylengruppe enthalten, ganz andere sind als bei den eigentlichen Triarylmethylen.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3019 (1902).

Phenylxanthyl¹⁾ (J. Renning),

Vor mehreren Jahren hat Gomberg²⁾ bereits die Beobachtung gemacht, daß bei Einwirkung von molekularem Silber unter Luftausschluß auf eine benzolische Lösung von Phenylxanthanolchlorid intensive Rotfärbung auftritt infolge der Bildung einer dem Triphenylmethyl analogen Verbindung, und daß ferner diese Verbindung an der Luft rasch übergeht in das farblose Phenylxanthylperoxyd („Phenylxantholperoxyd“). Die Isolierung der Verbindung hat Gomberg nicht ausgeführt.

Wir erhielten das Phenylxanthyl aus seiner benzolischen Lösung in Form bräunlicher Kryställchen, die beim Trocknen in einem langsamen Kohlensäurestrom bei 60° (bis zur Gewichtskonstanz) zu einem gelben Pulver verwitterten. Es ist in Benzol und Ligroin bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig löslich, reichlicher in der Wärme, wobei die Lösung eine rein rote Farbe annimmt. In gefrierendem Benzol ist die Löslichkeit so gering, daß eine Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Weg nicht möglich war. Die Bestimmung

¹⁾ Bezüglich der Nomenklatur dieser Verbindung sei bemerkt, daß die Muttersubstanz der Körper der Xanthonreihe,

durch v. Baeyer [diese Annalen 372, 98 (1910)] den rationellen Namen „Xanthan“ erhalten hat. Die Bezeichnung „Xanthyl“ ist davon abgeleitet analog der Bildung des Wortes „Methyl“ aus „Methan“.

²⁾ Diese Annalen 370, 158 (1909).

des Molekulargewichtes wurde deshalb nach der Siedepunktmethode in benzolischer Lösung unter CO_2 ausgeführt.

I.	0,2578 g	gaben in	21,26	Benzol	0,109°	Siedep.-Erhöhung.
II.	0,3688 g	„ „	20,84	„	0,154°	„ „
Ber. für				Gef.		
	$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{O}_2$		I	II	
M	257	514		279	287	

Aus den gefundenen Werten geht hervor, daß die Verbindung in ein- bis zweiprozentiger benzolischer Lösung bei der Siedetemperatur des Benzols zu etwa 82 Gewichtsprozent in monomolekularer und zu nur 18 Proz. in dimolekularer Form vorhanden ist.

Zur *Darstellung der Verbindung* verfahren wir folgendermaßen: 3 g rotes (saures) Phenylxanthanolchlorid wurden nach Gomberts Methode dadurch in normales Chlorid verwandelt, daß sie in 50 ccm Benzol suspendiert und 4—5 Tage lang der Einwirkung eines durchstreichen- den trocknen Luftstromes ausgesetzt wurden. Von einer geringen Menge noch nicht zersetzten und daher ungelöst gebliebenen sauren Salzes wurde abfiltriert; das erhaltene farblose Filtrat wurde direkt auf Phenylxanthyl verarbeitet.

Zu diesem Zweck wurde es mit 10 g getrockneter Kupferbronze¹⁾ eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht; hierauf wurde die erhaltene rote Lösung heiß vom Kupfer abfiltriert, auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingeeengt und dann mit Eiswasser gekühlt. Das in reichlicher Menge in Form brauner Kryställchen abgeschiedene Phenylxanthyl wurde abfiltriert und dann bei 60° in langsamem CO_2 -Strom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Natürlich müssen diese Operationen alle unter vollkommenem Ausschluß der Luft ausgeführt werden, was durch Einhaltung der schon früher geschilderten Arbeitsweise²⁾ geschah. Als eine nicht unwesentliche Verbesserung der Apparatur

¹⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1172 (Anm.) (1911).

²⁾ Diese Annalen **372**, 2 (1910).

erwies sich die Einschaltung eines Gummiballes mit zwei Rückschlagventilen in das Schlauchsystem vor dem Filter, auf welches das Triarylmethyl filtriert werden soll. Durch einen Druck auf den Gummiball öffnet sich das eine Ventil und es wird CO_2 durch den Filterapparat gepreßt, wodurch die auf demselben befindliche Substanz wie durch Absaugen auf einer Pumpe von anhaftender Mutterlauge befreit wird. Läßt man dann den Gummiball wieder aus, so schließt sich das vorher geöffnete Ventil und es füllt sich der Ball durch das an der anderen Seite des Gummiballes angebrachte Ventil wieder mit CO_2 aus der mit dem Kippschen Apparat usw. verbundenen Schlauchleitung.

Phenylthioxanthyl (J. Renning),

Auch diese Verbindung wurde in Lösung bereits von Gomberg¹⁾ beobachtet. Ihre Isolierung gelang uns nach verschiedenen Fehlversuchen auf folgendem Weg: Wir kochten eine benzolische Lösung von 2 g Phenylthioxanthanolchlorid in der wiederholt geschilderten Weise unter Luftausschluß mit 10 g Kupferbronze etwa eine Stunde lang. Dabei entstand eine tief braunrote, in dünner Schicht grünstichige Lösung, die unter Luftausschluß vom Kupfer abfiltriert, eingeeengt und vorsichtig mit trockenem Ligroin versetzt wurde, da die benzolische Lösung auch beim Abkühlen in Eis nichts ausschied. Der Ligroinzusatz rief eine Trübung hervor, und im Verlauf mehrerer Stunden schied die durch Eiswasser gekühlte Flüssigkeit das Phenylthioxanthyl als braunrotes Krystallpulver aus. Die weitere Behandlung geschah ganz wie beim Phenylxanthyl.

¹⁾ Diese Annalen **376**, 204 (1910).

Das Phenylthioxanthyl unterscheidet sich vom Phenylxanthyl besonders durch seine größere Löslichkeit in Benzol. Die Farbe seiner Lösungen ist braunrot, während diejenige von Phenylxanthyl rein rot ist.

Die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts ergab mit benzolischen Lösungen folgende Werte:

I.	0,1318 g	gaben in 18,55 Benzol	0,072° Depression.			
II.	0,1172 g	„ „	14,82 „	0,081°	„	.
III.	0,0994 g	„ „	13,73 „	0,075°	„	.
		Ber. für		Gef.		
		$C_{19}H_{13}S$	$C_{38}H_{26}S_2$	I	II	III
M		273	546	493	488	482

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß die Substanz unter den obigen Konzentrationsverhältnissen und bei der Temperatur des schmelzenden Benzols zu rund 14 Gewichtsprozent in monomolekularem Zustand, zu 86 Proz. dimolekular vorhanden ist.

*Phenylanthronyl*¹⁾ (J. Renning),

Vor 7 Jahren hat Liebermann²⁾ auf die Analogie zwischen Triphenylchlormethan und Phenylloxanthron-

¹⁾ Nach dem Vorschlag von K. H. Meyer [diese Annalen 379, 37 (1910)] wird die Verbindung I als Anthron bezeichnet; dement-

sprechend ist die Verbindung II Phenylanthron, und unsere Verbindung „Phenylanthronyl“ zu nennen.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3340 (1904).

chlorid aufmerksam gemacht. Er beobachtete, daß beim Behandeln einer benzolischen Lösung des Chlorids mit Zink eine rotgelbe bis bräunliche Lösung entsteht, die sich beim Schütteln mit Luft entfärbt, und wies mit Recht auf die Analogie der so erhaltenen Substanz mit dem Gomberg'schen Triphenylmethyl hin. Die Isolierung der Verbindung gelang Liebermann nicht. Sie läßt sich in folgender Weise ausführen: Man löst 3 g Phenyl-oxanthronchlorid in 70 ccm Ligroin (Siedep. 65—75°), setzt 15 g Kupferbronze hinzu und kocht in der bereits mehrfach erwähnten Apparatur in einer Kohlenstoffatmosphäre etwa eine Stunde lang. Nach dem Filtrieren dampft man die Flüssigkeit unter Kohlensäure bis auf ein Drittel ihres Volumens ab und kühlt mit Eiswasser. Es scheidet sich dann eine braune Krystallmasse aus, die man abfiltriert und trocknet.

In trockenem Zustande stellt die Verbindung ein gelbes Krystallpulver dar, das sich (unter Luftausschluß) in Äther, Benzol usw. mit schön roter Farbe auflöst.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung der Verbindung in Benzol nach der Gefrierpunktmethode wurden folgende Werte erhalten:

I.	0,2443 g	gaben in 16,41 Benzol	0,185° Depression.
II.	0,1888 g	„ „ 15,52 „	0,152° „ .

	Ber. für		Gef.	
	$C_{26}H_{13}O$	$C_{40}H_{26}O_2$	I	II
M	269	538	403	400

Demnach ist das Phenylanthronyl in benzolischer Lösung unter obigen Versuchsbedingungen zu etwa 66,6 Gewichtsprozent in dimolekularer, zu 33,3 Proz. in monomolekularer Form vorhanden.

Die Bearbeitung des Phenylanthronyls legte den Gedanken nahe, zu untersuchen, ob im Diphenylanthracen die „Mesobindung“ nicht durch geeignete Behandlung gelöst werden kann, so daß eine Verbindung mit zwei dreiwertigen Kohlenstoffatomen im Molekül entstehen würde.

Es schien dazu einige Aussicht vorhanden, da ich mit A. Herzenstein¹⁾ habe zeigen können, daß einige Hexaaryläthane bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung praktisch vollkommen undissoziiert sind, beim Erhitzen in hochsiedenden Solvenzien (Benzoesäureester, Anisol) aber teilweise dissoziieren. Das Diphenylanthracen erwies sich aber auch unter diesen Umständen als vollkommen stabil.

Diphenyl- α -naphthylmethyl (J. Renning),

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt leicht bei Einhaltung folgender Versuchsbedingungen: Man kocht 3 g reines Diphenyl- α -naphthylchlormethan in Ligroin (Siedep. 60—75°) in bekannter Weise mit 10 g Kupferbronze in einer Kohlensäureatmosphäre, bis eine abgegossene und eingedampfte Probe der Flüssigkeit mit geschmolzenem Phenol nicht mehr die Farbenreaktion des Chlormethans (tief blaugrüne Färbung) gibt. Die Flüssigkeit nimmt dabei eine intensiv weinrote Färbung (mit einem Stich ins Braune) an. Dann wird vom Kupfer abfiltriert, die Lösung bis auf ein kleines Volumen eingedampft, mit etwa dem gleichen Volumen Gasolin versetzt und mit Eiswasser gekühlt. Die Flüssigkeit scheidet dann das Reaktionsprodukt in Form dunkler Krystall-

¹⁾ Diese Annalen 372. 21 (1910) und Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1753 (1910).

krusten ab. Man zerdrückt diese vorsichtig mit dem Glasstab, filtriert das Krystallpulver ab und trocknet es im Kohlensäurestrom. Alle diese Operationen haben natürlich unter Luftausschluß zu geschehen.

In trockenem Zustande stellt die Substanz ein lockeres, grauschwarzes Pulver dar, das in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (mit Ausnahme von Gasolin) mit intensiv weinroter Farbe leicht löslich ist.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode (Lösungsmittel Benzol) ergab:

I. 0,5028 g gaben in 17,93 Benzol 0,377° Depression.
 II. 0,3872 g „ „ 16,22 „ „ 0,329° „ „

	Ber. für		Gef.	
	$C_{33}H_{17}$	$C_{46}H_{24}$	I	II
M	293	586	372	363

Daraus ergibt sich, daß die Substanz unter den obigen Versuchsbedingungen zu ungefähr 59 Gewichtsprozent in monomolekularer, zu 41 Proz. in dimolekularer Form gelöst ist. Dementsprechend ist beim vorsichtigen Schütteln der Lösung mit Luft nur zweimal Entfärbung und deutliches Wiederauftreten der Farbe der Lösung zu beobachten.

Diphenyl- α -naphthylchlormethan. Die Verbindung wurde erhalten durch Sättigen einer ätherischen Lösung des nach Acree¹⁾ dargestellten Carbinols mit trockenem Chlorwasserstoff unter Eiskühlung. Die Lösung färbt sich dabei intensiv grünblau und scheidet das Chlorid in Form farbloser Krystalle aus. Durch Einengen der Mutterlauge läßt sich die Ausbeute steigern. Die Verbindung schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 163°.

0,5467 g gaben bei der Titration 0,05804 Chlor.

	Ber. für $C_{33}H_{17}Cl$	Gef.
Cl	10,66	10,61

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 625 (1904).

Phenyl-biphenyl- α -naphthylmethyl (J. Renning),

Diese Verbindung ist in ihren Lösungen ebenso wie das Tribiphenylmethyl in praktisch vollkommen monomolekularem Zustand enthalten. Sie besitzt sehr gutes Krystallisationsvermögen und ist deshalb leicht in reinem Zustand zu isolieren.

Eine Lösung von 5 g Phenylbiphenyl- α -naphthylchlormethan in 100 ccm Ligroin (Siedep. 60—75°) wird mit 15 g Kupferbronze unter CO_2 gekocht, bis eine abgegossene und eingedampfte Probe der Flüssigkeit mit geschmolzenem Phenol nicht mehr die Farbenreaktion des Chlorids (tief violettblaue Färbung) gibt. Es entsteht so eine äußerst intensiv braunrote Lösung. Sie wird heiß vom Kupfer abfiltriert; beim Erkalten scheidet sich dann eine reichliche Menge von grünlichbraunen Krystallen ab. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen bildet die Substanz ein olivbraunes Pulver, das von organischen Lösungsmitteln mit tief rotbrauner Farbe aufgenommen wird.

Beim Schütteln mit Luft entfärbt sich die Lösung, einem praktisch vollkommen monomolekularen Lösungszustand entsprechend, ohne daß die ursprüngliche Färbung wieder zurückkehrt.

Die Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode mit Benzol als Lösungsmittel ergaben:

I.	0,2046 g	gaben in 16,18 Benzol	0,191° Depression.		
II.	0,4981 g	„ „	17,82 „	0,386°	„
III.	0,5608 g	„ „	17,71 „	0,451°	„
		Ber. für		Gef.	
		$\text{C}_{29}\text{H}_{21}$	$\text{C}_{35}\text{H}_{42}$	I	II
M		369	738	331	362
					352

Phenyl-biphenyl- α -naphthylchlormethan. 32 g α -Brom-naphthalin werden mit 4 g Magnesiumspänen in etwa 100 ccm absolutem Äther in Reaktion gebracht. Nach zweistündigem Kochen am Rückflußkühler setzt man 200 g Äther zu und läßt eine Lösung von 25 g Phenyl-biphenylketon ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$) in Benzolportionsweise zufließen. Die Flüssigkeit färbt sich dabei grünlich. Man setzt das Kochen auf dem Wasserbad noch 4 Stunden fort, läßt erkalten und zersetzt mit Eiswasser und verdünnter Essigsäure. Die ätherische Schicht wird abgehoben und mit Natriumsulfat getrocknet. Man dampft dann auf ein Volumen von ungefähr 150 ccm ein und sättigt die Flüssigkeit mit trockenem Chlorwasserstoff. Es scheidet sich dabei das Chlorid in gut krystallisiertem Zustand, jedoch etwas rot gefärbt (saures Chlorid) aus der Lösung aus. Nach einigem Stehen wird abgesaugt und aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert.

Man erhält so das Phenyl-biphenyl- α -naphthylchlormethan in Form vollkommen farbloser, rosettenförmig angeordneter Krystallnadeln vom Schmelzpt. $194,5^\circ$. Mit konz. Schwefelsäure gibt die Verbindung eine intensiv dunkelblau-violette Färbung.

0,7604 g entsprachen bei der Titration 0,06588 Cl.

	Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{Cl}$	Gef.
Cl	8,66	8,54

Dibiphenylen-di-p-anisyläthan (Leopold Mair),

Beim Kochen von 2 g Biphenylen-p-anisylchlormethan in 40 ccm Benzol mit 8 g Kupferbronze unter Kohlensäure färbte sich die Flüssigkeit hellbraun und zeigte schwache Fluorescenz. Sie wurde nach einer

Stunde heiß filtriert und mit Eis gekühlt. Gleichzeitig mit dem Benzol krystallisierte das Reaktionsprodukt in fein krystallinischer Form aus. Da es, wenn es einmal zur Krystallisation gebracht ist, mit Benzol sehr langsam wieder in Lösung geht, konnte es nach dem Wiederauftauen des Benzols ohne große Verluste abfiltriert werden. Durch wiederholtes Ausziehen des Kupferschlammes mit siedendem Benzol unter Kohlensäure ließ sich die Ausbeute verbessern. Da das krystallisierte Produkt sich an der Luft vollkommen unveränderlich zeigte, so wurde es ohne besondere Vorsichtsmaßregeln im Vakuumexsiccator getrocknet. Die so erhaltene Substanz erwies sich ohne weitere Reinigung als reines Dibiphenylendi-*p*-anisyläthan.

0,1803 g gaben 0,4214 CO₂ und 0,0701 H₂O.

	Ber. für C ₄₀ H ₃₀ O ₂	Gef.
C	88,52	88,20
H	5,57	6,01

Die Verbindung bildet ein weißes Krystallpulver. Sie schmilzt beim Erhitzen im offenen Röhrchen, je nach Weite des Röhrchens und Schnelligkeit des Erwärmens zwischen 170 und 190° und wird dabei durch den Luft-sauerstoff zersetzt, was deutlich an dem von oben herab stattfindenden Bräunen und Schmelzen der Substanz zu erkennen ist. Im geschlossenen Röhrchen unter Kohlensäure besitzt sie den viel höheren Schmelzpunkt von 227—230°.

In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist das Dibiphenylendianisyläthan nur wenig löslich. Erhitzt man es mit dem Lösungsmittel, und zwar zur Vermeidung von Oxydation unter Kohlensäure, so färben sich die entstehenden Lösungen je nach der Höhe des Siedepunkts des Solvens mehr oder weniger stark braun. Beim Erkalten geht diese Färbung nahezu vollständig wieder zurück. Besonders deutlich läßt sich das Auftreten von Farbe in der Hitze und die Wiederentfärbung beim Erkalten beobachten, wenn man Xylol oder Anisol

als Lösungsmittel anwendet. Die Verhältnisse sind hier also genau dieselben wie beim Dibiphenylendiphenyläthan¹⁾, und es ist das Auftreten der braunen Farbe der Lösungen in der Hitze zweifellos der Verschiebung des Gleichgewichts

nach rechts zuzuschreiben.

An der Luft hält sich die Verbindung in trockenem Zustand unverändert. Ihre Lösungen absorbieren dagegen langsam Sauerstoff unter Bildung des entsprechenden Peroxyds. Läßt man z. B. eine benzolische Lösung an der Luft verdunsten, so färbt sie sich weinrot (Nebenreaktion) und scheidet auf dem Boden des Gefäßes schöne farblose Krystalle von Biphenylenanisylmethylperoxyd aus. Schief abgeschnittene Prismen (aus Benzol), die bei 192° unter Rotfärbung schmelzen.

0,1736 g gaben 0,5286 CO₂ und 0,0834 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O ₄	Gef.
C	83,62	83,04
H	5,26	5,37

Biphenylen-p-anisylchlormethan. Die Darstellung dieser Verbindung geschah in Anlehnung an die Vorschrift, welche Ullmann²⁾ für die Darstellung des Biphenylenphenylchlormethans gegeben hat.

4 g aktiviertes Magnesium wurden in eine Lösung von 28 g p-Jodanisol in 80 ccm absolutem Äther eingetragen und nach mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler nach und nach mit 12 g fein gepulvertem Fluorenon versetzt. Dabei nahm die Flüssigkeit eine

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1753 (1910).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 73 (1904).

grünliche Farbe an. Beim weiteren Erhitzen schied sich allmählich eine graugrüne Organomagnesiumverbindung aus. Sie wurde auf Koliertuch abgesaugt und mit verdünnter warmer Schwefelsäure zerlegt. Dann wurde mit Äther aufgenommen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Da das in der Lösung befindliche Carbinol wenig Krystallisationsfähigkeit zeigte, wurde die ätherische Flüssigkeit gleich auf das Chlormethan verarbeitet. Das geschah in der Weise, daß die ätherische Lösung mit Eiswasser gekühlt und mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt wurde. Sie färbte sich dabei tief dunkelbraun und schied das Chlormethan in Form glänzender farbloser Nadeln ab. Dieselben wurden aus Ligroin umkrystallisiert. Zu Bündeln vereinigte Prismen vom Schmelzp. 149—151°.

0,2598 g gaben 0,7445 CO₂ und 0,1136 H₂O.

0,2742 g verbrauchten 8,9 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃-Lösung.

	Ber. für C ₂₀ H ₁₅ OCl	Gef.
C	78,29	78,15
H	4,93	4,89
Cl	11,56	11,50

Mit konz. Schwefelsäure gibt das Biphenylen-*p*-anisylchlormethan (ebenso das Carbinol) eine prächtige intensive fuchsinrote Färbung.

3. Gegenseitige Verdrängung der Triarylmethyle aus den Triarylchlormethanen. (Anna Herzenstein.)

Die Darstellung der Triarylmethyle durch Einwirkung von Metallen auf die Lösungen der Triarylchlormethane erinnert an die Verdrängbarkeit eines Metalls aus seinen Salzlösungen durch ein anderes Metall, z. B. an die Fällung des Kupfers aus Kupfersalzlösungen mittelst Zink. Wir stellten deshalb Versuche darüber an, ob sich nicht auch die Triarylmethyle gegenseitig aus ihren Salzlösungen verdrängen können. Da es sich in diesem Fall um eine Reaktion im homogenen System handelt, so kann natürlich nicht, wie z. B. bei der Bildung von Triphenylmethyl aus Triphenylchlor-

methan durch Metall, ein bis zum Ende verlaufender Prozeß erwartet werden, sondern nur die Erreichung eines Gleichgewichtszustandes.

Ein solcher Gleichgewichtszustand tritt, wie sich ergab, tatsächlich ein. Denn als wir molekulare Mengen Triphenylmethyl und Phenyl-dibiphenylchlormethan in benzolischer Lösung (unter Luftausschluß) zusammen brachten, trat sehr bald eine starke Farbvertiefung ein, indem eine Mischfarbe zwischen dem Rot der Lösungen von Phenyl-dibiphenylmethyl und dem Gelb der Triphenylmethyllösungen entstand. Noch augenfälliger wird der Eintritt der Reaktion, wenn man zu einer Lösung von Triphenylmethyl eine benzolische Lösung von Phenyl-biphenylnaphthylchlormethan zutropfen läßt. Jeder einfallende Tropfen erzeugt dann mit der Geschwindigkeit einer Ionenreaktion die tief rotbraune Färbung des Phenyl-biphenylnaphthylmethyls.

4. Über Versuche zur Darstellung von neuartigen Verbindungen, welche dreiwertigen Kohlenstoff enthalten. (G. Racky und C. Bornhardt.)

Da wohl anzunehmen ist, daß die Eigenschaften des so sehr reaktionsfähigen dreiwertigen Kohlenstoffs in den Triarylmethylen nicht ausschließlich durch den ungesättigten Zustand, in welchem sich der Kohlenstoff in diesen Fällen befindet, bestimmt werden, sondern in gewissem Grade auch durch die „aromatische“ Natur der drei Arylgruppen, schien es von großer Wichtigkeit, andersartige Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff aufzufinden. Es lag dabei natürlich am nächsten, zuerst *eine* der drei Arylgruppen in den Triarylmethylen durch andere Reste zu ersetzen, und ich teile im folgenden die Resultate mit, welche ich mit meinen Mitarbeitern in dieser Richtung bis jetzt erhalten habe.

Als Ersatz für eine Arylgruppe in den Triarylmethylen sind wohl vor allem die folgenden Gruppen ins Auge zu fassen:

die Gruppen —ONa und —OR ($\text{R} = \text{Alkyl- oder Arylgruppe}$),
 die Alkylgruppe,
 die Carboxylgruppe, bzw. deren Ester,
 die Nitrogruppe,
 Halogen.

Über die Verbindungen vom Typus $(\text{Aryl})_2=\text{C—ONa}$ habe ich mit T. Weickel bereits im vorigen Jahr eine vorläufige Mitteilung¹⁾ veröffentlicht. Die diesbezügliche Arbeit, bei welcher wir ungewöhnlichen experimentellen Schwierigkeiten begegneten, ist noch nicht soweit gediehen, daß darüber schon eingehend berichtet werden kann. Eine Verbindung vom Typus $(\text{Aryl})_2=\text{C—OR}$ hat vor kurzem Wieland²⁾ beschrieben, nämlich das Diphenylphenoxymethyl. Der Körper ist, wie Wieland fand, bei gewöhnlicher Temperatur dimolekular

spaltet sich aber beim Erhitzen in hochsiedenden Solvenzien zum Teil unter Bildung der monomolekularen Verbindung $((\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{C—OC}_6\text{H}_5)$ mit dreiwertigem Kohlenstoff.

Bei der Darstellung von Verbindungen vom Typus $(\text{Aryl})_2=\text{C—(Alkyl)}$ bzw. deren dimolekularen Assoziationsprodukten begegnet man einer gewissen Schwierigkeit. Der gegebene Weg wäre natürlich der, daß man, wie bei den Triarylmethylen, von den entsprechenden Chlormethanen, z. B. Diphenylmethylchlormethan, ausgeht und das Halogen in der bekannten Weise durch Einwirkung von Metall entfernt. Nun sind aber derartige Chlormethane, wie wir fanden, im allgemeinen nicht existenzfähig, sondern spalten spontan Chlorwasserstoff ab unter Bildung von asymm. Diaryläthylenen, z. B.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1182 (1911).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2550 (1911).

Die Alkylgruppe mußte deshalb so gewählt werden, daß diese Halogenwasserstoffabspaltung nicht eintreten konnte. Dieser Bedingung entsprachen zwei Verbindungen, welche wir für unseren Zweck dargestellt und untersucht haben, nämlich das Diphenyltertiärbutylehormethan und das Diphenylmonobromtrichloräthan,

Was letztere Verbindung anlangt, so hatten wir gehofft, daß die im Vergleich mit dem Chlor im allgemeinen viel größere Beweglichkeit des Broms in den organischen Verbindungen es erlauben würde, das Brom zu entfernen, ohne daß gleichzeitig Chlor mit austritt. Es hätte dann die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{C}-\text{CCl}_3$ oder das dimolekulare

entstehen müssen. Leider zeigte sich, daß durch Eingriffe, welche das Bromatom aus der oben aufgeführten Verbindung entfernen, auch gleichzeitig Chlor herausgenommen wird.

Auch die Entziehung des Chlors aus dem Diphenyltertiärbutylehormethan führte nicht zu einer Verbindung mit dreiwertigem Kohlenstoff, sondern zum Tetraphenylditertiärbutyläthan,

einer Verbindung, welche die Dissoziationsfähigkeit der Hexaaryläthane nicht besitzt. Damit ist gezeigt, daß der Ersatz einer Arylgruppe in den Triarylmethylen durch eine Alkylgruppe dem Radikal die Fähigkeit nimmt, in freiem Zustand zu existieren. Die Alkylgruppe beansprucht demnach viel weniger Affinitätsmenge vom Zentralkohlenstoffatom des Methyls, so daß dessen vierte Valenz sich noch ganz normal betätigen kann.

Über den Ersatz einer Arylgruppe in den Triarylmethylen durch die Carboxylgruppe bzw. deren Ester liegt aus früherer

Zeit schon Material zur Diskussion vor. Bickel¹⁾ hat nämlich gefunden, daß beim Erhitzen von Diphenylchlor-essigsäureäthylester mit Silberpulver Tetraphenylbernsteinsäureester

entsteht. Bickel hat diese Verbindung zwar seinerzeit natürlich nicht auf etwaige Dissoziationsfähigkeit im Sinne der Dissoziation der Hexaarylthane untersucht. Allein die von ihm angegebenen Eigenschaften der Substanz lassen keinen Zweifel darüber, daß die Verbindung vollkommen stabil ist. Es verlieren somit die Triarylmethyle auch durch Substitution einer Arylgruppe durch die Carboxylgruppe bzw. deren Ester ihre freie Existenzfähigkeit.

Recht interessante Resultate ergab die Untersuchung über die *Existenzfähigkeit der Diarylmononitromethyle* vom Typus $(\text{Aryl})_2=\text{C}-\text{NO}_2$ bzw. deren Assoziationsprodukte.

Da in dem von Konowalow²⁾ dargestellten Diphenylbromnitromethan,

eine den Triarylcarbinolhalogeniden entsprechende Verbindung bereits vorlag, so war es das Nächstliegende, die Einwirkung von Metallen auf diese Verbindung zu studieren. Diese Versuche, welche ich, ebenso wie die im folgenden beschriebenen in Gemeinschaft mit Herrn G. Racky ausführte, hatten aber nicht den erhofften Erfolg, da sich herausstellte, daß das Metall (z. B. Kupferbronze) nicht nur das Brom aus der Verbindung herausnimmt, sondern gleichzeitig unter Salzbildung an dessen Stelle tritt und Verbindungen vom Typus $(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{C}=\text{NO}_2\text{Me}$ liefert.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1538 (1889).

²⁾ Journ. russ. phys. Ges. 26, 83 (1894).

Wir versuchten nun vom Kaliumsalz des Diphenylnitromethans¹⁾, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NO}_2\text{K}$, ausgehend das Diphenylnitromethyl zu erhalten. Die Verwendung von Halogen zum Herausnehmen des Kaliums war dabei deshalb ausgeschlossen, weil das Halogen nicht nur der Verbindung das Metall entzieht, sondern gleichzeitig selbst unter Bildung des entsprechenden Substitutionsproduktes ins Molekül eintritt, z. B.

Bessere Aussicht bot der Versuch, mit Hilfe von Triphenylchlormethan die Herausnahme des Kaliums zu bewerkstelligen. Es war zu hoffen, daß die beiden Verbindungen folgendermaßen aufeinander einwirken würden:

In der ersten Phase scheint die Reaktion auch wirklich in diesem Sinne zu verlaufen. Läßt man nämlich in einer luftfreien Stickstoffatmosphäre Triphenylchlormethan in benzolischer Lösung auf eine Suspension des Kaliumsalzes in Benzol einwirken, so entsteht als in Benzol unlösliches Reaktionsprodukt Kaliumchlorid. Die Reaktion bleibt aber bei der oben formulierten Stufe nicht stehen; denn aus der stets unter Luftausschluß gehaltenen Lösung waren nur Triphenylcarbinol und Benzophenon zu isolieren.

Wir suchten nun unser Ziel zu erreichen durch einfache

Addition von Stickstoffdioxyd an Tetraaryläthylene.

Nachdem wir uns durch einen Vorversuch überzeugt hatten, daß diese Äthylene mit Stickstoffdioxyd reagieren, wählten wir als typische Untersuchungsobjekte die drei folgenden aus:

¹⁾ Konowalow, Journ. russ. phys. Ges. 26, 65 (1894).

Tetrabiphenyläthylen, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 = \text{C} = \text{C} = (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$;

Tetraphenyläthylen, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{C} = \text{C} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2$;

Dibiphenyläthylen,
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \quad \diagdown \quad \text{C} = \text{C} \quad \diagup \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$$

Unsere Versuche ergaben, daß jede dieser drei Verbindungen in einer ganz speziellen, charakteristischen Weise reagiert.

Tetrabiphenyläthylen und Stickstoffdioxyd. Wenn gasförmiges Stickstoffdioxyd (Gemenge von NO_2 und N_2O_4) unter Luftausschluß in eine Lösung von Tetrabiphenyläthylen in Chloroform eingeleitet wird, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich tiefblau. Nach kurzer Zeit verschwindet aber diese Färbung vollständig (auch wenn die Reaktion unter Kühlung mit Kältemischung ausgeführt wird), und die Lösung nimmt eine leuchtend weinrote Farbe an.

Setzt man flüssiges Stickstoffdioxyd zur Lösung von Tetrabiphenyläthylen in Chloroform, so ist der Verlauf ganz derselbe; doch verschwindet dann die Blaufärbung sogar schon in wenigen Sekunden.

Als einziges Reaktionsprodukt isolierten wir, und zwar in nahezu quantitativer Menge, aus der Chloroformlösung Diphenylbenzophenon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Die beobachtete, oben erwähnte Rotfärbung rührt von der Bildung eines labilen Additionsproduktes von Stickstoffdioxyd an dieses Keton her, das auch entsteht, wenn man in eine Lösung des Ketons in Chloroform viel NO_2 einleitet.

Der Reaktionsverlauf ist wohl folgendermaßen zu erklären: Die zuerst auftretende Blaufärbung ist offenbar zurückzuführen auf Bildung von Tetrabiphenyldinitroäthan, das gleich den Hexaaryläthanen in die freien Radikale dissoziiert. Das so gebildete Diphenylnitromethyl ist aber unbeständig und zersetzt sich (entweder in monomolekularer Reaktion oder durch gegenseitige Wechselwirkung je zweier Moleküle) unter Bildung des valenzchemisch gesättigten Diphenylbenzophenons.

Tetraphenyläthylen und Stickstoffdioxyd. Die Lösung

von Tetraphenyläthylen in Chloroform wurde beim Zuzügen von flüssigem, salpetersäurefreiem Stickstoffdioxid augenblicklich tiefgrün; diese Färbung verschwand aber fast momentan wieder, und an ihre Stelle trat eine braungelbe. Als Reaktionsprodukt konnten wir aus der Flüssigkeit, auch wenn ein großer Überschuß von flüssigem Stickstoffdioxid angewendet war, p-Dinitrotetraphenyläthylen,

isolieren.

Es tritt also in diesem Falle eine Nitrierung in den Benzolkernen unter Erhaltung der Äthylendoppelbindung ein. Gleichwohl scheint uns der Reaktionsverlauf in der ersten Phase derselbe zu sein wie beim Tetrabiphenyläthylen, d. h. wir halten es für äußerst wahrscheinlich, daß das Stickstoffdioxid unter Bildung eines Dinitroäthans zunächst an die Doppelbindung tritt und erst dann in sekundärer Reaktion in die Phenylkerne wandert. Gegen die Annahme, daß es sich hier um eine einfache Nitrierung handelt, haben wir nämlich die folgenden triftigen Gründe:

Wir stellten einen Versuch an über die Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Tetraphenyläthylen *in der Hitze* indem wir durch eine siedende Lösung des Kohlenwasserstoffs in Nitrobenzol einige Zeit Stickstoffdioxid hindurchleiteten. Das Resultat war, daß das Tetraphenyläthylen vollkommen unangegriffen blieb. Würde es sich bei der oben genannten Bildung von Dinitrotetraphenyläthylen um eine einfache direkte Nitrierung handeln, so hätte die Reaktion unter diesen Versuchsbedingungen zweifellos noch leichter eintreten müssen als in der Kälte. Hingegen scheint es uns sehr plausibel, das Ausbleiben der Reaktion in diesem Falle so zu erklären, daß der für die NO_2 -Addition verfügbare Affinitätsbetrag der Äthylendoppelbindung eben zu gering ist, um bei erhöhter Temperatur auch nur zu einer vorübergehenden Bindung auszureichen.

Wir haben ferner *Diphenyldichloräthylen*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{C}=\text{C}=\text{Cl}_2$ (in Chloroformlösung) einer intensiven Behandlung mit *flüssigem Stickstoffdioxid* unterworfen und dabei das Ausgangsmaterial ebenfalls vollkommen unverändert zurück erhalten. Es wäre wohl auch in diesem Falle kein Hinderungsgrund für eine direkte Kernnitrierung vorhanden. Eine solche Nitrierung erfolgte eben auch hier nicht, weil die vorhandene Äthylendoppelbindung für Stickstoffdioxid nicht additionsfähig war.

Unsere Ansicht über den *Verlauf der Reaktion* von Tetrabiphenyl- und Tetraphenyläthylen mit Stickstoffdioxid läßt sich folgendermaßen präzisieren: Es bilden sich in beiden Fällen zuerst substituierte Äthane

In diesen Verbindungen ist der Affinitätsgehalt der Äthankohlenstoffatome nicht ausreichend, um die Systeme in obiger Anordnung zu erhalten. Der Übergang in stabile Systeme erfolgt jedoch bei beiden Verbindungen verschieden, indem im einen Fall die Bindung der Nitrogruppen, im anderen Fall die der Äthankohlenstoffatome gelöst wird, wie das in den Strukturformeln durch punktierte Striche angedeutet ist.

Einer Erörterung bedarf hier noch die Frage, ob es berechtigt ist, anzunehmen (wie bisher stillschweigend geschehen), daß die Addition in den besprochenen Fällen praktisch vollkommen unter Bildung von *Nitroverbindungen* vor sich geht, da doch auch die Möglichkeit der Bildung von Salpetrigsäureestern (Nitriten) besteht. Zwei Gründe haben uns zu der oben vertretenen Annahme veranlaßt.

Zunächst spricht für unsere Auffassung die Tatsache, daß das Dibiphenylenäthylen (s. unten) bei der Anlagerung von Stickstoffdioxid uns ausschließlich die entsprechende Dinitroverbindung lieferte. Ferner müßte

nach unserem Dafürhalten der Zerfall bei Nitriten anders verlaufen, als er tatsächlich vor sich geht. Denn ein labiles System

würde jedenfalls in folgendem Sinne reagieren:

d. h. es müßten sich Pinakoline bilden. Einen solchen Reaktionsverlauf haben wir auch tatsächlich in einem bisher noch nicht besprochenen Fall beobachtet. Als wir nämlich das oben genannte Dinitrotetraphenyläthylen mit flüssigem Stickstoffdioxid übergossen und die Lösung im Exsiccator über Natronkalk verdunsten ließen, hinterblieb eine tiefbraune krystallinische Masse, die sich in siedendem Eisessig unter reichlicher Entwicklung nitroser Gase löste und beim Erkalten der Lösung Tetranitro- α -benzpinakolin,

ausschied. Offenbar war in diesem Fall (wenigstens teilweise) Tetranitro-tetraphenyläthylendinitrit,

entstanden, das im angegebenen Sinn reagierte.

Dibiphenylenäthylen und Stickstoffdioxid. Leitet man in die tiefrote Lösung von Dibiphenylenäthylen in Chloroform Stickstoffdioxid ein, so erfolgt eine sehr prompte Reaktion, und es tritt in dem Augenblick, wo genügend NO_2 eingeleitet ist, vollkommene Entfärbung der Flüssigkeit ein. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuumexsiccator hinterbleibt ein rein weißer krystallinischer Körper, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig reines Dibiphenylendinitroäthan,

darstellt.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist diese Verbindung vollkommen beständig. Beim Schmelzen (178°) dagegen färbt sie sich tief rot und entwickelt stürmisch Stickoxyde unter gleichzeitigem Übergang in gelbes Fluorenon. Die Spaltung, welche beim Tetrabiphenyldinitroäthan auch bei tiefer Temperatur fast augenblicklich eintritt, erfolgt hier also erst in der Hitze, nimmt dann aber ganz denselben Verlauf. Die vor der Zersetzung eintretende Rotfärbung deutet auf eine Spaltung der Äthanmoleküle in die freien Radikale

hin, welch letztere ebensowenig beständig sind als die Radikale $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{C} - \text{NO}_2$ und sich in demselben Sinn zersetzen wie diese.

Der Zerfall des Dibiphenyldinitroäthans kann übrigens auch anders geleitet werden. Wenn man nämlich die Verbindung mit Phenol erhitzt, so entzieht letzteres auf Grund seiner großen Affinität zur Nitrogruppe der Substanz einfach die Nitrogruppen unter Bildung von Nitrophenol und Regenerierung des roten Dibiphenylenäthylens. Die letztere Umwandlung entspricht der vor uns angenommenen Spaltung des Tetrabiphenyldinitroäthans, die oben besprochen wurde, allerdings mit dem Unterschied, daß beim Tetrabiphenyldinitroäthan die Nitrogruppen in die Benzolkerne des eigenen Moleküls, beim Dibiphenyldinitroäthan dagegen in fremde Moleküle wandern.

Der Unterschied in der Beständigkeit zwischen dem labilen Tetrabiphenyldinitroäthan und dem Dibiphenyldinitroäthan steht in vollkommener Übereinstimmung mit dem Unterschied zwischen den beiden analogen substi-

tuieren Äthanen, welche an Stelle der Nitrogruppen Biphenylreste enthalten, nämlich dem Hexabiphenyläthan,

und dem Dibiphenyldibiphenyläthan,

Während ersteres in Lösung vollkommen in die freien substituierten Methyle dissoziiert ist, wird die Dissoziation des letzteren erst beim Erhitzen seiner Lösungen in hochsiedenden Solvenzien bemerkbar.

Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens von *Biphenyl*- und *Biphenylenderivaten* ist bei den besprochenen Nitroverbindungen wie auch hier in den merkwürdigen Valenzverhältnissen zu suchen. Beim Hexabiphenyläthan und Tetrabiphenyldinitroäthan wird offenbar der Affinitätsgehalt der Äthankohlenstoffatome durch die Bindung von mehreren *Biphenylresten* so außerordentlich stark in Anspruch genommen, daß die Valenzkraft zur gegenseitigen Bindung dieser Kohlenstoffatome selbst nicht mehr ausreicht und deshalb die Moleküle in die ungesättigten Radikale dissoziieren. Bei den entsprechenden *Biphenylenderivaten* dagegen wird durch die Bindung der *Biphenylengruppen* der Valenzgehalt der Zentralkohlenstoffatome weniger stark erschöpft, so daß die Äthane noch relativ beständig sind.

Was den *Ersatz von Arylgruppen in den Triarylmethylen* (Hexaaryläthanen) durch *Halogen* anlangt, so geht aus Untersuchungen von Schmidlin¹⁾ und von Norris²⁾ bereits hervor, daß das Tetraphenyldichloräthan,

nicht die Fähigkeit zur Dissoziation in die freien Radikale $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{C} - \text{Cl}$ besitzt, daß es dagegen das Chlor

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1153 (1910).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2950 (1910).

recht locker gebunden enthält. Da aber die mit Biphenylgruppen substituierten Äthane, wie besonders aus dem vorausgehenden Abschnitt hervorgeht, sich anders verhalten können als die phenylierten Äthane, so stellten wir das Tetrabiphenyldichloräthan,

dar und prüften es auf seine Dissoziationsfähigkeit. Es ergab sich dabei, daß prinzipielle Unterschiede zwischen Tetraphenyldichloräthan und Tetrabiphenyldichloräthan nicht bestehen, d. h. daß auch im Verhalten des letzteren keine Andeutungen einer Spaltbarkeit des Moleküls in die freien substituierten Methyle zu finden sind. Die Bindung der Chloratome dagegen ist hier eine noch labilere als beim Tetraphenyldichloräthan. So gibt die Verbindung in benzolischer Lösung auf Zusatz von Phenol schon bei gewöhnlicher Temperatur das Chlor glatt ab unter Bildung von Tetrabiphenyläthylen und Chlorphenol; ebenso wirken Phenylhydrazin und Natriumphenolat einfach chlorentziehend.

Man kann nach diesem Befund wohl allgemein sagen, daß die Tetraaryldihalogenäthane eine Dissoziationsfähigkeit im Sinne der Spaltbarkeit der Hexaaryläthane nicht besitzen. Die große Inanspruchnahme des Affinitätsgehalts der Zentralkohlenstoffatome kommt jedoch auch hier deutlich zum Ausdruck, nämlich in dem lockeren Bindungszustand, in welchem sich die Halogenatome in den Tetraaryldihalogenäthanen befinden.

Experimentelles und Präparatives.

Diphenyltertiärbutylchlormethan (G. Racky),

Die Darstellung dieser Verbindung geschah in der Weise, daß wir Trimethylessigsäureester mit Phenylmagnesiumbromid in Reaktion brachten und das entstandene Diphenylbutylcarbinol mit Chlorwasserstoff und Acetylchlorid in das Chlormethan überführten.

25 g Brombenzol in 50 ccm trockenem Äther wurden mit 4 g Magnesiumfeilspänen versetzt. Nachdem die eingetretene Reaktion beendet war, gossen wir vom Ungetretene ab, ließen eine Lösung von 9 g Trimethylessigsäureäthylester in 20 ccm absolutem Äther zur Flüssigkeit zutropfen und kochten darauf 2 Stunden am Rückflußkühler. Darauf wurde mit Wasser und verdünnter Essigsäure die entstandene Grignardsche Verbindung zersetzt, die ätherische Schicht abgehoben, eingedampft und einer kurzen Wasserdampfdestillation unterworfen. Das hinterbleibende Öl nahmen wir mit Äther auf und verarbeiteten es nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 unter Verzicht auf die Isolierung des Carbinols direkt auf Diphenylbutylchlormethan. Wir sättigten den Äther mit trockenem Chlorwasserstoff, ließen über Nacht stehen, dampften dann den Äther ab und kochten den Rückstand noch eine Stunde lang mit Acetylchlorid. Schließlich verdampften wir das Acetylchlorid und ließen das zurückbleibende Öl im Vakuumexsiccator stehen. Nach Verlauf einiger Wochen bildeten sich große farblose Krystalle des gesuchten Chlormethans, die durch Umkrystallisieren aus wenig Ligroin (Siedepunkt $65-75^\circ$) die reine Substanz lieferten. Schmelzpunkt $103-106^\circ$. Der Körper gibt, in wenig Eisessig gelöst, mit konz. H_2SO_4 eine Gelbfärbung, ähnlich derjenigen von Triphenylchlormethan mit konz. H_2SO_4 .

0,1603 g gaben 0,0868 AgCl.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{Cl}$	Gef.
Cl	13,73	13,39

Die Überführung dieses Chlormethans in das Tetraphenylditertiärbutyläthan geschah durch Kochen der Lösung des Chlorids in Xylol mit Natrium. Durch ein Mißgeschick sind wir heute noch nicht in der Lage, eine genauere Beschreibung dieses Äthans zu bringen. Wir werden das bei der nächsten Gelegenheit nachholen.

Diphenylmonobromtrichloräthan (C. Bornhardt),

Diese Verbindung erhielten wir durch Bromieren des nach der Vorschrift v. Baeyers dargestellten Diphenyltrichloräthans, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{CH}-\text{CCl}_3$.

Diphenyltrichloräthan wurde mit dem 15fachen Gewicht flüssigen Broms übergossen und, nachdem es sich darin gelöst, in einem Exsiccator über Natronkalk und Ätzkali gestellt. Nach dem Verdunsten des Broms hinterblieb eine weiße, schmierige Masse, die nur wenig Krystallisationsfähigkeit zeigte. Wir lösten sie in absolutem Alkohol und stellten die Lösung einige Tage in den Eisschrank. Die Verbindung schied sich dann in Form einer weißen Kruste von Krystallen aus, die bei $87,5^\circ$ schmolzen.

0,2829 g gaben 0,4780 Halogensilber, statt berechnet 0,4800.

Dinitrotetraphenyläthylen (G. Racky),

2 g Tetraphenyläthylen wurden in 30 ccm Chloroform gelöst und mit 3 ccm flüssigem Stickstoffdioxid versetzt. Es trat dabei eine tiefe Grünfärbung auf, die aber schon nach einigen Sekunden wieder verschwand. Nachdem die Flüssigkeit in eine Glasröhre eingeschmolzen 24 Stunden gestanden, wurde sie im Vakuumexsiccator verdampft. Es hinterblieb eine gelbe schmierige Substanz, die beim Verreiben mit Gasolin erstarrte. Sie wurde dann aus kochendem Alkohol umkrystallisiert, aus dem sie in lanzettförmigen, citronengelben Krystallen auskrystallisierte. Schmelzp. $180-190^\circ$ (unscharf).

0,2657 g gaben 15,8 ccm Stickgas bei $20,5^\circ$ u. 721 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$	Gef.
N	6,60	6,56

Als kernsubstituierte Nitroverbindung erwies sich die Substanz dadurch, daß sie beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge unverändert blieb.

Dibiphenyldinitroäthan (G. Racky),

Über Darstellung und Eigenschaften siehe oben im Text (S. 208).

I. 0,267 g gaben 16,2 ccm Stickgas bei 23° u. 721,5 mm Druck.

II. 0,2461 g „ 15,3 ccm „ „ 23° „ 721,5 mm „

Ber. für

Gef.

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$

I II

N

6,66

6,64

6,80

Tetranitro- α -benzpinakolin (G. Racky),

Diese Verbindung ist bereits auf anderem Wege von Biltz¹⁾ dargestellt worden. Wir erhielten die Substanz, als wir Dinitrotetraphenyl-äthylen mit flüssigem Stickstoffdioxyd übergossen und die Lösung im Exsiccator verdampfen ließen. Es hinterblieb eine tiefbraune kristallinische Masse. Sie wurde auf einem Tonteller verrieben und aus siedendem Eisessig umkristallisiert. Lange, schwach gelbe Nadeln vom Schmelzpt. 292° (nach Biltz 294°).

0,2341 g gaben 0,5072 CO_2 und 0,0762 g H_2O .

0,1842 g „ 18,4 ccm Stickstoff bei 24° und 714 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8$

Gef.

C

59,01

59,09

H

3,03

3,61

N

10,66

10,77

Tetrabiphenyläthylen (G. Racky).

Nach einer früher von uns²⁾ angegebenen Methode läßt sich die Verbindung durch Erhitzen von Dibiphenylbrommethan,

¹⁾ Diese Annalen 296, 236 (1896).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1181 (1911).

erhalten. Größere Mengen der Substanz werden vielleicht zweckmäßiger durch Behandeln von Diphenylbenzophenonchlorid mit Kupferpulver dargestellt. Man kocht das genannte Chlorid in seiner Lösung in Xylol mit der dreifachen Menge Kupferbronze eine Stunde am Rückflußkühler und filtriert die Lösung siedend heiß. Beim Erkalten scheidet sich dann das Äthylen aus. Der Kupferschlamm wird zur Verbesserung der Ausbeute mit der Xylol-Mutterlauge noch einmal ausgekocht. War das verwendete Diphenylbenzophenonchlorid nicht ganz frei von Diphenylbenzophenon, so muß man das aus der Xylollösung ausgeschiedene Tetrabiphenyläthylen so lange mit kleinen Portionen Eisessig auskochen, bis die Substanz mit konz. Schwefelsäure keine Gelbfärbung (Reaktion des Diphenylbenzophenons) mehr gibt.

Das zu dieser Methode notwendige *Diphenylbenzophenonchlorid* wird folgendermaßen erhalten: Man erhitzt Diphenylbenzophenon, $(C_6H_5.C_6H_4)_2=CO$, mit einem geringen Überschuß von Phosphorpentachlorid eine Stunde lang am Rückflußkühler auf 150° . Dann destilliert man das gebildete Phosphoroxychlorid ab und krystallisiert den Rückstand aus Ligroin um (Siedep. $65-75^\circ$). Lange weiße Nadeln vom Schmelzp. 136° . Mit konz. Schwefelsäure gibt die Verbindung eine tiefe Blaufärbung, mit Phenol eine intensive Violettfärbung. Beim Liegen an feuchter Luft zersetzt sie sich allmählich unter Zurückbildung des Ketons.

Die Titration der Substanz mit Silbernitrat nach dem Zersetzen mit Natriumalkoholat ergab einen Chlorgehalt von 17,98 Proz. statt berechnet 18,25 Proz.

Tetrabiphenyldichloräthan (G. Racky),

Zur Darstellung dieser Verbindung leiteten wir in eine Suspension von 5 g Tetrabiphenyläthylen in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff so lange einen langsamen Strom von

trocknem Chlorgas ein, bis Lösung der Substanz eingetreten war (etwa 1 Stunde). Dann vertrieben wir das überschüssige Chlor, indem wir längere Zeit einen Strom trocknen Kohlendioxyds durch die Flüssigkeit schickten, und fällten aus der filtrierten Lösung das Tetrabiphenyldichloräthan mit Gasolin aus. Man erhält die Verbindung dabei in Form eines Anlagerungsprodukts von 1 Mol. Tetrachlorkohlenstoff, das ebenso wie Norris¹⁾ bei der analogen Molekularverbindung des Tetraphenyldichloräthans mit CCl_4 beobachtete, ungewöhnlich beständig ist und auch beim Umkrystallisieren der Substanz aus einem Alkohol-Benzolgemisch unverändert wieder erhalten wird. Es bildet farblose Prismen, die bei 190° zusammensintern und bei 240° unscharf schmelzen. Mit konz. Schwefelsäure gibt die Substanz eine intensive Violett färbung, mit Phenol eine rasch wieder verschwindende Grünfärbung.

- I. 0,3382 g, getrocknet, gaben 1,0171 CO_2 und 0,1581 H_2O .
 II. 0,2997 g, „ „ „ 0,9077 CO_2 „ 0,1433 H_2O .
 0,3615 g, „ „ „ 0,1751 AgCl .

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{Cl}_2$	I	II
C	84,86	82,02	82,38
H	5,09	5,19	5,31
Cl	10,05	—	12,03

Wie aus der Analyse hervorgeht, enthielt die Substanz noch etwas Krystall-Tetrachlorkohlenstoff. Es dürfte nicht leicht gelingen, die Substanz ganz der Formel entsprechend zusammengesetzt zu erhalten, da einerseits der Tetrachlorkohlenstoff recht fest haftet, andererseits ein zu intensives Trocknen zu Chlorverlust im Molekül selbst führt.

II. Über die vermeintliche Existenz zweiwertigen Arsens.

(Mitarbeitet von G. Racky.)

Aus der Existenz der zwei Verbindungen, deren prozentuale Zusammensetzung den Formeln AsS und AsJ ,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2950 (1910).

entspricht, hat man vielfach den Schluß gezogen, daß das Arsen in einer zweiwertigen Oxydationsstufe vorkommen könne.

Nun hat allerdings das „Arsendisulfid“ seine Beweiskraft in dieser Richtung durch die Arbeiten von Szarvasy und Messinger¹⁾ verloren, welche zeigten, daß die Dampfdichte dieser Verbindung bei etwa 900° der Formel As_2S_2 , unterhalb dieser Temperatur sogar noch einem größeren Molekül entspricht.

Für das Arsendijodid dagegen liegen von Hewitt und Winwill²⁾ Molekulargewichtsbestimmungen vor, welche nicht unbeträchtlich kleinere Werte liefern, als der Theorie entspricht (gefunden 601 und 574 statt 658). Die beiden Autoren führen diese Abweichungen allerdings zurück auf Versuchsfehler, welche die große Empfindlichkeit der Substanz mit sich brachte. Allein es ist hier doch wohl mit der Möglichkeit eines in den Lösungen der Verbindung bestehenden Gleichgewichtszustandes

zu rechnen, der demjenigen zwischen Hexaphenyläthan und Triphenylmethyl analog wäre, und zwar um so mehr, als die Lösungen von Arsendijodid wie Triphenylmethylösungen begierig Sauerstoff absorbieren.

Durch die Untersuchungen über den Lösungszustand des Triphenylmethyls im Besitz einer geeigneten Apparatur führten wir deshalb mehrere Molekulargewichtsbestimmungen von reinem Arsendijodid in siedendem Benzol (unter Luftausschluß) aus. Die von uns erhaltenen Resultate lassen keinen Zweifel darüber, daß ein solches Gleichgewicht nicht existiert, sondern der Verbindung ausschließlich die Formel As_2J_4 , also fraglos die Struktur

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1345 (1897).

²⁾ Journ. chem. Soc. **91**, 962 (1907).

zukommt. Von zweiwertigem Arsen kann somit auch bei dieser Verbindung nicht die Rede sein.

Am meisten wahrscheinlich schien uns das Vorliegen zweiwertigen Arsens im Tetraphenylkakodyl, einer Verbindung, welche in diesem Sinn allerdings noch nicht diskutiert worden ist. Nach den Beobachtungen, welche man bei den Triarylmethylen und neuerdings auch am Tetraphenylhydrazin¹⁾ gemacht hat, hielten wir es nämlich durchaus nicht für unmöglich, daß in den Lösungen des Tetraphenylkakodyls, dessen Molekulargewicht noch von keiner Seite bestimmt war, ein Gleichgewichtszustand folgender Art

vorhanden ist, um so mehr als die Verbindung durch die große Begierde, mit welcher sie Luftsauerstoff aufnimmt, lebhaft an die Triarylmethyle erinnert. Durch Molekulargewichtsbestimmung (in siedendem Benzol) überzeugten wir uns jedoch davon, daß das Tetraphenylkakodyl in Lösung absolut nicht dissoziiert ist, also auch kein zweiwertiges Arsen enthält.

Da somit die wenigen Verbindungen, welche bisher für die Existenz zweiwertigen Arsens zu sprechen schienen, in anderem Sinn erklärt werden müssen, so ist die Annahme einer zweiwertigen Oxydationsstufe des Arsens aufzugeben.

Arsendijodid, As₂J₄.

Die Darstellung des Arsendijodids geschah nach Bamberger und Philipp²⁾ durch 7 stündiges Erhitzen von Arsen und Jod im Rohr auf 230°. Wir fanden es zweckmäßig, die beiden Elemente im Gewichtsverhältnis 1:1 (z. B. in einer Portion 20 g As und 20 g J) anzuwenden und vor dem Zuschmelzen des Rohres die in demselben befindliche Luft durch Kohlensäure zu verdrängen.

¹⁾ Wieland, diese Annalen **381**, 20 (1911); **392**, 127 (1912).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 2643 (1881).

Um das Reaktionsprodukt in ganz reinem Zustande zu erhalten, krystallisierten wir es unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Kohlensäureatmosphäre aus trockenem, siedendem Xylol um, wobei sich die zur Darstellung von Triarylmethylen übliche Apparatur als sehr geeignet erwies. Das Arsendijodid ist in siedendem Xylol reichlich löslich und scheidet sich beim Erkalten in Form dünner, fast zentimeterlanger, roter prächtiger Prismen wieder aus. Auch das Abfiltrieren und Trocknen der Substanz geschah ganz wie bei den Triarylmethylen.

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung (unter CO_2 im geschlossenen Röhrchen) liegt bei 128° . Die Molekulargewichtsbestimmung (in siedendem Benzol) ergab folgende Werte:

I.	0,3202 g	gaben in	18,33	Benzol	0,066°	Siedep.-Erh.	
II.	0,5243 g	„	19,12	„	0,104°	„	
III.	0,4441 g	„	21,19	„	0,081°	„	
				Ber.		Gef.	
					I	II	III
Molekulargewicht			658		667	661	652

Zu bemerken ist, daß wegen der Empfindlichkeit der Substanz gegen Feuchtigkeit das zur Molekulargewichtsbestimmung zu benützende Benzol direkt vor dem Gebrauch einige Zeit über frischem Natriummetall zu kochen ist und der Apparat vor der Benützung sorgfältigst getrocknet werden muß; andernfalls ist eine teilweise Zersetzung des Arsendijodids unter Arsenabscheidung nicht zu vermeiden.

Diese Verbindung wurde nach den Angaben von Michaelis¹⁾ durch Einwirkung von phosphoriger Säure auf Diphenylarsenoxyd erhalten. Wir kochten eine Lösung von 5 g Diphenylarsenoxyd in 150 ccm absolutem Alkohol unter Kohlensäure mit 5 g phosphoriger Säure 2 Stunden lang in einem Apparat, wie wir ihn zur Dar-

¹⁾ Diese Annalen 321, 148 (1902).

stellung von Triarylmethylen verwenden. Beim Erkalten schied die Flüssigkeit das Kakodyl in prächtigen farblosen Krystallblättern ab. Unter Vermeidung von Luftzutritt dekantierten wir die Substanz dreimal mit absolutem Alkohol und schließlich noch mit Äther. Dann wurde der Körper auf dieselbe Weise wie die Triarylmethyle abfiltriert und im Kohlensäurestrom getrocknet.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktmethode mit Benzol als Lösungsmittel ergab:

0,3655 g gaben in 22,6 Benzol 0,088° Siedep.-Erh.

Ber. für $C_{24}H_{20}As_2$	Gef.
Molgew. 458	462

Über den Verlauf der Oxydation des Tetraphenylkakodyls existieren zwei verschiedene Angaben. Nach einer ersten Veröffentlichung von Michaelis und Schulte¹⁾ oxydiert sich das Kakodyl an der Luft schnell zu Diphenylarsinsäureanhydrid, $(C_6H_5)_2=As-O-As=(C_6H_5)_2$; nach einer späteren Mitteilung von Michaelis²⁾ dagegen geht die Verbindung in Diphenylarsenoxyd,

über. Da wir es nicht für ausgeschlossen hielten, daß die Oxydation entsprechend derjenigen der Triarylmethyle zu dem Peroxyd $(C_6H_5)_2=As-O-O-As=(C_6H_5)_2$ führen könnte, einer Verbindung, welche in der Zusammensetzung gerade in der Mitte steht zwischen den beiden oben angegebenen Oxydationsprodukten, so haben auch wir einen Versuch über den Verlauf der Oxydation angestellt. Wir ließen eine benzolische Lösung von Tetraphenylkakodyl zur Oxydation an der Luft stehen, dampften dann ein und krystallisierten den Rückstand aus hochsiedendem Ligroin um. Die erhaltene Substanz erwies sich als *Diphenylarsensäure*, $(C_6H_5)_2=AsO(OH)$.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1954 (1882).

²⁾ Diese Annalen 321, 148 (1902).

0,222 g gaben 0,4452 CO₂ und 0,0876 H₂O.

0,2407 g „ in 15,23 Benzol (Konst. = 25,2) 0,163° Siedep.-Erh.

Ber. für C₁₂H₁₁O₂As

Gef.

C	54,96	54,70
H	4,20	4,38
M	262	244

Die Verbindung besaß den Schmelzpunkt 171°; nach Michaelis schmilzt die Diphenylarsensäure bei 174°.

III. Über eine Kohlenstoff-Siliciumdoppelbindung.

(Mitarbeitet von Julius Renning.)

Trotzdem über die Analogien zwischen Silicium und Kohlenstoff schon recht viele Untersuchungen geführt wurden und die Zahl der bis jetzt dargestellten organischen Siliciumverbindungen keine kleine ist, hat man unseres Wissens eine Silicium-Kohlenstoffdoppelbindung bis jetzt noch nicht beobachtet. Im Anschluß an unsere Arbeit über Hexaphenylsilicoäthan¹⁾ haben wir mit Erfolg einen Versuch in dieser Richtung angestellt.

Auf Grund der Beobachtung, daß Diarylmonoalkylcarbinole außerordentlich leicht Wasser abspalten²⁾ und in asymmetrische Diaryläthylen übergehen, haben wir versucht, auf analogem Weg aus Diphenylmethylsilicol ein Siliciumkohlenstoffäthylen zu erhalten,

was auch leicht gelang.

Die so erhaltene Silicium-Kohlenstoffdoppelbindung unterscheidet sich ganz wesentlich von der Kohlenstoffdoppelbindung. Sie zeigt nämlich die zwei allgemeinsten Reaktionen von Kohlenstoffdoppelbindungen (Addition von Brom und Entfärbung alkalischer Permanganatlösung) nicht, während das analoge Diphenyläthylen, (C₆H₅)₂C=CH₂, diese Reaktionen liefert.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1178 (1911).

²⁾ So geht das Dibiphenylmethylcarbinol, (C₆H₅·C₆H₄)₂C(CH₃)OH schon beim Umkrystallisieren aus heißem Eisessig in Dibiphenyläthylen, (C₆H₅·C₆H₄)₂C=CH₂, über.

Zur Darstellung des asymmetrischen Diphenylsilicokohlenstoffäthylens verfahren wir so, daß wir auf eine ätherische Lösung von Siliciumtetrachlorid eine geringere Menge von Phenylmagnesiumbromid, als zur Bildung von Triphenylsilicol notwendig ist, einwirken ließen und, nachdem die beiden Substanzen miteinander reagiert hatten, noch Methylmagnesiumjodid hinzufügten. Da sich nach dem Zersetzen mit Wasser aus der ätherischen Lösung ein krystallisiertes Diphenylmethylsilicol nicht isolieren ließ, unterwarfen wir die gesamte Flüssigkeitsmenge einer fraktionierten Destillation und kamen dabei direkt zu dem von uns gesuchten *Diphenylsilicokohlenstoffäthylen*. Das zuerst gebildete Diphenylmethylsilicol geht somit schon bei der Destillation glatt in das Äthylen über.

Die Verbindung stellt eine farb- und geruchlose Flüssigkeit dar, welche unter dem Druck von 720 mm bei 266—268° vollkommen unzersetzt siedet.

0,2005 g gaben 0,5839 CO₂ und 0,1155 H₂O.

1,0074 g „ in 14,15 Benzol 1,792° Gefrierp.-Depression.

Ber. für C₁₈H₁₂Si

Gef.

C	79,6	79,42
H	6,12	6,4
M	196	194

Experimentelles.

50 g Brombenzol (2 Mol.) wurden mit 12 g Magnesiumspänen in absolutem Äther in Reaktion gebracht. Dann ließen wir in *einer* Portion 20 g SiCl₄ (1 Mol.) zufließen. Nachdem die lebhafte Reaktion vorüber war, blieb die Flüssigkeit über Nacht stehen; am anderen Tage wurde sie noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Zu der wieder erkalteten Lösung fügten wir eine ätherische Methylmagnesiumjodidlösung aus 30 g Jodmethyl tropfenweise hinzu. Nach fünfstündigem Kochen am Rückflußkühler wurde mit Eiswasser zersetzt, die ätherische Schicht abgehoben und getrocknet. Dann wurde destilliert. Nach dem Übertreiben des Äthers ging der Hauptteil der Flüssigkeit zwischen 260 und 275° über.

Dieser, durch wenig freies Jod noch rötlich gefärbte Anteil wurde einer weiteren Fraktionierung unterworfen und die zwischen 266 und 268° übergehende Fraktion gesondert aufgefangen. Da auch sie sich rötlich färbte, wurde sie mit Natronlauge durchgeschüttelt, wieder mit Äther aufgenommen, getrocknet und wiederum destilliert. Es ging nun zwischen 266 und 268° reines Diphenylsilicokohlenstoffäthylen vollkommen farblos über.

Über Morphinglucosid;

von C. Mannich.

[Mitteilung aus dem pharmazeutischen Laboratorium des chemischen Instituts der Universität Göttingen.]

(Eingelaufen am 3. Oktober 1912.)

Glycoside, die zugleich den Charakter eines Alkaloids besitzen, sind bisher nur wenig bekannt. Es sind zwar in der Natur einige hierher gehörige Substanzen aufgefunden worden, z. B. das Solanin, das Bakankosin, das Achillein usw., aber alle diese Glucoalkaloide, wie man derartige Körper zusammenfassend wohl nennt, sind noch wenig untersucht. Synthetisch sind hierher gehörige Substanzen bisher nicht dargestellt worden.

Man durfte auch daran zweifeln, daß unsere Methoden zur Synthese von Glucoalkaloiden ausreichen würden. Die komplizierteren synthetisch hergestellten Glycoside sind fast ausschließlich mit Hilfe der Acetohalogenzucker gewonnen worden. Nun haben Emil Fischer und Karl Raske¹⁾ gezeigt, daß sich Acetobromglucose mit Pyridin zu einem quartären Pyridiniumbromid verbindet. Da

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1750 (1910).