

kommen rein erhalten wird. Es bildet ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches unter einem Druck von etwa 23 mm bei 170—180° siedet. Unter gewöhnlichem Druck siedet es nicht unzersetzt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 15.67, S 28.26.

Gef. » » 15.58, » 27.82.

Der Versuch, Thiophen mit Benzotrichlorid zu condensiren, wurde angestellt in der Hoffnung ein Trithiénylphenylmethan zu erhalten. 20 g Benzotrichlorid wurden mit 25 g Thiophen und 30 g Petroläther vermischt und nach und nach etwa 20 g Aluminiumchlorid eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eiswasser behandelt, um überschüssiges Aluminiumchlorid zu zersetzen, und mit Wasserdampf von 180° destillirt, wobei ein in der Vorlage erstarrendes Oel überging. Die Analyse und der Schmelzpunkt (74°) ergaben jedoch, dass die entstandene Verbindung mit dem von mir früher<sup>1)</sup> beschriebenen Dithiénylphenylmethan identisch war.

Analyse: Ber. Procente: S 25.00.

Gef. » » 24.59.

### 376. M. Gomberg: Tetraphenylmethan.

(Eingegangen am 11. August.)

Seit Kekulé und Franchimont<sup>2)</sup> das Triphenylmethan entdeckt haben, wurden wiederholt Versuche gemacht, das analoge Tetraphenylmethan darzustellen. Haemilian<sup>3)</sup> verfuhr zu diesem Zwecke nach der Methode von Baeyer, indem er Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemisch von Triphenylcarbinol und Benzol einwirken liess. Auch Friedel und Crafts's Reaction, von so allgemeinem Erfolg in anderen Fällen, versagte hier, da stets das anscheinend beständigere Triphenylmethan entsteht, ob man von Tetrachlorkohlenstoff oder Benzotrichlorid ausgeht<sup>4)</sup>. Neulich hat auch Waga<sup>5)</sup> versucht, das Tetraphenylmethan darzustellen, indem er das sehr reaktionsfähige Magnesiumdiphenyl auf Tetrachlorkohlenstoff und Benzotrichlorid einwirken liess. Es sei noch erwähnt, dass Weisse<sup>6)</sup>, auf Veranlassung von Prof. V. Meyer, Versuche zum selben Zwecke angestellt hat, und dass es ihm gelungen ist, das Triphenylmethan mit Thiophen zu condensiren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2205.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 5, 907.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 7, 1209.

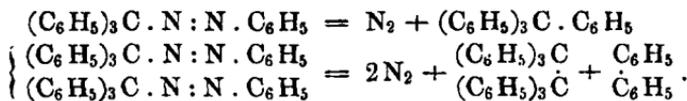
<sup>4)</sup> Friedel und Crafts, Comp. rend. 1877, 153; Ann. d. Chim. et le Phys. 1884, I, 497; E. und O. Fischer, Ann. d. Chem. 194, 254; Maggati, diese Berichte 12, 1468; Schwartz, diese Berichte 14, 1528.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 282, 330.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 28, 1538.

Ich habe versucht, dieses Problem auf einem ganz anderen Wege zu lösen. Es ist durch die Untersuchungen von Thiele<sup>1)</sup> und Thiele und Heuser<sup>2)</sup> bekannt geworden, dass die Azokörper der Fettreihe sich hauptsächlich von denjenigen der aromatischen Reihe darin unterscheiden, dass sie ihren Stickstoff sehr leicht abspalten, und dabei öfters ein neues Molekül durch die Vereinigung der zwei Reste sich bildet. So entsteht Tetramethylbernsteinsäure aus Azoisobuttersäure<sup>3)</sup>.

Ich habe mir nun die Frage vorgelegt, wie sich ein Körper von der Zusammensetzung  $(C_6H_5)_3C.N:N.C_6H_5$  verhalten würde? Das centrale Kohlenstoffatom muss doch in einem gewissen Maasse die Eigenschaften der Fettkörper beibehalten, da seine vier Valenzen an vier einwerthige Radicale vertheilt sind. Im Falle dieser Azokörper die gewünschten Eigenschaften besitzen sollte, musste er beim Erhitzen Stickstoff abspalten, und die Reaction musste nach einer, oder nach beiden folgenden Gleichungen verlaufen:



Diese Vermuthung hat sich bestätigt. Der Azokörper giebt den gesammten Stickstoff bereits bei 110—120° ab. Diphenyl konnte nicht in den Spaltungsproducten nachgewiesen werden, und daraus kann man schliessen, dass auch kein Hexaphenyläthan entstand. Indessen ist es geglückt, einen Körper zu isoliren, der seiner Analyse und Molekulargewichtsbestimmung nach als das gesuchte Tetraphenylmethan zu betrachten ist. Leider war die Ausbeute an diesem Körper gering, und es soll die Methode noch verbessert werden.

Triphenylmethanhydrazobenzol,  $(C_6H_5)_3C.NH.NH.C_6H_5$ .

Triphenylbrommethan<sup>4)</sup> (1 Molekül) wird in Aether gelöst und mit Phenylhydrazin (2 Moleküle) versetzt. Augenblicklich scheidet sich ein dicker Brei von dem krystallinischen Phenylhydrazinhydrobromid ab. Die Reaction wird durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade zur Vollendung gebracht. Die Aetherlösung wird von dem Niederschlage abfiltrirt und eingedampft. Der Hydrazokörper scheidet sich in grossen schönen Krystallen ab, in beinahe quantitativer Ausbeute. Aus Aether oder Benzol umkrystallisirt, ist er ganz rein.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{22}N_2$ .

Procenle: N 8.00.

Gef. » » 8.17.

1) Ann. d. Chem. 271, 127.

2) Ann. d. Chem. 290, 30.

3) Ann. d. Chem. 290, 39.

4) Ann. d. Chem. 227, 110.

Dieser Körper wird sehr leicht zu dem entsprechenden Azokörper oxydirt; bereits der Sauerstoff der Luft bewirkt diese Oxydation, und der Körper färbt sich dabei gelb. Aus diesem Grunde war es schwer, eine genaue Schmelzpunktsbestimmung zu machen. Derselbe schmilzt jedoch bei ungefähr 135°. In Alkohol gelöst verwandelt er sich zum grössten Theil in den Azokörper. Die Hydrazoverbindung ist eine schwache Base, und ihre ätherische Lösung giebt Salze mit trockner Salzsäure, Oxalsäure, Pikrinsäure u. s. f.

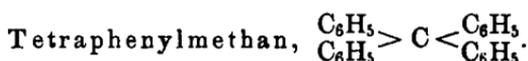
Triphenylmethanazobenzol,  $(C_6H_5)_3C \cdot N : N \cdot C_6H_5$ .

Die oben beschriebene Hydrazoverbindung wird durch die meisten Oxydationsmittel zu dem entsprechenden Azoderivat oxydirt. Die besten Resultate wurden jedoch nach dem folgenden Verfahren erhalten. Der fein gepulverte Hydrazokörper wurde mit wenig Aether übergossen und mit Amylnitrit versetzt. Nach Zusatz von wenigen Tropfen Acetylchlorid tritt die Reaction ein, die Hydrazoverbindung geht allmählich in Lösung, und an ihrer Stelle scheidet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag von Triphenylmethanazobenzol ab. Zur völligen Reinigung wird er aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt. Die Ausbeute ist sehr befriedigend. Schmp. 111°.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{20}N_2$ .

Procente: C 86.21, H 5.75, N 8.05.

Gef. » » 85.98, » 5.85, » 8.17.



Schon bei 110° fängt der Azokörper an seinen Stickstoff abzuspalten, und bei 120—130° ist die Gasentwicklung vollendet. Eine Bestimmung des so entwichenen Stickstoffs ergab 7.52 pCt., während die Theorie 8.00 pCt. verlangt.

Die Zersetzung geht bei niedriger Temperatur vor sich, wenn man ein wenig Kupferbronze zugebt. Die Reaction verläuft dann schon bei 105° sehr stürmisch. Platinmohr wirkt in derselben Weise. Eine Lösung des Azokörpers im Toluol oder Xylol giebt beim Kochen Stickstoff ab, jedoch ist in diesem Falle die Zersetzung nicht vollständig. Nach vielen Vorversuchen hat das folgende Verfahren die besten Resultate geliefert.

8 g von dem Azokörper wurden in kleinen Mengen zu 1 g Kupferbronze, die in einem Kölbchen bis 110° erhitzt wurde, zugegeben, und die geschmolzene Masse von Zeit zu Zeit umgerührt. Als keine Stickstoffentwicklung mehr zu bemerken war, wurde der Rückstand in heissem Benzol aufgenommen, und von dem Kupferpulver abfiltrirt. Beim Eindampfen blieb eine braune zähe Masse zurück. Diese wurde unter grossen Schwierigkeiten nur theilweise zur Krystallisation ge-

bracht, indem man sie mit ganz wenig Benzol versetzte und 2—3 Tage stehen liess. Die Krystalle wurden dann abfiltrirt, mit Petroleumäther auf dem Thonteller gewaschen und aus heissem Benzol mehrmals umkrystallisirt. Die langen schneeweissen Krystalle schmolzen bei  $267.5^{\circ}$  (uncorr.). Aus 8 g Azokörper wurden 0.3 g von reinem Tetraphenylmethan erhalten. Wiederholte Versuche mit kleinen Mengen haben ergeben, dass bei der Zersetzung der Azoverbindung durch Erhitzen stets der bei  $267^{\circ}$  schmelzende Körper gebildet wird.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{20}$ .

Procente: C 93.75, H 6.25.

Gef. » » 93.32, » 6.86.

Der Körper ist in Aether, Ligroin, Eisessig unlöslich; dagegen in heissem Benzol löslich. Derselbe schmilzt, wie schon erwähnt, bei  $267.5^{\circ}$  (uncorr.). Die ausserordentlich grosse Erhöhung des Schmelzpunktes von  $92^{\circ}$  bei Triphenylmethan zu  $267^{\circ}$  bei dem Tetraphenylderivat, findet ihre Analogie in der Differenz zwischen den Schmelzpunkten des Tri- und Tetraphenyläthans, nämlich  $53^{\circ}$  und  $224^{\circ}$ . Auch muss in Betracht gezogen werden, dass durch die Substitution des letzten Wasserstoffatoms im Methan durch eine Phenylgruppe die Analogie zwischen Tri- und Tetraphenylmethan in einem gewissen Maasse verschwindet. Es sei noch erwähnt, dass Triphenylmethanthiophen bei  $239^{\circ}$  schmilzt.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in Naphtalin vorgenommen. Da nur eine kleine Menge von dem Tetraphenylmethan zur Verfügung stand, wurde die Anwendbarkeit dieser Methode zuerst mit einem analog constituirten Körper geprüft. Hierzu wurde Triphenylmethan gewählt. Concentrationen von 1.30—2.50 pCt. wurden angewendet und lieferten dabei ausserordentlich gute Resultate.

Molekulargewichtsbestimmung:

Lösungsmittel: Naphtalin. Formel:  $\frac{69 \times p}{c} = m$ .

p = Substanz in 100 Theilen Lösungsmittel.

c = Gefrierpunktserniedrigung.

I. Triphenylmethan  $m = C_{19}H_{16} = 244$ .

Lösungsmittel.	Substanz.	p.	$^{\circ}$ C.	m.
g	g			
9.830	0.1273	1.295	0.370	241.
	0.2435	2.477	0.690	249.

II. Tetraphenylmethan  $m = C_{25}H_{20} = 320$ .

8.220	0.1052	1.28	0.289	306.
-------	--------	------	-------	------

Das Molekulargewicht sowie der hohe Schmelzpunkt schliessen in diesem Falle alle bisher bekannten phenylirten Aethane und Aethylene von der gleichen empirischen Zusammensetzung aus. Die Möglichkeit, dass vielleicht das noch unbekanntes unsymmetrische

Tetraphenyläthan,  $(C_6H_5)_2C \cdot CH_2(C_6H_5)_2$ , hier vorliege, ist schon durch die Art der Synthese unwahrscheinlich gemacht worden. Versuche zur völligen Entscheidung dieser Frage werden unternommen werden.

Nicht nur Phenylhydrazin, sondern auch substituirte Hydrazine wirken sehr leicht auf Triphenylbrommethan ein. Diese Untersuchung wird fortgesetzt werden, und vielleicht wird es auf diese Weise gelingen, ein Brom- oder ein Nitro-Tetraphenylmethan zu erhalten, dessen Constitution sich leichter feststellen lassen wird.

Zum Schluss möchte ich noch Hrn. Prof. V. Meyer für das Interesse, welches er an der Ausführung dieser Arbeit genommen hat, meinen besten Dank aussprechen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

### 377. Fr. Fichter und Eugen Gully: Ueber die $\delta\epsilon$ -Heptensäure.

(Eingegangen am 14. August.)

In einer früheren Veröffentlichung<sup>1)</sup> ist eine Methode angegeben worden zur Synthese von  $\gamma\delta$ -ungesättigten Säuren. Auf ganz analogem Wege gelangt man auch, wie schon dort angedeutet, zu  $\delta\epsilon$ -ungesättigten Säuren, und im Nachstehenden beschreiben wir die Versuche, die uns zur  $\delta\epsilon$ -Heptensäure geführt haben.

#### Acetyladipinsäureester.

Der Acetyladipinsäureester wird gewonnen durch Einwirkung von  $\gamma$ -Chlorbuttersäureester auf Natracetessigester. Diese Reaction giebt sehr schlechte Ausbeuten, die durch Verwendung von Kaliumacetessigester etwas verbessert werden konnten. Der Acetyladipinsäureester siedet bei einem Druck von 12 mm bei 160°.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{20}O_5$ .

Procente: C 59.00, H 8.20.

Gef. » » 58.92, » 8.31.

Der Ester liefert bei der Ketonspaltung Perkins<sup>2)</sup>  $\omega$ -Acetylvaleriansäure, bei der Säurespaltung Adipinsäure neben Essigsäure.

#### Reduction des Acetyladipinsäureesters.

##### $\epsilon$ -Oxy- $\alpha$ -äthyladipinsäure.

Gleiche Mengen von Acetyladipinsäureester und Alkohol werden bis zur Trübung mit Wasser vermischt und dann mit etwa dem Doppelten der berechneten Menge vierprocentigen Natriumamalgams

<sup>1)</sup> Fichter, diese Berichte, 29, 2367.

<sup>2)</sup> Journ. of the chem. Soc. 57, 229.