

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

372. Band.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Kgl.
Akademie der Wissenschaften zu München.

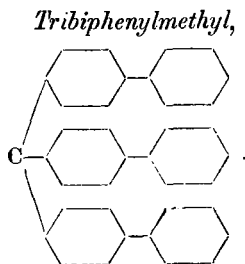
I. Ueber Triphenylmethyl und Analoga des Triphenylmethylyls in der Biphenylreihe;

von *Wilhelm Schlenk*, *Tobias Weichel* und *Anna Herzenstein*.

[Zweite Mittheilung über „Triarylmethyle“.]

Hierzu Taf. I.

Vor kurzem wurde in einer ersten Mittheilung¹⁾ bereits einiges über Analoga des Triphenylmethylyls in der Biphenylreihe mitgetheilt. Die weitere Bearbeitung hat uns verschiedene neue Resultate gebracht, welche für die „Triphenylmethylfrage“ von grosser Wichtigkeit sind. Als bemerkenswerthestes Ergebniss sei hier gleich an die Spitze gestellt, dass das Tribiphenylmethyl, wie wir fanden, in Lösung bestimmt *monomolekular* ist, wodurch die umstrittene Hypothese von der Existenz dreiwertigen Kohlenstoffs zur experimentell erwiesenen Thatsache geworden ist.



Bearbeitet von *T. Weichel*.

¹⁾ Diese *Annalen* 368, 295 (1909).

Lässt man auf die benzolische Lösung von Tribiphenylchlormethan in einer Kohlensäureatmosphäre Zink oder molekulares Silber einwirken, so tritt, besonders in der Wärme, Reaction ein, und die Flüssigkeit färbt sich schmutzig violett. Bei Zutritt von Luft verschwindet diese Färbung sofort, und es scheidet sich ein weisses Krystallpulver aus, das nach Bildungsweise und Zusammensetzung zweifellos als Tribiphenylmethylperoxyd, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3 : C \cdot O \cdot O \cdot C : (C_6H_4 \cdot C_6H_5)_3$, anzusprechen ist.

Obwohl das Auftreten dieses Superoxydes wegen der vollkommenen Analogie der Verhältnisse mit denen beim „Triphenylmethyl“ den sicheren Schluss zulässt, dass die erwähnte violette Lösung „Tribiphenylmethyl“ enthält, konnten wir anfangs letztere Verbindung nicht in reiner Form aus der Lösung isoliren, da wir beim Einengen der Lösungen stets nur harzige, sichtlich unreine Producte erhielten. Endlich fanden wir in der Kupferbronze (Naturkupfer C) ein Mittel, welches eine leichte und sichere Darstellung von vollkommen reinem Tribiphenylmethyl ermöglicht.

Zur Darstellung der Verbindung bedienen wir uns mit geringfügigen Aenderungen der sehr zweckmässigen Apparatur, wie sie von Schmidlin zur Darstellung von Triphenylmethyl empfohlen wurde und in den Berichten d. d. chem. Ges. Bd. 41, S. 423 abgebildet ist. In das Kölbchen A (vergl. die genannte Abbildung), das bei unseren Versuchen einen Rauminhalt von 120 ccm besitzt, bringen wir 2 g Tribiphenylchlormethan und 5 g Kupferbronze und verdrängen die Luft vollkommen durch Einleiten von vollkommen sauerstofffreiem Kohlendioxyd, das auch fernerhin während der ganzen Dauer des Versuches in mässig starkem Strom durch den Apparat geleitet wird. Dann lassen wir von oben durch den Kühler 50 ccm trocknes, thiophenfreies Benzol zulaufen, wobei das seitliche Ansatzrohr des Kölbchens mit einem Stopfen verschlossen bleibt.

Das Kupferpulver wirkt erst in der Wärme, dann

aber sehr prompt auf das gelöste Tribiphenylchlormethan ein. Wir erhitzen nun über einem Drahtnetz die benzolische Lösung zum Sieden, wobei sie stets anfangs eine blaugrüne Färbung annimmt, mit zunehmendem Gehalt an entstandenem Tribiphenylmethyl aber in der Durchsicht ausgesprochen violettroth, zuletzt geradezu violettschwarz wird. In ganz dünner Schicht zeigt sie auch dann noch die grünliche Complementärfarbe. Nach 20—25 Minuten wird die Lösung durch ein Soxhletfilter aus gehärtetem Filtrirpapier in das (vorher sorgfältig mit Kohlensäure gefüllte) Kölbchen *B* (vergl. die oben citirte Abbildung) filtrirt, ein Kohlensäurestrom an das seitliche Ansatzrohr von Kölbchen *B* angesetzt und nun Kölbchen *A* und Filtrirvorrichtung entfernt. Man setzt nun auf Kölbchen *B* einen Stopfen mit Gasableitungsrohr und dampft unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure die benzolische Lösung auf dem Wasserbad ein. Lässt man die auf etwa 5 ccm eingeengte Lösung erkalten, so erstarrt sie zu einem Brei von schönen schwarzen Krystallnadeln. Da die Substanz in dieser Form nur schwierig auf ein Filter gebracht werden kann, so ist es zweckmässig, nur bis zu einem Volumen von etwa 15 ccm einzudampfen und dann etwa 50 ccm trocknes Gasolin zuzusetzen. Das Tribiphenylmethyl ist in Gasolin nur wenig löslich und scheidet sich körnig-krystallinisch (grünschwartz) aus. Nach dem Gasolinzusatz lassen wir das Kölbchen eine Viertelstunde in Eiswasser stehen und filtriren dann auf die in Fig. I (Tafel I) wiedergegebene Filtrirvorrichtung.

Diese Filtrirvorrichtung besteht aus einem 5 cm hohen Glascylinder *C* und einem kurzen Vorstoss *E*, zwischen welche ein Filtrirplättchen *D* und ein Papierfilter in der aus der Figur ersichtlichen Weise mit Gummischlauch eingeklemmt ist. Diese Vorrichtung wird mit einem Stückchen Schlauch an das Kölbchen *B* luftdicht angeschlossen. Zum Auffangen des Filtrates dient eine Saugflasche die mit *E* verbunden wird.

4 *Schlenk, Weickel und Herzenstein, Triphenylmethyl*

Ist die Flüssigkeit vom Filter ganz abgetropft, so entfernt man die Saugflasche und setzt an ihrer Stelle einen Kohlensäurestrom an den Vorstoss *E* an; dann wird auch der Kolben *B* entfernt und an seine Stelle ein kurzer Vorstoss *G* angebracht. Um das auf dem Filter befindliche Tribiphenylmethyl zu trocknen, bringen wir die ganze Vorrichtung unter fortgesetztem Durchleiten von Kohlensäure $\frac{3}{4}$ Stunden lang in ein Luftbad von 100—105°, wobei das anfangs graphitschwarze Product (wohl infolge fortschreitender Association der Moleküle) langsam heller wird. Ausbeute etwa 1,4 g.

I. 0,1087 g gaben 0,3739 CO₂ und 0,0598 H₂O.
 II. 0,1143 g „ 0,3940 CO₂ „ 0,0619 H₂O.

	Ber. für C ₃₇ H ₂₇	Gef.	
		I	II
C	94,23	93,81	94,01
H	5,77	6,09	6,01

Die Verbindung ist sehr schwer verbrennlich. Zur Analyse musste, wie bei den meisten Biphenylderivaten, mit Bleichromat und im Sauerstoffstrom verbrannt werden.

In ganz trockenem Zustand ist das frisch dargestellte Tribiphenylmethyl ein lockeres Krystallpulver, das in der Farbe pulvrigem, durch Verbrennen von Ammoniumdichromat erhaltenem Chromoxyd gleicht. Es schmilzt unter Kohlensäure im geschlossenen Röhrchen bei 186° zu einer dunklen Masse zusammen. In den gewöhnlich gebrauchten organischen Lösungsmitteln ist es mehr oder weniger löslich; die Lösungen sind in der Durchsicht alle tiefviolett, in ganz dünner Schicht aber grünlich. In flüssigem Schwefeldioxyd löst sich das Methyl mit der leuchtenden, intensiv violetten Farbe, die das Tribiphenylcarbinol in Eisessig-Schwefelsäure und das Tribiphenylchlormethan in flüssigem Schwefeldioxyd besitzt.

In Lösung wie auch in fester Form ist die Verbindung ganz ungemein empfindlich gegen Luftsauerstoff, der sie fast momentan in das schwer lösliche, farblose

Superoxyd verwandelt. Ganz wesentlich unterscheidet sich das Tribiphenylmethyl vom Triphenylmethyl darin, dass nach der Entfärbung der Lösung mit möglichst wenig Sauerstoff die violette Farbe niemals (auch nicht spurenweise) wiederkehrt, wie das bei der gelben Lösung des Triphenylmethyls wegen des zwischen der gefärbten (activen) und der ungefärbten Modification herrschenden Gleichgewichtes stets der Fall ist. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass entweder das Tribiphenylmethyl in Lösung nur in gefärbter Modification existirt, oder aber dass die Geschwindigkeit der Umwandlung einer farblosen Modification in die gefärbte in diesem Fall sehr gross sein muss. Dass letzteres nicht der Fall ist, sondern dass in der Lösung *nur die gefärbte Modification* vorhanden ist, geht aus unseren Molekulargewichtsbestimmungen hervor, die mit Sicherheit auf einen vollkommen monomolekularen Zustand schliessen lassen.

Angew. Subst.	Lösungsmittel	Gefrierppts.- Depression	Mol.-Gew. (C ₂₇ H ₂₇)	
			Gef.	Ber.
0,7822 g	22,686 g Benzol	0,365 °	472	471
0,5291	22,674	0,268	435	471
0,3620	24,926	0,149	487	471

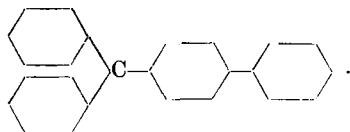
(Zu diesen Bestimmungen dienten drei verschiedene, frisch dargestellte Präparate).

Diese Bestimmungen führten wir in Stickstoffatmosphäre mit Hilfe der mit elektromagnetischer Rührung versehenen Modification des Beckmann'schen Apparates²⁾ aus. Nachdem wir das Lösungsmittel (Benzol) ins Gefrierrohr gebracht und gewogen hatten, verdrängten wir durch Einleiten von trockenem, absolut sauerstofffreiem Stickstoff die Luft aus dem Gefäss, verschlossen letzteres mit einem sehr exact eingeschliffenen, schwach gefetteten Glasstopfen und bestimmten den Gefrierpunkt des Benzols. Zur Einführung des Tribiphenylmethyls bedienten wir

²⁾ E. Beckmann, Z. physik. Chem. **44**, 174 (1903).

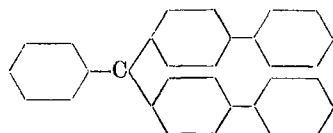
uns eines Wägeröhrchens, dessen Form aus Figur II (Taf. I) ersichtlich ist. Dasselbe wurde mit einem Stückchen Schlauch an den Vorstoss *G* (Figur I Taf. I) *a* auf *a'* angeschlossen und, nachdem es vollkommen mit Kohlensäure gefüllt war, durch Stürzen des Filtrirapparates und vorsichtiges Klopfen mit der Substanz beschickt, wobei wir ständig einen mässig raschen Kohlensäurestrom durch den Apparat streichen liessen. Dann wurde auch an das Röhrchen bei *b* ein Stückchen Schlauch angesetzt und schliesslich das Wägeröhrchen durch zwei Quetschhähne (bei *a* und *b*) verschlossen. Da bei der Molekulargewichtsbestimmung die Gegenwart von Kohlensäure zu vermeiden ist³⁾, verdrängten wir dieses Gas aus dem Röhrchen durch einen Stickstoffstrom und bestimmten dann das Gewicht des gefüllten, verschlossenen Wägeröhrchens. Die Einführung der Substanz in das Gefrierrohr, das vorher neuerdings mit Stickstoff gefüllt wurde, geschah durch *a*, wobei wir gleichzeitig von *b* aus Stickstoff durch das Röhrchen streichen liessen. Die Bestimmung des Gefrierpunkts der Lösung wurde dann wiederum im vollkommen geschlossenen Apparatausgeführt.

Diphenylmonobiphenylmethyl,



und

Phenyldibiphenylmethyl,



bearbeitet von *T. Weickel.*

Diese beiden Verbindungen entstehen ganz entsprechend dem Triphenylmethyl bei Einwirkung von

³⁾ Vergl. G omberg und C one, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2037 (1904).

Kupferbronze auf heisse benzolische Lösungen der betreffenden Chlormethane. Da sie kein oder nur ein minimales Krystallisationsvermögen besitzen, so beschränkten wir uns auf eine Untersuchung ihrer Lösungen.

Beide Methyle unterscheiden sich vom Tribiphenylmethyl darin, dass sie, gleich dem Triphenylmethyl, in Lösung ein Gleichgewicht einer gefärbten und einer farblosen Modification darstellen.

Die benzolische Lösung von *Diphenylmonobiphenylmethyl* ist orangeroth und gleicht in ihrer Färbung ganz einer Eisessig-Schwefelsäurelösung des Diphenylmonobiphenylcarbinols. Von wenig Luftsauerstoff wird sie augenblicklich entfärbt unter Bildung von Peroxyd. Die entfärbte Lösung nimmt aber in einigen Augenblicken wieder die orangerothe Farbe an, und es lässt sich, ebenso wie beim Triphenylmethyl, Entfärbung und Wiederauftreten von Farbe an derselben Lösung bei einiger Uebung 12—15 mal beobachten.⁴⁾

Die Lösung von Phenyl**d**ibiphenylmethyl ist roth. Auch sie enthält gefärbtes und ungefärbtes Methyl, ersteres aber in weit überwiegender Menge, denn bei ihrer Entfärbung haben wir das Wiederauftreten von Farbe stets nur einmal oder höchstens ganz schwach ein zweites Mal beobachten können.

Mit der Einführung von Biphenyl an Stelle von Phenyl in das Triphenylmethyl verschiebt sich somit das Gleichgewicht zwischen den in Lösung vorhandenen Substanzmengen zu Gunsten der gefärbten Modificationen.

⁴⁾ Zur Demonstration der beiden Lösungszustände von Triarylmethylen dürfte sich das Diphenylmonobiphenylmethyl noch besser eignen als das Triphenylmethyl, da es wegen seiner viel tieferen Färbung das merkwürdige Phänomen noch frapper erkennen lässt.

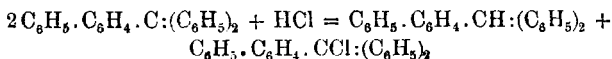
**Bemerkungen zur Kondensation von Triphenylmethyl
zum Benzhydryltetraphenylmethan.**Bearbeitet von *T. Weickel*.

Bekanntlich erleidet das Gomberg'sche Triphenylmethyl in Lösung unter dem Einfluss von Chlorwasserstoff eine constitutionelle Veränderung, indem sich ein gegen Sauerstoff ganz stabiler Kohlenwasserstoff bildet, welcher auf Grund der Arbeiten Tschitschibabin's mit Bestimmtheit als Benzhydryltetraphenylmethan

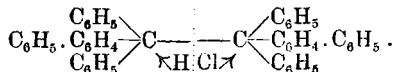


anzusprechen ist.

Als wir die Lösung unseres Diphenylmonobiphenylmethyls auf ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoff (bei Ausschluss von Sauerstoff) prüften, fanden wir überraschender Weise, dass hier die Reaction vollkommen anders verläuft. Zwar tritt auch hier, ebenso wie beim Triphenylmethyl, nach Ablauf einiger Stunden vollkommene Entfärbung ein; die Lösung enthält eine dem oben formulirten Kohlenwasserstoff entsprechende Verbindung aber nicht, sondern ausschliesslich *Diphenylmonobiphenylmethan und -chlormethan*. Die Reaction verläuft also hier nach:



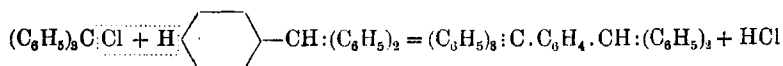
oder



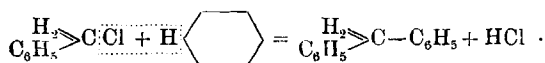
Ob die gefärbte oder die ungefärbte, oder beide Modificationen des „Methyls“ hierbei in Reaction treten, bedarf noch näherer Untersuchung.

Dieses merkwürdige, von den Erfahrungen beim Triphenylmethyl vollkommen abweichende Verhalten des Diphenylmonobiphenylmethyls veranlasste uns, die Reaction beim Triphenylmethyl selbst noch in Bezug auf Bildung von Triphenylmethan und Triphenylchlormethan

genau zu studiren. Dabei fanden wir, dass thatsächlich neben dem Benzhydryltetraphenylmethan auch stets die genannten Verbindungen, wenn auch nur zu etwa 6 pC., entstehen. Wir halten es nicht für ausgeschlossen, dass die Bildung dieser Verbindungen nicht auf eine Nebenreaction zurückzuführen ist, sondern dass sie als erstes Reactionsstadium aufzufassen ist, wobei dann als zweites die Einwirkung des Chlorides auf das Methan nach dem Schema



anzunehmen wäre. Die letztere Condensation entspräche der Bildung von Diphenylmethan aus Benzylchlorid und Benzol nach der Zincke'schen Reaction:



Allerdings ist es uns bis jetzt nicht gelungen, aus fertig gebildetem Triphenylmethan und -chlormethan das Condensationsproduct zu erhalten, auch nicht bei Anwendung anderer Condensationsmittel. Allein das beweist, wie wir glauben, nicht die Unmöglichkeit einer gegenseitigen Einwirkung der beiden Verbindungen im Augenblick ihrer Bildung, besonders nachdem v. Baeyer⁵⁾ gezeigt hat, wie verschieden die Reactionsfähigkeit des Triphenylchlormethans gegenüber dem Guajakol je nach den Arbeitsbedingungen sein kann.

Verhalten von Triarylcarginolsalzen und Triarylmethyl gegenüber flüssigem Schwefeldioxyd.

Bearbeitet von *T. Weickel*.

Triphenylchlormethan giebt mit flüssigem Schwefeldioxyd bekanntlich eine intensiv gelbe Lösung, welche beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder farbloses Chlormethan hinterlässt. Ebenso lösen sich die Chloride der von uns dargestellten Carbinole aus der Biphenyl-

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2624 (1909).

reihe mit äusserst intensiver Farbe, und zwar entsprechen die dabei auftretenden Färbungen absolut den Farben der Lösungen der entsprechenden Carbinole in Eisessig-Schwefelsäure. Beim Verdunsten des Schwefeldioxydes erhält man aus den Lösungen von *Diphenylmonobiphenylchlormethan* und *Phenyl dibiphenylchlormethan* die unveränderten Salze zurück. Anders verhält sich die Lösung des *Tribiphenylchlormethans*; aus ihr scheidet sich nämlich beim Verdunsten des Schwefeldioxyds die Substanz in Form fuchsinartiger, stark metallisch glänzender Krystalle aus, die eine lockere Anlagerungsverbindung von der Zusammensetzung $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3CCl + 4SO_2$ sind.

0,3794 g gaben 0,4118 $BaSO_4$, entsprechend 0,1122 SO_2 .

Ber. für $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3CCl + 4SO_2$	Gef
SO_2 33,6	29,4

Zur Analyse schüttelten wir die abgewogene Substanz mit verdünnter Natronlauge, filtrirten und füllten nach der Oxydation mittels Bromwasser mit Baryumchlorid. Der zu geringe Gehalt an Schwefeldioxyd erklärt sich aus der Unbeständigkeit der Verbindung, die auch bei raschem Wägen schon merklich verwittert.

Beim Liegen an der Luft verlieren die fuchsinartigen Krystalle des Anlagerungsproductes sehr rasch das Schwefeldioxyd; das zurückbleibende Tribiphenylchlormethan bleibt aber schwach rosa gefärbt. Wegen der Analogie zwischen dem Tribiphenylchlormethan und den oben genannten Carbinolchloriden muss man wohl annehmen, dass auch letztere als gefärbte Complexverbindungen in ihren Schwefeldioxydlösungen vorhanden sind.

Triphenylmethyl löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber Farbe und besitzt in solchen Lösungen, wie Walden,⁶⁾ Gomberg und Cone⁷⁾ gezeigt haben, ein beträchtliches Leitvermögen. Gomberg⁸⁾ nimmt an, dass diese Lösungen negativ und positiv geladene Triphenylmethylionen enthalten.

⁶⁾ Zeitschrift f. physik. Chem. **43**, 443 (1903).

⁷⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2043 (1904).

⁸⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1882 (1907).

Triphenylmethyl löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit intensiv violettrother Farbe, und auch diese Lösung leitet, wie wir fanden, den Strom. Beim Verdunsten entstehen, wie beim Tribiphenylchlormethan, fuchsinartige Krystalle eines Anlagerungsproductes von Schwefeldioxyd an Triphenylmethyl. Aus dieser Beobachtung geht jedenfalls soviel mit Sicherheit hervor, dass das flüssige Schwefeldioxyd nicht, wie angenommen wurde, nur als einfaches Lösungsmittel fungirt. Deshalb scheint uns auch die Annahme, dass die beobachteten Leitfähigkeiten auf der Gegenwart verschieden geladener Triarylmethylionen zurückzuführen seien, wenig wahrscheinlich zu sein. Wir hoffen diese Fragen durch schon begonnene Versuche bald aufklären zu können.

Bildung von Triphenylmethyl durch Elektrolyse.

Bearbeitet von *A. Herzenstein.*

Die Thatsache, dass sich Triphenylchlormethan und -brommethan in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber Farbe lösen und dass diese Lösungen ein beträchtliches elektrisches Leitvermögen besitzen, erklärte Walden⁹⁾ durch die Annahme, dass die Carbinolsalze im Schwefeldioxyd in Triphenylmethylionen und Halogenionen gespalten sind.

Die Annahme einer solchen Spaltung bedurfte aus zwei Gründen einer experimentellen Bestätigung. Zunächst deshalb, weil, wie Walden selbst zeigte, in flüssigem Schwefeldioxyd auch organische Verbindungen (Anthracen, Pyridin) zu Elektrolyten werden, für welche eine analoge einfache Ionenspaltung ausgeschlossen ist. Ferner deshalb, weil, wie oben dargetan wurde, das Schwefeldioxyd die Carbinolchloride nicht unverändert, sondern als Anlagerungsverbindungen löst. Wir stellten deshalb Versuche darüber an, ob bei der Elektrolyse solcher Lösungen an der Kathode wirklich Triphenyl-

⁹⁾ Zeitschrift f. physik. Chem. **43**, 457 (1903).

methyl entsteht. Nach verschiedenen Fehlversuchen erreichten wir unser Ziel bei Anwendung eines besonders konstruirten Apparates, der sich als zweckmässig erwies und den wir mit Rücksicht auf das Interesse, welches Elektrolysen von organischen und anorganischen Verbindungen in Schwefeldioxyd in verschiedenen Beziehungen bieten dürften, etwas genauer beschreiben.

Das Elektrolysirgefäss (vgl. Taf. I, Fig. III) besteht aus zwei kleinen, aufeinander passenden Glasglocken *A* und *A'*, die an der Basis etwas angeschliffen sind und durch einen Gummiring zusammengehalten werden. Zwischen beiden befindet sich als Diaphragma eine Thonscheibe *B*, die man sich aus einem kleinen Thonteller leicht aussägen kann. Als Elektroden dienen durchlochte Scheibenelektroden *C* und *C'* aus Platin, wie sie bei der quantitativen Metallektrolyse allgemein verwendet werden (Durchmesser der Scheibe etwa 6 cm). Sie sind verschiebbar und können je nach der Leitfähigkeit des Elektrolyten in kleineren oder grösseren Abstand von einander gebracht werden. Auf die Tuben *E* und *E'* sind mit gutpassenden Gummistopfen zwei zunächst leere Chlorcalciumröhrchen aufgesetzt, welche zum Einfüllen der zu elektrolysirenden Lösung dienen, danach aber mit Chlorcalcium gefüllt und mit Bunsen'schen Ventilen verschlossen werden. Das Entnehmen von Anoden- und Kathodenflüssigkeit während oder nach Beendigung der Elektrolyse geschieht mit Hülfe der Glashähne *N* und *N'*, die mit den Tubulen *F* und *F'* und den Glasröhrchen *G* und *G'* in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise verbunden sind. Da das flüssige Schwefeldioxyd schon bei -8° siedet (unangenehme Siedeverzüge sind dabei häufig!), wird das ganze Elektrolysirgefäss schon vor seiner Beschickung in einen mit Kältemischung gefüllten Bottich (vergl. Fig. IV, Taf. I) gestellt. Die am Boden dieses Bottiches befindlichen Glashähne *N* und *N'* gestatten, aus dem Elektrolysirgefäss bequem Proben ohne Unterbrechung der Elektrolyse und der Kühlung zu entnehmen.

Als Untersuchungsmaterial wählten wir das Triphenylbrommethan, das in flüssigem Schwefeldioxyd recht leicht löslich ist und, wie Walden gezeigt hat, ein ausgezeichnetes Leitvermögen in diesem Solvens besitzt. Wir elektrolysirten eine Lösung von 15 g Bromid in 190 ccm SO_2 (dem Fassungsvermögen unseres Elektrolysirgefässes entsprechend) mit einer Stromstärke von 0,15–0,2 Ampères (bei 6 Volt Klemmenspannung) 5 Stunden lang. Dann liessen wir die Kathoden- und die Anodenflüssigkeit getrennt in Kölbchen laufen und in diesen, nachdem wir Chlorcalciumröhrchen aufgesetzt hatten, verdunsten. Die Anodenflüssigkeit war braunstichig-gelb, merklich dunkler als die Kathodenflüssigkeit und hinterliess nach dem Verdunsten braune, krystallinische Krusten, vermuthlich ein Gemenge von Triphenylmethylbromid und -perbromid. Den festen Rückstand, welchen die Kathodenflüssigkeit hinterliess, nahmen wir mit Benzol auf; die erhaltene Lösung war gelb und zeigte die charakteristische Eigenschaft von Triphenylmethylösungen, sich beim Schütteln mit Luft momentan zu entfärben und sich dann rasch wieder gelb zu färben. Als die Flüssigkeit endgültig entfärbt war, hatte sie eine ganz nennenswerthe Menge eines weissen Krystallpulvers abgeschieden, das wir nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff an Krystallform und Schmelzpunkt (186°) mit Sicherheit als Triphenylmethylperoxyd identifiziren konnten.

Das Triphenylbrommethan verhält sich demnach bei der Elektrolyse in Schwefeldioxyd thatsächlich wie ein Metallsalz. Dass die Lösung Complexionen enthält, ist wegen der nachgewiesenen Existenz einer Anlagerungsverbindung von Schwefeldioxyd und Tribiphenylchlormethan wohl als sicher anzunehmen. Welcher Art aber diese Complexionen sind, lässt sich vorläufig kaum sagen.

Verhalten der Triarylechlormethane beim Bestrahlen mit Kathodenstrahlen.Bearbeitet von *A. Herzenstein.*

Bekanntlich nehmen die Alkalihalogenide unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen bestimmte, für die einzelnen Salze charakteristische Färbungen an, welche auf der Trennung der Metallatome von den Halogenatomen beruhen und von Goldstein¹⁰⁾ durch die Annahme der Bildung fester Lösungen von Metall und von Halogen im unzeretzten Theil der Salze, von anderen¹¹⁾ durch die Annahme der Bildung von Subchloriden oder festen Lösungen der Alkalimetalle unter Entweichen des Halogens erklärt werden. Im Dunkeln lassen sich die so gefärbten Alkalisalze lange Zeit unverändert aufbewahren, am Licht und in der Wärme werden sie mehr oder weniger schnell wieder farblos.

Da die Triarylmethylsalze weitgehende Aehnlichkeit mit Metallsalzen besitzen und da die Triarylmethyle nach Bildungsweisen und Verhalten tatsächlich, wie von Baeyer¹²⁾ sich ausdrückte, „zusammengesetzte Metalle“ sind, so bot es Interesse, die Triarylmethylchloride auf ihr Verhalten bei der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen zu untersuchen. Unsere Versuche, die wir mit Triphenylchlormethan, Diphenylmonobiphenylchlormethan und Tribiphenylchlormethan ausführten, ergaben nun, dass diese Salze sich thatsächlich charakteristisch färben, und zwar wird die erstgenannte Substanz gelb, die zweite intensiv orangeroth, die letztgenannte tiefviolett. Es nehmen somit diese organischen Salze gerade diejenigen Farben an, welche die entsprechenden Triarylmethyle in Lösung besitzen. Daraus darf wohl mit ziemlicher Sicherheit ge-

¹⁰⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1976 (1903); Ber. d. Phys. Ges. **6**, 156.

¹¹⁾ Vergl. Wiedemann u. Schmidt, Wied. Ann. **54**, 618 (1895); **64**, 787 (1898); Elster u. Geitel, ebenda **59**, 487 (1896).

¹²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1196 (1902); **40**, 3083 (1907).

geschlossen werden, dass die Kathodenstrahlen, ebenso wie bei den Alkalisalzen eine Spaltung in Metall und Halogen, hier eine solche in die freien Triarylmethyle und in Chlor bewirken. Allerdings ist bei der Interpretation dieser Färbungen auch nicht ganz ausser Acht zu lassen, dass die gewaltige Zufuhr von Energie durch die Kathodenstrahlen möglichen Falles die organischen Salze in ähnlicher, unaufgeklärter Weise in den gefärbten Zustand überführt, wie es z. B. die Anlagerung von Metallsalzen bei Bildung von Doppelsalzen thut.

Beim Liegen am Licht verschwinden die von den Kathodenstrahlen erzeugten Färbungen („Nachfarben“) der Carbinolsalze ebenso wieder, wie es die Färbungen der Alkalisalze thun. Um die Substanzen vor Zersetzung durch die von den Kathodenstrahlen erzeugte hohe Temperatur zu schützen, wurden sie während der Bestrahlung mit flüssiger Luft gekühlt.

Herrn Prof. E. Goldstein (Berlin), der uns seine reichen Erfahrungen auf dem Gebiet der Bestrahlungen zur Verfügung gestellt und uns eine für unsere Zwecke geeignete Kathodenröhre überlassen hat, sprechen wir an dieser Stelle unseren verbindlichen Dank aus.

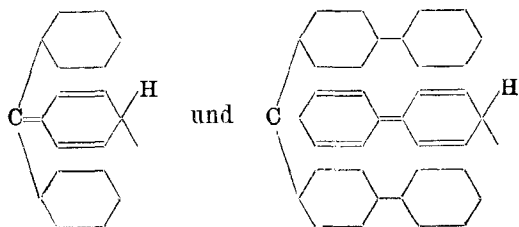
Constitution der Triarylmethyle.

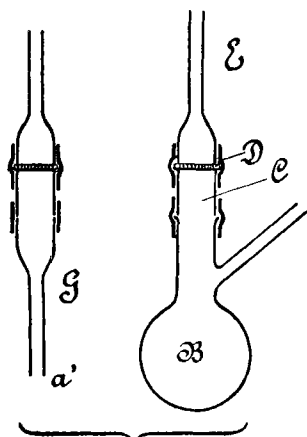
Die durch das Studium des Tribiphenylmethyls gewonnenen Erkenntnisse geben der viel discutirten Frage nach der Constitution des Triphenylmethyls eine neue experimentelle Grundlage. Das Tribiphenylmethyl existirt in Lösung nur in einer *gefärbten* Modification und ist dabei vollständig monomoleculär. Das Triphenylmethyl dagegen kommt in Lösung in zwei Modificationen vor, nämlich in einer procentual ungeheuer überwiegenden *farblosen* und einer in nur geringer Menge vorhandenen *gefärbten*; den Resultaten der Molekulargewichtsbestimmungen zu Folge ist zweifellos die Hauptmenge der Substanz in Lösung dimoleculär. Die gefärbte Modification des Triphenylmethyls entspricht in ihrem Ver-

halten gegenüber Sauerstoff, ihrem wichtigsten chemischen Charakteristikum, vollständig dem monomolekularen Tribiphenylmethyl. Daraus lässt sich wohl mit aller Sicherheit der Schluss ziehen, dass auch beim Triphenylmethyl der in Lösung gefärbt vorhandene Antheil der Substanz monomolekular, also wahres Triphenylmethyl ist. Der farblose, dimolekulare Antheil ist dann ohne Frage als Hexaphenyläthan anzusprechen.

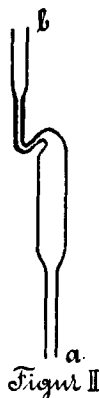
Bezüglich der Werthigkeit des Kohlenstoffs ist zunächst die Frage zu discutiren, ob die monomolekularen Triarylmethyle elektrisch neutrale Moleküle und nicht etwa Ionen sind; denn im letzteren Fall könnte man natürlich von dreiwerthigem Kohlenstoff so wenig reden als von vierwerthigem Stickstoff im Ammoniumion. Nun zeigen aber, wie wir fanden, die benzolischen Lösungen von Tribiphenylmethyl weder bei geringer noch bei hoher Concentration auch nur die allergeringste Leitfähigkeit; sie enthalten demnach das Tribiphenylmethyl nicht in Form von Ionen, woraus sich der zwingende Schluss ergibt, dass ein Fall von dreiwerthigem Kohlenstoff vorliegt.

Meinungsverschiedenheit kann unseres Erachtens höchstens noch über die eine Frage bestehen, welches von den Kohlenstoffatomen im Molekül als dreiwerthig aufzufassen ist. Die bisherigen Anhänger der Jacobson'schen Triphenylmethylformel und der Kehrman'schen chinoiden Formulirung der gefärbten Carbinolsalze werden vermuthlich an der chinoiden Auffassung festhalten und demgemäss formuliren:

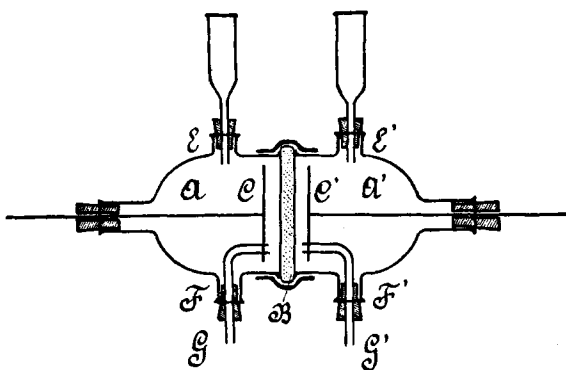




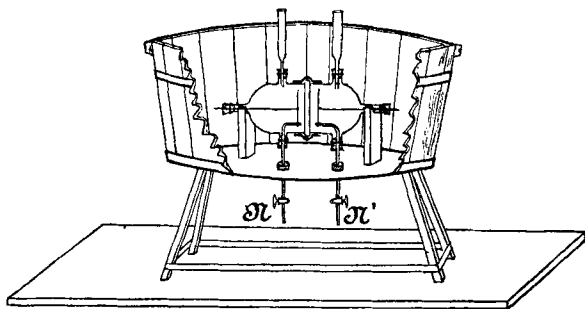
Figur I



Figur II



Figur III



Figur IV

Wilhelm Schlenk, Tobias Weickel und Anna Herzenstein,
 Ueber Triphenylmethyl und Analoga des Triphenylmethyls
 in der Biphenylreihe.

Diese Formelbilder verdienen vor der Formulierung mit dreiwertigem Methankohlenstoff von dem Augenblick an unbedingt den Vorzug, wo für die gefärbten Triarylcarbinolsalze wirklich der Beweis chinoider Structur erbracht ist. Im Gegensatz zu Gomberg's Meinung scheint es uns aber, dass dieser Beweis bis jetzt noch nicht als gelungen zu betrachten ist. Wir bleiben deshalb bei der von Gomberg ursprünglich aufgestellten Formel $C \equiv (C_6H_5)_3$, da sie dem chemischen Verhalten der Verbindung in allen Stücken besser entspricht als eine chinoide Formulierung, und da sie auch mit der Thatsache, dass die Verbindung Farbe besitzt, durchaus nicht im Widerspruch steht, besonders dann nicht, wenn man nach dem Vorgang v. Baeyer's¹³⁾ annimmt, dass der Ueberschuss des Methankohlenstoffatoms an Valenzkraft den Zustand der sämtlichen mit diesem Kohlenstoffatom verbundenen Benzolringe beeinflusst.

Präparatives und Analytisches.

Triphenylmethyl.

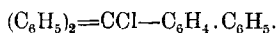
Kupferbronze (Naturkupfer C), die sich bei der Darstellung von Tribiphenylmethyl so ausgezeichnet bewährt, erwies sich auch als vortreffliches Mittel zur Darstellung von Triphenylmethyl. Vor dem Magnesium, das von Schmidlin empfohlen wurde, besitzt es vor allem den Vorzug, dass es erlaubt, statt in einer Wasserstoffatmosphäre in einer solchen von Kohlendioxyd zu arbeiten, welch' letzteres den vollkommenen Abschluss von Luft viel besser und leichter ermöglicht als der Wasserstoff mit seinem starken Auftrieb.

Zur Darstellung des Triphenylmethyls verfährt man wie bei der Darstellung von Tribiphenylmethyl. Man kocht eine Lösung von 30 g Triphenylchlormethan in 150 ccm trockenem, thiophenfreiem Benzol mit 60 g Kupferbronze eine halbe Stunde lang, filtrirt, engt die

¹³⁾ Diese Annalen 42, 2630 (1909).

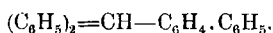
Lösung ein und versetzt sie mit 70 ccm Essigester. Die bekannte Anlagerungsverbindung von Triphenylmethyl und Essigester scheidet sich dann in schönen, grossen Krystallen aus.

Diphenylmonobiphenylchlormethan,



Für die Darstellung dieser Verbindung haben wir bereits früher¹⁴⁾ eine Vorschrift gegeben. Folgende Vorschrift können wir als einfacher empfehlen: In einem Kolben, der mit einem Vorstoss nach Anschütz¹⁴⁾ und einem Rückflusskühler versehen ist, bringt man die Lösung von 40 g Biphenyl in 100 ccm Schwefelkohlenstoff und fügt dazu portionsweise im Laufe von 10 Minuten 26 g feingepulvertes, trocknes Aluminiumchlorid. Dann erwärmt man auf dem Dampfbade zum Sieden und lässt durch einen Tropftrichter im Laufe einer Viertelstunde eine Lösung von 40 g Benzophenonchlorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff zutropfen. Nachdem man noch weitere 10 Minuten erhitzt hat, nimmt man den Kolben vom Dampfbad und giesst den Schwefelkohlenstoff, der das unverbrauchte Biphenyl gelöst enthält, von dem in Klumpen ausgeschiedenen Aluminiumdoppelsalz des Diphenylmonobiphenylchlormethans ab. Durch Schütteln mit zerstoßenem Eis und mit 150 ccm Benzol wird der Rückstand zersetzt, wobei das Benzol das Chlormethan aufnimmt. Die benzolische Lösung wird getrocknet und mit 200 ccm Ligroin versetzt; sie scheidet dann beim Reiben mit dem Glasstab das Diphenylmonobiphenylchlormethan krystallisirt und rein aus. Ausbeute: 45—50 g.

Diphenylmonobiphenylmethan,



Die Lösung von Diphenylmonobiphenylcarbinol in Eisessig wird mit Zinkstaub gekocht, bis eine Probe

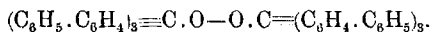
¹⁴⁾ Ann. d. Chem. 235, 154 (1886).

krystallisirt werden. Schmelzp. 180°. Schwer löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,1106 g gaben 0,3623 CO₂ und 0,0384 H₂O.

	Ber. für C ₅₀ H ₃₈ O ₂	Gef.
C	89,54	89,34
H	5,68	5,85

Tribiphenylmethylperoxyd,



Durch Einwirkung von Luft auf die Lösung des Tribiphenylmethyls. Schmelzp. 198° (aus Benzol). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,1212 g gaben 0,4040 CO₂ und 0,0628 H₂O.

	Ber. für C ₇₄ H ₅₄ O ₂	Gef.
C	91,17	90,91
H	5,54	5,76
