

0.1578 g Subst.: 19.0 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{15}H_{15}O_4N_3$ . Ber. N 13.98. Gef. N 13.82.

Das Salz ist spielend mit blutroter Farbe in Wasser löslich und schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Es sei bemerkt, daß das Pyridinsalz der Nitroso-methyl-anthranilsäure intensiv grün in organischen Lösungsmitteln sich auflöst.

Eine ganze Anzahl von Nitrosoderivaten sekundärer Anthranilsäuren gibt, wie wir festgestellt haben, analoge Reaktionen wie die beschriebene, auch die Chinonoxim-carbonsäure, wenn sie in Pyridinlösung zur Anwendung kommt. Weiterhin geben auch die Ester der erstgenannten Säuren — allerdings erst beim Erwärmen — mit Säurechloriden und -anhydriden solche blutroten Verbindungen. Diese lassen sich anscheinend am leichtesten isolieren.

Wir setzen die Untersuchung der im Kern nitrosierten sekundären Anthranilsäuren und besonders der besprochenen roten Substanzen nach verschiedenen Richtungen fort und behalten uns dieselbe ausdrücklich vor.

#### 547. Wilhelm Schlenk und Anna Herzenstein: Zur Kenntnis der Triaryl-methyle.

(5. Mitteilung.)

[Aus dem Chem. Labor. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 29. November 1910.)

#### I. Über die Konstitution der farblosen Modifikation des Triphenyl-methyls.

Nachdem der eine von uns gemeinsam mit T. Weickel den bestimmten Nachweis erbringen konnte, daß die farbigen Modifikationen der Triarylmethyle die wahren, monomolekularen Triarylmethyle darstellen, glaubten wir, daß nun auch über die Konstitution des farblosen, dimolekularen »Triphenylmethyls« kein Zweifel mehr möglich sei. Wir waren der Ansicht, daß diese Modifikation ohne Frage als Hexaphenyläthan angesprochen werden müsse. Längst vor uns haben bekanntlich verschiedene andere Chemiker, besonders Tschitschibabin, schon diese Ansicht vertreten.

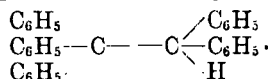
Gleichwohl scheinen bei manchen Forschern noch immer einige Zweifel zu bestehen über die Konstitution des »farblosen Triphenylmethyls«. So sprach sich Schmidlin<sup>1)</sup> erst vor einigen Monaten da-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 43, 1145 [1910].

hin aus, daß »ein endgültiger Beweis hierfür erst durch eine Synthese des Triphenyl-methyls durch erschöpfende Phenylierung des Äthans erbracht werden würde«.

Wohl der einzige Einwand, den man heute noch mit einiger Berechtigung gegen die Auffassung des »farblosen Triphenylmethyls« als Hexaphenyl-äthan machen kann, ist der Hinweis darauf, daß das Pentaphenyl-äthan, welches dem Hexaphenyl-äthan konstitutionell doch so nahe steht, in seinen Eigenschaften vom »farblosen Triphenylmethyl« nicht unwesentlich abweicht. Zwar ist die Behauptung Gomberts, das Pentaphenyläthan sei ein völlig stabiler Kohlenwasserstoff, bereits durch Tschitschibabin<sup>1)</sup> widerlegt; denn Tschitschibabin zeigte, daß sich die Verbindung beim Schmelzen an der Luft unter Sauerstoffaufnahme zersetzt, und daß sie beim Erhitzen mit benzolischer Salzsäure auf 150° völlig gespalten wird unter Bildung von *symm.* Tetraphenyl-äthan, Triphenyl-methan und Triphenyl-chlormethan. In allerletzter Zeit haben ferner Norris, Thomas und Brown<sup>2)</sup> das Pentaphenyläthan durch Einwirkung von Sulfurylchlorid gespalten. Die das »farbloze Triphenyl-methyl« am besten charakterisierende Eigenschaft, nämlich in Lösungsmitteln ohne Mitwirkung irgend welcher anderer chemischer Agenzien spontan in zwei freie Radikale zu dissoziieren, wurde aber bisher beim Pentaphenyl-äthan noch nicht beobachtet.

Auf Grund der Erfahrungen, welche wir in Bezug auf Dissoziationsfähigkeit am Dibiphenylen-diphenyl-äthan gemacht haben, lag es für uns nahe, zu untersuchen, ob sich für das Pentaphenyl-äthan nicht doch Anzeichen einer derartigen Dissoziationsfähigkeit und zwar in der Wärme bei Anwendung hochsiedender Lösungsmittel nachweisen lassen. Dabei ergab sich das wichtige Resultat, daß tatsächlich eine Spaltung im Sinne der folgenden Formel leicht eintritt:



Erhitzt man nämlich im Reagensrohr die Lösung von Pentaphenyl-äthan in hochsiedenden Solvenzien (Benzoessäureäthylester, Anisol) unter einer Kohlensäure-Atmosphäre rasch zum Sieden, so nimmt sie sofort die tief gelbbraune Farbe einer heißen Lösung von Triphenyl-methyl an. Kühlt man die Lösung nun sofort mit Eiswasser wieder ab, so geht diese Färbung sogleich zu einem viel helleren Gelb zurück, ganz wie das auch bei den Triphenylmethyl-lösungen zu beobachten ist. Schüttelt man nun die Flüssigkeit mit nur wenig Luft durch, so wird sie augenblicklich farblos; sehr rasch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 367 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 43, 2945 [1910].

kehrt die Färbung aber wieder, um erst nach wiederholtem Durchschütteln mit Luft dauernd zu verschwinden. Die Lösung zeigt also genau das merkwürdige und charakteristische Verhalten von Triphenyl-methyl-Lösungen. Da sie außerdem, wie wir fanden, Jod entfärbt, so ist am Auftreten des Triphenyl-methyls als Spaltungsstück des Pentaphenyl-äthans nicht zu zweifeln.

Von dem anderen Spaltungsstück, dem Diphenyl-methyl, ist zu erwarten, daß es sich sofort nach seiner Bildung zum stabilen *symm.* Tetraphenyl-äthan kondensiert. Um den einwandfreien Nachweis zu führen, daß die Spaltung des Pentaphenyl-äthans in heißen Lösungen wirklich in der oben skizzierten Weise verläuft, war nun also noch der Nachweis der Bildung von *symm.* Tetraphenyl-äthan zu führen. Zu diesem Zweck hielten wir die Lösung von 5 g Pentaphenyl-äthan in 50 ccm Benzoesäureäthylester eine Stunde lang am Rückflußkühler im Sieden, wobei wir, um den Luftsauerstoff fern zu halten, gleichzeitig Stickstoff in das Kölbchen einleiteten. Dann destillierten wir die Hauptmenge des Lösungsmittels ab (bis auf etwa 10 ccm) und ließen erkalten. Die braune Flüssigkeit erstarrte dann in einigen Stunden zu einem Brei von Krystallnadeln, welche abgesaugt und auf Tonteller abgepreßt wurden (Ausbeute etwa 1 g) und nach einmaligem Umkrystallisieren aus viel absolutem Alkohol (unter Zusatz von Tierkohle) sich als reines *symm.* Tetraphenyl-äthan (Schmp. 208—209°) erwiesen.

0.0961 g Sbst.: 0.3286 g CO<sub>2</sub>, 0.0600 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 93.41, H 6.59.

Gef. » 93.25, » 6.93.

Die Mischprobe mit *symm.* Tetraphenyläthan, welches auf anderem Wege<sup>1)</sup> dargestellt war und den Schmp. 209° besaß, schmolz ebenfalls bei 208—209°.

Weil das bei der Reaktion sich bildende Triphenyl-methyl durch Kochen in hochsiedenden Lösungsmitteln vollkommene Zersetzung erleidet unter Bildung von gelben amorphen Produkten, die uns anfangs die Isolierung des Tetraphenyl-äthans erschwerten, leiteten wir bei einigen Versuchen Sauerstoff über die kochende Lösung von Pentaphenyl-äthan in Benzoesäureäthylester; es sollte dadurch das entstehende Triphenyl-methyl sogleich zum Peroxyd oxydiert und so die Bildung seiner lästigen Zersetzungsprodukte vermieden werden. An Stelle des erwarteten Tetraphenyl-äthans erhielten wir dann aber stets *symm.* Tetraphenyl-äthylen (Schmp. 219°), welches offenbar durch Oxydation des zunächst sich bildenden freien Diphenyl-methyls entstanden war. Durch Oxydation von fertig gebildetem Tetraphenyl-

<sup>1)</sup> Vergl. Biltz, diese Berichte 26, 1955 [1893].

äthan konnte es nicht entstanden sein, da letzteres, wie wir durch einen Versuch feststellten, unter gleichen Umständen von Sauerstoff nicht angegriffen wird.

0.1241 g Subst.: 0.4269 g CO<sub>2</sub>, 0.0687 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 93.97, H 6.03.

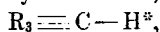
Gef. » 93.82, » 6.15.

Eine Mischprobe mit *symm.* Tetraphenyl-äthylen, welches durch Erhitzen von Diphenyl-brommethan dargestellt war<sup>1)</sup>, und den Schmp. 219° besaß, schmolz ebenfalls bei 219°.

Die obigen Versuchsergebnisse zeigen, daß die merkwürdige Dissoziationsfähigkeit, welche das »farblose Triphenylmethyl« auszeichnet, auch dem Pentaphenyl-äthan in prinzipiell ganz analoger, nur graduell verschiedener Weise eigen ist. Damit scheinen uns aber auch die letzten Bedenken gegen die Auffassung des »farblosen Triphenylmethyls« als normales Hexaphenyl-äthan endgültig beseitigt zu sein.

## II. Eine neue Bildungsweise von Hexaaryl-äthanen.

Die große Reaktionsfähigkeit des Halogens in den Triaryl-halogenmethanen und der Hydroxylgruppe in den Triaryl-carbinolen läßt erwarten, daß sich auch das an das Zentralkohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatom in den Triaryl-methanen,



in mancher Beziehung als gelockert erweist. Auf diesen Gedanken gründeten sich verschiedene, von uns angestellte Versuche, durch Einwirkung von Triaryl-chlormethanen auf die entsprechenden Triarylmethane unter geeigneten Versuchsbedingungen Hexaaryl-äthane (bezw. Triaryl-methyle) zu erhalten.

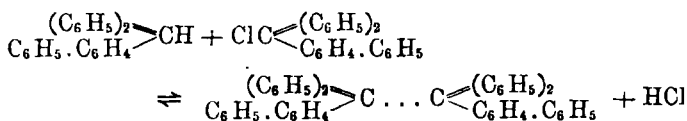
Die Versuche, durch Anwendung verschiedener Kondensationsmittel das Ziel zu erreichen, schlugen alle fehl. Dagegen zeigte sich, daß die gewünschte Reaktion in einigen Fällen durch Belichtung sehr leicht zu erreichen ist.

Lösungen von »Triphenyl-methyl« erleiden im Sonnenlicht, wie bereits Gomberg fand, rasch vollkommene Zersetzung. Versuche zur Darstellung dieser Verbindung durch Lichtreaktion waren deshalb aussichtslos. Doch fanden wir, daß die benzolischen Lösungen von »Diphenyl-monobiphenyl-methyl« und von »Phenyl-dibiphenyl-methyl« in dünnwandigen Glasgefäßen vollkommen lichtbeständig sind. Wir stellten deshalb Versuche an, diese Verbindung durch Lichtreaktion zu erhalten, und verfahren dabei folgendermaßen: Wir schmolzen kon-

<sup>1)</sup> Vergl. Boissieu, Bull. Soc. chim. 49, 681 [1884]; Nef, Ann. d. Chem. 298, 237 [1897].

zentrierte benzolische Lösungen molekularer Mengen von Diphenyl-monobiphenyl-methan und -chlormethan und ebenso von Phenyl-dibiphenyl-methan und -chlormethan unter Kohlendioxyd-Atmosphäre in dünnwandige Reagensröhrchen ein und setzten die Röhrchen dann einige Stunden lang intensivem Sonnenlicht aus. Der Inhalt beider Gläschen nahm bald rötliche Färbung an, und zwar zeigte die eine Lösung die Nuance der Diphenyl-monobiphenyl-methylösungen, die andere die Nuance der Phenyl-dibiphenyl-methyl-Lösungen, was besonders deutlich zutage trat, wenn man die Flüssigkeiten von oben, also in dickerer Schicht, beobachtete. Diese Färbungen rührten ohne Zweifel von der Gegenwart der entsprechenden Triarylmethyle her. Denn als wir die Gläschen öffneten und ihren Inhalt an der Luft in andere Röhrchen übergossen, trat augenblicklich Entfärbung ein.

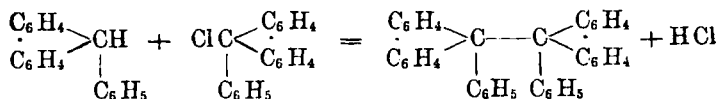
Die Menge der so gebildeten Triarylmethyle war aber in jedem Falle außerordentlich klein und stieg auch nicht bei längerer Belichtung. Der Lichtreaktion wirkt nämlich der entstehende Chlorwasserstoff entgegen, welcher, wie der eine von uns zusammen mit T. Weickel schon früher<sup>1)</sup> gezeigt hat, Tetraphenyl-dibiphenyl-äthan (Diphenyl-monobiphenyl-methyl) glatt in Diphenyl-monobiphenyl-methan und -chlormethan spaltet. Das bei der Belichtung sich einstellende Gleichgewicht



liegt also sehr weit auf der linken Seite der Gleichung.

Läßt man die Glasröhrchen nach dem Belichten einige Stunden im Dunkeln liegen, so verschwinden die Färbungen wieder vollständig, indem sich die Ausgangsmaterialien zurückbilden. Wir haben hier also das Beispiel einer vollkommen umkehrbaren photochemischen Reaktion.

Dibiphenylen-diphenyl-äthan ist, wie wir früher<sup>2)</sup> bereits mitgeteilt haben, gegen Chlorwasserstoff ganz beständig. Versuche zu seiner Darstellung durch Belichtung waren deshalb besonders aussichtsreich. Tatsächlich zeigte sich auch, daß sich die Verbindung durch Lichtreaktion nach dem Schema:



leicht in quantitativer Ausbeute gewinnen läßt. Man setzt einfach eine kalt konzentrierte, benzolische Lösung molekularer Mengen von Bi-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **372**, 8 [1910].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **43**, 1756 [1910]

phenylen-phenyl-methan (Phenylfluoren) und Biphenylen-phenyl-chlor-methan in einem dünnwandigen Glasgefäß unter Luftausschluß einige Tage der Einwirkung des Sonnenlichtes oder des Lichtes einer Quecksilberlampe aus, filtriert dann die in reichlicher Menge ausgeschiedenen, schönen, weißen Krystalle des reinen Dibiphenylen-diphenyl-äthans ab und exponiert die abfiltrierte Lösung von neuem, bis eine Zunahme der ausgeschiedenen Krystalle nicht mehr zu beobachten ist. Die Flüssigkeit raucht zuletzt beim Öffnen des Gefäßes ziemlich stark an der Luft infolge ihres Gehaltes an Chlorwasserstoff, welcher bei der Reaktion gebildet wird.

Das so dargestellte Dibiphenylen-diphenyl-äthan erwies sich als vollkommen rein und war absolut identisch mit dem Produkt, welches wir früher<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Kupferbronze auf die heiße benzolische Lösung von Biphenylen-phenyl-chlormethan erhalten haben.

#### 548. W. Ipatiew: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. XXII. Hydrogenisation der Terpene.

(Eingegangen am 17. November 1910.)

In Gegenwart von katalytisch wirkendem Nickel findet, wie Sabatier und Senderens gezeigt haben<sup>2)</sup>, eine Hydrogenisation der Terpene statt, unter Bildung von Polymethylen-Kohlenwasserstoffen oder von hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen, je nach der Struktur der betreffenden Terpene. Limonen z. B. addiert vier Atome Wasserstoff und bildet Hydrocymol, während aus Pinen bei der Hydrogenisation ein Hydrocymen von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}$  mit einer Doppelbindung im Kerne gebildet wird. Sabatier und Senderens untersuchten auch die Wirkung von reduziertem Kupfer auf Limonen, und da das Kupfer als Katalysator, wie sie gezeigt hatten, eine Addition von Wasserstoff nur an Doppelbindungen in aliphatischen Seitenketten hervorruft, addierte Limonen nur zwei Atome Wasserstoff unter Bildung eines Menthens  $C_{10}H_{18}$ .

G. Vavon<sup>3)</sup> untersuchte in letzter Zeit die Hydrogenisation einiger Terpen-Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Platinmohr. Pinen gibt beim Durchschütteln mit diesem Katalysator einen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$ , aus Limonen wird ein Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{20}$  gebildet;

<sup>1)</sup> Diese Berichte **43**, 1753 [1910].

<sup>2)</sup> Compt. rend. **132**, 1333 [1901].

<sup>3)</sup> Compt. rend. **149**, 197 [1910].