

Radicals vorausgesagt werden kann, hängt, wie ich schon neulich (a. a. O.) entwickelte, unzweifelhaft mit der leichten Anhydridbildung zusammen, welche die »Phtalsäuren« häufig zeigen. Um solche Säuren aber handelt es sich hier stets, da ja bei den in Frage stehenden Körpern mindestens 2 Carboxyle neben einander vorkommen müssen; diese bedingen die leichte Anhydridbildung, die Anhydride aber zeigen, nach den Versuchen von Graebe und Leonhardt, ein besonderes Verhalten, mit welchen auch meine Beobachtungen an gewissen substituirten *oo*-Dicarbonsäuren übereinstimmen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

254. Karl Weisse: Ueber die Einführung eines vierten Radicals an Stelle von Hydroxyl in das Triphenylcarbinol.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Wie ich im Juni vorigen Jahres bereits kurz angegeben, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Victor Meyer in das Triphenylcarbinol mittels Phosphorsäureanhydrid einen Thiophenrest eingeführt, und dabei ganz leicht den gewünschten Körper, das Triphenylthienylmethan, $C(C_6H_5)_3C_4H_3S$ erhalten. Zu erwähnen ist noch, dass der Schmelzpunkt desselben um 2° zu hoch angegeben wurde, dass er also bei 237° liegt. Ich habe mich nun eingehender mit dem Studium des neuen Körpers beschäftigt. Zunächst löste ich denselben in der gerade erforderlichen Menge Eisessig und gab zu der heißen Lösung Brom im Ueberschuss. Beim Erkalten im Eisschrank schied sich ein neuer halogenhaltiger Körper in langen schönen Nadeln aus, die constant bei $191-192^{\circ}$ schmolzen und keiner weiteren Reinigung bedurften. Die Analyse ergab Zahlen, die auf das Monobromderivat stimmten.

Analyse: Ber. Procente: C 68.14, H 4.20, S 7.90, Br. 19.75.
Gef. » » 67.84, » 4.35, » 7.83, » 19.70.

Nitirungsversuche erwiesen sich als erfolglos, was zu erwarten war, da ja schon Levi mit seinem, um eine Phenylgruppe ärmeren Körper, dem Diphenylthienylmethan, zu dem gleichen Resultate gekommen war. Ich erhielt wohl einen stickstoffhaltigen Körper; aber derselbe liess sich aus keinem Lösungsmittel umkristallisiren und aus vielen Analysen liess sich schliessen, dass er keine constante Zusammensetzung besitze. Auch eine nochmalige stärkere Nitirung führte zu keinem besseren Resultate. Endlich machte ich noch zwei weitere Versuche, auf einem andern Wege zu einem Nitroderivate zu gelangen. Ich suchte nämlich Mononitrothiophen mit Triphenylcarbinol

zu condensiren und ebenso Thiophen mit Trinitrotriphenylcarbinol. Leider blieben beide Versuche erfolglos.

Die Auffindung des neuen Thiophenkörpers liess mich hoffen, es werde gelingen, auch noch eine Phenylgruppe oder ein anderes ihr ähnliches Radical in das Triphenylcarbinol einzuführen und so zum Tetraphenylmethan oder analogen Körpern zu gelangen, da ja anzunehmen ist, dass das Thiophen und Benzol Raumerfüllungen von gleicher Größenordnung haben.

Ich versuchte zunächst, genau wie mit Thiophen Triphenylcarbinol mit Benzol zu condensiren, erhielt aber die Ausgangsmaterialien unverändert zurück. Mit Toluol, Anisol und Naphthalin, die sonst das Benzol an Reactionsfähigkeit übertreffen, kam ich zu keinem besseren Resultate, auch als ich einen grossen Ueberschuss an Phosphorsäure-anhydrid anwandte.

Nach diesen vergeblichen Versuchen nahm ich nochmals meine Zuflucht zur Friedel-Crafts'schen Synthese, und zwar verwendete ich zuerst Triphenylcarbinchlorid, später das leichter zugängliche Bromid, und liess darauf Benzol, Toluol und Anisol einwirken. Mit Benzol fand gar keine Einwirkung statt und mit Toluol und Anisol erhielt ich nur niedrig schmelzende Producte, die nicht näher untersucht wurden.

Nach all diesen Ergebnissen scheint es als ob die Reactionsfähigkeit des Benzols und seiner Homologen, gegenüber der des Thiophens zu gering sei, um noch eine Wirkung auf das Triphenylcarbinol zu ermöglichen. Einen Versuch, dies zu prüfen, indem ich Benzol und das Carbinol des Diphenylthiénylimethans condensirte, musste ich leider aufgeben, da der letzte Körper nicht zum Carbinol oxydirbar ist, wie es schon Levi richtig angab.

Homologe und Substitutionsproducte des Triphenylthiénylmethans.

Mit Methylthiophen oder Thiotolen geht die Reaction fast genau so gut wie mit dem Thiophen selbst, der Schmelzpunkt des neuen Körpers liegt bei 181—182°.

Analyse: Ber. Procente: S 9.41.

Gef. » » 9.21, 9.11.

Mit Aethylthiophen erhält man zunächst ein braunes Oel, das erst zum Theil erstarrt, wenn man es längere Zeit in der Kälte stehen lässt. Auch ist die Ausbeute viel geringer. Die Krystalle, die sich abgeschieden hatten, wurden zweimal aus Eisessig umkristallisiert und zeigten dann den Schmelzpunkt 111°.

Analyse: Ber. Procente: S 9.04.

Gef. » » 9.28.

Zum Schluss wurden noch Condensationsversuche mit Monochlor-Monojod- und Dibromthiophen gemacht. Das letzte reagierte garnicht;

es sind ja beide α -Stellungen im Thiophen besetzt und die β -Stellungen sind bekanntlich viel schwerer substituierbar.

Monochlorthiophen ergab einen schön krystallisirenden Körper von der Formel $(C_6H_5)_3CC_4H_2SCl$ und dem Schmelzpunkt $204-205^{\circ}$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 9.85, S 8.87.

Gef. » » 8.71, » 8.62.

Mit Monojodthiophen schliesslich erhielt ich ebenfalls den gesuchten Körper; derselbe wurde zweimal umkristallisiert und dann durch Sublimation völlig rein erhalten. Schmelzpunkt $184-185^{\circ}$.

Analyse: Ber. Procente: S 7.08, J 28.10.

Gef. » » 6.92, » 29.04.

Sonach findet selbst der sehr grosse Atomcomplex C_4H_3SJ neben 3 Phenylgruppen an einem C-Atom Platz. Vielleicht wirkt auch hier, wie bei den atomreichen aliphatischen Ketten, sterisch nur ein Theil des Radicals.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

255. H. Hirtz: Ueber die Einwirkung von Brom auf aromatische Jodverbindungen.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Bekanntlich wirken Chlor und Brom in der Fettreihe gleichartig auf Jodverbindungen: sie verdrängen das Jod, während andererseits Brom durch Chlor nicht verdrängt wird. Man vergleiche hierüber die Untersuchungen von Richard Meyer, Journ. prakt. Chem. N. F. 34, 104.

Nun zeigt die Bildung der von Willgerodt entdeckten Jodidchloride in der aromatischen Reihe, dass das Chlor hier das Jod zunächst nicht verdrängt, und es entstand die Frage, wie sich in dieser Reihe das Brom verhalten werde, welches, soweit die Erfahrungen reichen, keine den Jodidchloriden analogen Verbindungen bildet.

Ich habe diese Frage auf Veranlassung von Hrn. Prof. Victor Meyer zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht und gefunden, dass es sich anders wie Chlor, aber auch anders wie Brom in der aliphatischen Reihe verhält. Es wirkt auf aromatische Jodverbindungen im Allgemeinen glatt substituierend, ohne wie in der Fettreihe, Brom zu verdrängen, aber auch ohne, wie Chlor in der aromatischen Reihe, Additionsproducte zu bilden.

Im Einzelnen fand ich das Folgende:

Bei allen Jodverbindungen, bei welchen eine, den Bromeintritt begünstigende Stelle offen ist, tritt die Bromirung leicht ein und