

zersetzer Hefen erklären könnte. Dies ist jedoch nicht der Fall. Bei Zusatz reichlicher Mengen sogenannter selbstverdauter Hefe zu Gährungen entstand nicht mehr, oft weniger Fuselöl.

Die Zeit, in welcher sich die Gährung vollzieht, ist wechselnd und hängt von der Anfangsintensität der Letzteren ab. Es herrscht hier noch manches Unklare, was durch länger fortgesetzte Versuche gehoben werden muss. In der Regel war die Hauptmenge des Fuselöls nach etwa 4 Wochen gebildet; bisweilen weit früher; ohne offensichtlichen Grund ist die Gährung, oder doch die Bildung der höheren Alkohole, bei einzelnen Fällen ganz ausgeblieben. Die grösste Ausbeute, welche bisher erzielt wurde, waren aus 100 g Kartoffeln 2.5 ccm, aus 100 g Melasse 3.8 ccm höhere, sich direct abscheidende Alkohole. Ein Theil blieb im Wasser gelöst, er ist nicht berücksichtigt. Ich hoffe, bald Weiteres über die Fortsetzung dieser Versuche berichten zu können.

551. M. Gomberg und L. H. Cone: Ueber Triphenylmethyl.

[X. Mittheilung.]

(Eingeg. am 12. August 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Bevor wir die eingehendere Untersuchung der zahlreichen Verbindungen in Angriff nehmen, die sich durch Vereinigung des Triphenylmethyls mit verschiedenen Klassen sauerstoffhaltiger Substanzen (Alkohole, Aldehyde u. s. w.)¹⁾ erhalten lassen, schien es uns angezeigt, zunächst die früheren Arbeiten über die Einwirkung des Sauerstoffes selbst auf Triphenylmethyl und weiterhin auch das Verhalten des hierbei entstehenden Peroxyds gegen einige Reagentien zu vervollständigen. Im Anschluss an die hierbei gewonnenen Ergebnisse veröffentlichen wir einige vorläufige Mittheilungen über die Einwirkung des Lichtes auf Triphenylmethyl, da dieser Factor bei allen Arbeiten mit dem in Rede stehenden Kohlenwasserstoff in Rechnung zu ziehen ist.

I. Oxydation des Triphenylmethyls.

Schon früher ist gezeigt worden, dass die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes auf Triphenylmethyl zur Bildung von Triphenylmethylperoxyd führt, wobei die Reaction sich wahrscheinlich nach folgendem Schema vollzieht:



¹⁾ Diese Berichte 34, 2726 [1901].

Für eine genauere Untersuchung dieses Vorganges standen zwei Methoden zur Verfügung: Es konnte entweder die Menge des von einem bekannten Gewicht Triphenylmethyl aufgenommenen Sauerstoffes ermittelt oder aber diejenige Quantität Peroxyd zur Wägung gebracht werden, die sich abscheidet, wenn bekannte Mengen Triphenylmethyl in Lösung der Einwirkung des Sauerstoffes ausgesetzt werden.

Wir haben nach beiden Verfahren gearbeitet.

1. Absorption von Sauerstoff. — Für die Ermittelung der vom Triphenylmethyl absorbierten Menge Sauerstoff haben wir uns eines ähnlichen Apparates bedient wie Engler und Wild¹⁾ bei ihren Versuchen über die Activirung des Sauerstoffes und die Superoxydbildung. Frisch dargestellte Proben von Triphenylmethyl wurden in dünnwandigen, mit Kohlendioxyd gefüllten Proberöhrchen abgewogen. Da das Kohlendioxyd in den benutzten organischen Solventien sehr leicht löslich ist, wurden die Röhren vor dem Zusammelzen evakuiert, dann mit Stickstoff und mit dem betreffenden Lösungsmittel gefüllt und schliesslich zugeschmolzen. Der Ersatz des Kohlendioxydes durch Stickstoff erwies sich als nöthig, weil anderenfalls auch die kleinste Menge gelösten Kohlendioxydes in Folge ihres Partialdruckes zu irrgigen Resultaten beim Messen des absorbierten Sauerstoffes geführt haben würde. Die Röhren wurden alsdann in 250 ccm fassende Absorptionsgefässe eingebracht, die ungefähr 50—60 ccm des betreffenden Lösungsmittels enthielten. Hierauf wurde das Absorptionsgefäß in einen Behälter mit Wasser eingetaucht, dessen Temperatur man möglichst nahe der Zimmertemperatur erhielt, und mit Hülfe eines dickwandigen Gummischlauches mit einer Gasbürette in Verbindung gebracht, die mit Wasserkühlung versehen war und als zu verdrängende Flüssigkeit Quecksilber enthielt, das mit 1—2 ccm des für den betreffenden Versuch verwendeten Lösungsmittels überschichtet war. Hierauf wurde der ganze Apparat mit Sauerstoff gefüllt und alsbald das mit Triphenylmethyl gefüllte Röhrchen durch Schütteln des Gefäßes zertrümmert. Die Absorption des Sauerstoffes begann augenblicklich und war gewöhnlich bereits nach 2 Minuten beendet.

Als Lösungsmittel dienten Benzol, Toluol und Nitrobenzol. Wegen seines niedrigen Dampfdruckes und seiner Beständigkeit gegen oxydiren Agentien gab das Toluol die besten Resultate. Die mit Nitrobenzol erhaltenen Zahlen fielen durchgängig zu hoch aus — vermutlich weil der Sauerstoff diese Verbindung chemisch irgendwie verändert. Blinde Versuche, bei welchen die gleiche Menge Nitrobenzol wie bei den unter Zusatz von Triphenylmethyl durchge-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1673 [1897].

führten in Anwendung kam, ergaben eine Absorption von 1—2 ccm Sauerstoff.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt. Die Werthe für den Dampfdruck des Benzols sind den Tabellen von Young¹⁾ entnommen; die Tension des Toluols haben wir in dem von uns für die Messungen benutzten Apparat selbst ermittelt.

Absorption des Sauerstoffes durch Triphenylmethyl.

(Der nach der Gleichung auf S. 3538 berechnete Werth ist == 6.59 pCt.)

Lösungs-mittel	Tri-phenyl-methyl g	Absor-birter Sauer-stoff ccm	Tempe-ratur	Baro-meter-stand mm	Dampf-tension des Lösungs-mittels mm	Absor-birter Sauer-stoff pCt.	In der ersten Min. absorbierte Menge Sauerstoff ccm
Benzol	0.753	43.2	19°	736	72	6.74	—
	0.851	46.4	19	736	72	6.40	—
	0.804	43.4	20	737	75	6.46	—
	0.758	41.8	20	737	75	6.57	—
	1.131	63.8	19	730	72	6.55	41
	1.040	58.2	20	730	75	6.45	—
	0.968	53.0	19	730	72	6.36	32
	0.978	53.0	19	735	72	6.34	33
	1.094	59.2	19	735	72	6.33	41
	1.198	63.6	18	739	69	6.30	46
	1.536	81.8	18	739	69	6.32	—
	1.077	54.8	19	741	14	6.52	—
Toluol	1.035	53.7	19	741	14	6.65	—
	1.817	93.0	21	741	14	6.50	64
	1.182	60.4	21	737	14	6.48	52
	1.254	64.8	21	737	14	6.55	53
	0.785	39.3	20	736	14	6.37	—
Nitro-benzol	1.071	59.2	20	743	—	7.39	—
	1.233	66.2	20	729	—	7.05	—
	1.120	60.4	20	729	—	6.98	—
	1.007	55.0	21	734	—	7.08	—
	1.715	91.2	21	734	—	6.84	—

Die Tabelle lässt erkennen, dass verschiedene Proben von Triphenylmethyl sich in Bezug auf ihre Sauerstoff absorbirende Kraft etwas verschieden verhalten; die mit den gleichen Präparaten gewonnenen Zahlen stimmen unter einander jedoch gut überein. Unter Berücksichtigung der Leichtigkeit, mit welcher sich bereits während der Darstellung des Kohlenwasserstoffes Peroxyd bilden kann, sowie

¹⁾ Journ. chem. Soc. 55, 501 [1889].

der Einwirkung des Sonnenlichtes auf das Triphenylmethyl scheinen die Resultate aber immerhin die Deutung zuzulassen, dass die Oxydation des Kohlenwasserstoffes durch molekularen Sauerstoff sich quantitativ im Sinne der weiter oben für die Bildung des Peroxydes aufgestellten Gleichung vollzieht — wenigstens soweit die Menge des absorbirten Sauerstoffs in Betracht kommt.

Wägen des Peroxyds. — Sammelt man das durch Oxydation von Triphenylmethyl entstandene Peroxyd und wähgt es, so findet man stets — worauf der Eine von uns auch schon hingewiesen hat —, dass die erhaltene Menge kleiner ist, als die Theorie erfordert. Die folgende Tabelle vereinigt die Resultate von Versuchen, die unter zwei verschiedenen Bedingungen durchgeführt wurden. Bei der ersten Versuchsreihe liessen wir die Lösungen freiwillig verdunsten, nachdem die Menge des absorbirten Sauerstoffs, wie aus der Tabelle auf S. 3540 ersichtlich, ermittelt war, und wuschen den Rückstand mit Aether, in welchem das Peroxyd unlöslich ist, während die ölichen Nebenproducte darin leicht löslich sind. Die Resultate der zweiten Versuchsreihe wurden dagegen so gewonnen, dass wir die Lösungen des Kohlenwasserstoffes lediglich der Luft aussetzten, und dann nach beendigter Oxydation wie weiter oben verfuhren.

Peroxyd, erhalten bei der Einwirkung von rei- nem Sauerstoff auf Triphenylmethyl			Peroxyd, erhalten bei der Einwirkung von Luft auf Triphenylmethyl		
Triphenyl- methyl in g	Peroxyd in g	Peroxyd in pCt.	Triphenyl- methyl in g	Peroxyd in g	Peroxyd in pCt.
1.817	1.230	63.5	0.975	0.865	83.7
1.254	0.835	63.0	0.818	0.750	86.4
0.785	0.520	65.8	0.828	0.760	86.6
1.218	0.893	68.8	0.956	0.829	81.3
1.031	0.728	66.5	1.086	0.930	80.3
0.936	0.693	69.5			
1.274	1.000	69.0			

1.817	1.230	63.5	0.975	0.865	83.7
1.254	0.835	63.0	0.818	0.750	86.4
0.785	0.520	65.8	0.828	0.760	86.6
1.218	0.893	68.8	0.956	0.829	81.3
1.031	0.728	66.5	1.086	0.930	80.3
0.936	0.693	69.5			
1.274	1.000	69.0			

Wie aus diesen Ziffern ersichtlich ist, erreicht das durch Wägung ermittelte Peroxyd nur etwa 80 pCt. der theoretischen Menge, während der thattsächliche Verbrauch an Sauerstoff dem einer quantitativen Bildung des Peroxyds entsprechenden Betrage sehr nahe kommt. Nach Engler¹⁾ stellen die Peroxyde die primären Producte der Autoxydation unter dem Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs dar; im weiteren Verlauf der Reaction können diese Producte dann durch

¹⁾ Diese Berichte 31, 3052 [1898].

innere Oxydation entweder sofort oder bei geringer Steigerung der Temperatur, wie es beispielsweise beim Pinen der Fall ist, weiter verändert werden. Das Gleiche trifft wahrscheinlich auch beim Triphenylmethyl zu. Hier wurden ungefähr 20 pCt. des sich bildenden Peroxyds bereits im Entstehungszustande zersetzt, wobei ölige, in Aether lösliche Stoffe entstehen. Wir haben diese ölichen Producte übrigens keiner eingehenden Prüfung unterzogen und uns auf die Feststellung beschränkt, dass sie etwa ebensoviel Sauerstoff wie das Peroxyd selbst enthalten.

Bildungswärme des Peroxyds. — Die Bildung des Peroxyds ist von Wärmeentwicklung begleitet. 2 g Triphenylmethyl wurden in 50 ccm sorgfältig getrockneten Benzols gelöst; dann wurde die Lösung in einen Thermostaten gebracht und ein Strom von Stickstoff, welcher bei der Versuchstemperatur mit Benzoldampf gesättigt war, durch die Triphenylmethyllösung hindurchgeschickt, bis die Temperatur der Letzteren praktisch constant blieb. Sobald dann aber der Stickstoff durch Sauerstoff ersetzt wurde, erhöhte sich die Temperatur sofort und stieg innerhalb weniger Minuten um 2 — 3°. Das Ende der Reaction konnte scharf an dem Anfhören der Temperatursteigerung erkannt werden. An dieser thermischen Aenderung sind mehrere Factoren betheiligt: Der Unterschied in der Dampfspannung des reinen Benzols und der Triphenylmethyllösung, die Ausscheidung des unlöslichen Peroxyds aus der Flüssigkeit u. s. w. Aus diesem Grunde lassen sich keine bestimmten Schlüsse bezüglich der bei der Bildung des Peroxyds selbst entwickelten Wärmemenge ziehen. Eine Bestimmung der Bildungswärme des Triphenylmethylyls und des Triphenylmethylperoxyds würde jedoch die erforderlichen Anhaltspunkte ergeben, und Hr. Dr. Jules Schmidlin hat es deshalb freundlichst übernommen, im Laboratorium von Berthelot die betreffenden Versuche auszuführen.

II. Reactionen des Triphenylmethylperoxyds.

Einwirkung der Schwefelsäure.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ ist gezeigt worden, dass Triphenylmethylperoxyd von Schwefelsäure bereits bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt wird, wobei Triphenylcarbinol in einer Ausbeute von etwa 80 pCt. entsteht. Es wurde damals angenommen, dass die Umsetzung, analog wie bei den anorganischen Peroxyden, nach folgender Gleichung verläuft:



¹⁾ Diese Berichte 33, 3157 [1900].

Inzwischen hat sich jedoch herausgestellt, dass Sauerstoff in messbarem Betrage hierbei nicht entwickelt wird; auch gelang es nicht, obwohl die Lösung Kaliumpermanganat reducirt, die Gegenwart von Caro'scher Säure nachzuweisen. Dies zwingt zu der Schlussfolgerung, dass der Sauerstoff in statu nascendi zur Oxydation eines Theiles des Carbinols zu anderen Producten verbraucht wird. Hierdurch erklärt sich auch, weshalb die Ausbeute an Carbinol nicht un wesentlich hinter der theoretischen zurückbleibt.

Das Peroxyd löst sich — ebenso wie das Carbinol — in Schwefelsäure mit tiefrother Farbe. Bei der Umschau nach den Ursachen dieser Thatsache, schien es uns erwünscht, das Triphenylmethy lsulfat selbst kennen zu lernen. Seine Darstellung gelang durch Umsetzen von Triphenylchlormethan mit Silbersulfat. Nachdem wir ohne Erfolg zahlreiche organische Lösungsmittel versucht hatten, erzielten wir schliesslich mit flüssigem Schwefeldioxyd als Solvens zufriedenstellende Resultate, und zwar wahrscheinlich in Folge der starken ionisirenden Wirkung dieses Anhydrids auf das Triphenylchlormethan¹⁾.

Das Triphenylmethy lsulfat ist tief dunkelroth gefärbt und bildet auch intensiv rothe Lösungen. Die Letzteren sind an trockner Luft völlig stabil, entfärben sich aber langsam beim Zutritt von Feuchtigkeit unter Hydrolyse zu Triphenylcarbinol und Schwefelsäure.

0.2292 g Sbst.: 0.1001 g BaSO₄.

[(C₆H₅)₃C]₂SO₄. Ber. SO₄ 16.51. Gef. SO₄ 17.97.

Der zu hoch gefundene Gehalt an Schwefelsäure erklärt sich durch das Anhaften sehr geringer Mengen Schwefeldioxyd, die nicht völlig entfernt werden konnten. Der salzartige Charakter der Verbindung documentirt sich unter anderem durch das grosse Leitvermögen der Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd: $\mu_{10} = 49$.

Verhalten des Peroxyds gegen die Halogene.

Wird in Chloroform suspendirtes Triphenylmethylperoxyd mit überschüssigem Brom behandelt, so tritt plötzlich eine heftige, unter Wärmeentwicklung verlaufende Reaction ein, und bald scheidet sich ein dunkelrother, krystallinischer Körper ab. Die als Triphenylbrommethan-pentabromid²⁾ erkannte Substanz ist sehr unbeständig; da sie das »Perbromid«-Brom leicht abgibt, konnte sie durch

¹⁾ Walden, diese Berichte 35, 2018 [1902]; Gomberg, ibid. 35, 2405 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 1831 [1902].

Titriren mit Natriumthiosulfat bei Gegenwart von Kaliumjodid analysirt werden.

$C_{19}H_{15}Br_5$. Ber. Br₅ 55.32. Gef. Br₅ 56.62.

Fügt man zu in Tetrachlorkohlenstoff suspendirtem Peroxyd die berechnete Menge (1 Mol.-Gew.) Brom und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade, so geht das Peroxyd unter Bildung von Triphenylmethylbromid bald in Lösung. Aus 1.8 g so behandeltem Peroxyd wurden 0.7 g Bromderivat erhalten.

Durch Zufügen von Brom und Jod zu in Chloroform suspendirtem Peroxyd bilden sich Producte von wechselnder Zusammensetzung; ist ein starker Ueberschuss von Jod vorhanden, so entsteht Triphenylbrommethan-pentajodid.

Chlor wirkt auf das Peroxyd nur bei Gegenwart eines Halogenüberträgers ein. 18 g Peroxyd und 1 g Jod wurden unter Einleiten eines Chlorstromes 3 Stunden in siedendem Chlorkohlenstoff erwärmt. Beim Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb eine ölige Masse, aus welcher sich bald Krystalle von Triphenylmethylchlorid abschieden. Schliesslich wurden 7 g dieser Verbindung gesammelt, die einer Ausbeute von 40 pCt. entsprachen. In den ölig gebliebenen Anteilen war etwas Benzophenonchlorid vorhanden, und in den Producten der Hydrolyse des Oeles fanden sich kleine Mengen eines bei 66—67° schmelzenden Körpers, in welchem wahrscheinlich das von Norris¹⁾ beschriebene 2.4'-Dichlor-benzophenon vorlag.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid reagirt das Triphenylmethylperoxyd erst, wenn die Temperatur 100° überschritten hat. Unter Entwicklung grosser Mengen Chlörwasserstoff, aber ohne dass Sauerstoff frei wird, geht das Peroxyd alsdann in ein Oel über. 15 g Peroxyd wurden mit 18 g Pentachlorid 2 Stunden auf 125—135° erhitzt. Bei der Destillation gingen zunächst 8.5 g Phosphoroxychlorid über, und dann folgte unter 30 mm Druck bei 180—230° ein helles Oel. Der Haupttheil (9 g) dieses Oeles destillirte zwischen 190—200° und erwies sich als Benzophenonchlorid. Als die Destillation bis zu 260° fortgesetzt wurde, liessen sich auch kleine Mengen Diphenyl-phenyl-methan vom Schmp. 144° gewinnen.

Der Nachweis, dass Benzophenonchlorid eines der primären Einwirkungsproducte des Phosphorpentachlorids auf Triphenylmethylperoxyd ist, liess sich durch Behandeln der ursprünglichen Mischung mit Wasserdampf zeigen. Hierbei gingen beträchtliche Quantitäten Benzophenon über, während sich in dem im Kolben hinterbleibenden,

¹⁾ Amer. chem. Journ. 30, 387 [1904].

ölichen Rückstand etwas Triphenylcarbinol vorfand. Aus dem Vorhandensein des Carbinols und kleiner Mengen von Diphenyl-phenyl-methan glaubten wir schliessen zu dürfen, dass das primäre Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Triphenylmethylperoxyd Triphenylmethylchlorid sei, welches sich dann unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen zersetzt, und zwar unter Bildung der oben erwähnten Producte. Es zeigte sich aber — entsprechend einer bereits von Boeseken¹⁾ gemachten Beobachtung —, dass Triphenylmethylchlorid unter vermindertem Druck unzersetzt destillirt werden kann. Der genannte Chemiker giebt den $K_{p_{20}}$ zu 310° an; wir fanden den erheblich niedrigeren Werth $K_{p_{20}}$ zu $230 - 235^{\circ}$. Das Chlorid kann demnach, ohne Veränderung zu erleiden, mehrere Stunden mit Phosphorpentachlorid erhitzt und dann destillirt werden; erhitzt man es aber mit Phosphoroxychlorid, so ergiebt die Destillation ein Gemisch von Producten, in welchem viel Diphenyl-phenyl-methan und kleine Mengen unveränderten Chlorids vorhanden sind. Augenscheinlich bilden sich daher bei der Umsetzung des Peroxyds mit Phosphorpentachlorid, neben Benzophenonchlorid, auch gewisse Quantitäten Triphenylmethylchlorid; das Letztere wird aber alsbald in Folge der Anwesenheit von Phosphoroxychlorid weiter zersetzt.

III. Einwirkung des Lichtes auf Triphenylmethyl.

In einer früheren Mittheilung ist bereits darauf hingewiesen worden, dass, wenn man 3-proc. Lösungen der verschiedenen Analogen des Triphenylmethyls, vor dem Zutritt der Luft geschützt, einige Zeit aufbewahrt, diese Lösungen sich allmählich entfärbten und gleichzeitig die gelösten Stoffe ihren ungesättigten Charakter einbüssen. Damals wurde angenommen, dass diese Thatsache auf eine Polymerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zurückzuführen sein dürfte. Diese konnte durch irgend eine unbekannte Ursache eingeleitet worden sein, welche in ihrem Effect der Wirkung kleiner Mengen Salzsäure gleichkam, in deren Gegenwart sich das Triphenylmethyl zu Hexaphenyläthan condensirt.

Es ist uns nunmehr gelungen, die Ursache dieser merkwürdigen Veränderung aufzuklären und festzustellen, dass es sich hier um eine Wirkung des Lichtes handelt. Die Analogen des Triphenylmethyls sind gegen das Licht anscheinend noch empfindlicher als der genannte Kohlenwasserstoff selbst. Während Triphenylmethylösungen in diffusem Licht länger als ein Jahr aufbewahrt werden konnten, ohne nur mehr

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**, 311 (1903).

als spurenweise Zersetzung zu erleiden, verloren Lösungen fast aller Analogen unter den gleichen Bedingungen ihre Farbe bereits innerhalb von etwa 2 Monaten; nur die Lösungen des Naphtyldiphenylmethyls hatten nach 5 Monate langer Einwirkung des Tageslichtes ihre ursprüngliche Färbung grossenteils noch bewahrt. Alle älteren Versuche mit Triphenylmethyl wurden in einem schlecht beleuchteten Raum vorgenommen, sodass die Wirkung des Lichtes solange übersehen werden konnte, bis im Frühjahr dieses Jahres, als die Darstellung des Triphenylmethyls in einem helleren Zimmer ausgeführt werden sollte, allerhand unerwartete Störungen eintraten. Wie sich alsbald herausstellte, waren Letztere auf das Auftreten von Substanzen zurückzuführen, welche sich im Laufe der Darstellung unter dem Einfluss des Lichtes aus dem Triphenylmethyl bildeten.

Wir fanden, dass eine Lösung des Triphenylmethyls in Benzol sich rasch entfärbt, sobald sie dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird; die hierzu erforderliche Zeit ist abhängig von der Concentration der Lösung und der Dicke der dem Licht ausgesetzten Flüssigkeits-schicht. 3—4 Stunden hellen Sonnenscheines pflegen genügend zu sein, um eine 15-procentige Lösung von Triphenylmethyl in Benzol, die sich in einem zugeschmolzenen Probirrohr von 3 cm Durchmesser befindet, völlig zu entfärben. In Kohlenstofftetrachlorid verläuft die Reaction noch schneller: Hier genügt schon eine Stunde für die Entfärbung; in Schwefelkohlenstoff vollzieht sich die Umwandlung dagegen nur sehr langsam, wahrscheinlich weil hier die Actinium-Strahlen durch die intensiv rothe Nuance, welche die Lösung bald annimmt, ferngehalten werden. Das Gewicht der gesammten Zersetzungspredkte einer belichteten Benzollösung des Triphenylmethyls beträgt nach dem Verdampfen des Solvens etwa 105 pCt. des ursprünglich angewendeten Triphenylmethyls. Ungefähr 65 pCt. der so gewonnenen Masse bestehen aus Triphenylmethan, während den Rest in Aether unlösliche Producte (ca. 25 pCt.) und ein stark aromatisch riechendes Oel bilden. Das in Aether unlösliche Gemisch besteht zum mindesten aus zwei verschiedenen Stoffen; der Eine derselben ist ungesättigter Natur und schmilzt bei etwa 237°, der andere ist gesättigt und zeigt den Schmp. 194°. Diese beiden Körper sind nur sehr schwer von einander zu trennen und lassen sich auch nicht leicht von Spuren des Peroxyds befreien.

Die Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine Lösung des Triphenylmethyls in Tetrachlorkohlenstoff ist wesentlich anderer Art als auf eine Benzollösung. In diesem Fall konnte kein Triphenylmethan aufgefunden werden; dagegen waren etwa 50 pCt. eines Oeles entstanden, neben einem Gemisch krystallinischer Substanzen, welche

bisher noch nicht näher untersucht wurden. Weder in dem einen noch in dem anderen Falle hatte sich Hexaphenyläthan gebildet. Dieser Unterschied im Verhalten bei Abwesenheit eines Wasserstoff enthaltenden Lösungsmittels, sowie die Gewichtszunahme des Gesammtproductes während der Reaction in Benzol, weisen darauf hin, dass das Benzol an der Umsetzung theilnimmt. Dass Alkohole und Ketone unter dem Einfluss des Sonnenlichtes auf in ihnen gelöste Stoffe reducirend wirken können, ist aus den Arbeiten von Ciamician und Silber¹⁾ allgemein bekannt; andererseits hat Linnebarger²⁾ gezeigt, dass der Uebergang des Anthracens in Paraanthracen am leichtesten bei Verwendung von Benzolkohlenwasserstoffen als Lösungsmittel erfolgt. Wir werden uns bemühen festzustellen, ob bei der Einwirkung des Lichtes auf Triphenylmethyl und seine Analogen das als Lösungsmittel dienende Benzol tatsächlich als reducirendes Agens wirkt.

Das Verhalten des Triphenylmethyls gegen das Licht ist in gewisser Hinsicht analog demjenigen [des [vor] kurzem von Thiele³⁾ beschriebenen Tetraphenyl-*p*-xylylens] und theilweise auch demjenigen der von Stobbe⁴⁾ dargestellten Anhydride [disubstituirter Butadien-dicarbonsäuren. Im Zusammenhang hiermit sei schliesslich noch erwähnt, dass während Kahlbaum's Triphenylmethan bei direkter Belichtung seiner Benzollösung kleine] Mengen eines unlöslichen Körpers vom Schmp. 256° lieferte, aus einer besonders sorgfältig gereinigten Probe des gleichen Kohlenwasserstoffes selbst nach] zweimonatlicher direkter Einwirkung des Sonnenlichtes auch nicht einmal Spuren des erwähnten Umwandlungsproductes gewonnen werden konnten.

Zum Schlusse sprechen wir der Carnegie Institution unseren besten Dank aus für die zur Ausführung dieser Arbeit bewilligten Mittel.

Ann Arbor, Michigan, Juli 1904.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1582, 2040 [1901].

²⁾ Amer. chem. Journ. 14, 601.

³⁾ Diese Berichte 37, 1465 [1904]. ⁴⁾ Diese Berichte 37, 2237 [1904].