

Dieses Product ist ein Gemisch von salzsaurem Glycyl-methylindol und einem gelben, complicirten Körper, der, aus heissem Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt, bei 190° (uncorr.) schmilzt, und dessen Zusammensetzung wir nicht festgestellt haben. Man laugt das Gemisch mit warmem Wasser aus und übersättigt das Filtrat nach dem Abkühlen mit Ammoniak; dabei fällt das Glycyl-methylindol in weissen Flocken aus, die aus mikroskopisch kleinen Nadelchen bestehen. Will man auf das gelbe Nebenproduct verzichten, so laugt man den beim Verdampfen des Eisessigs bleibenden Rückstand direct mit heissem Wasser aus, klärt mit Thierkohle und fällt das Filtrat mit Ammoniak. Das Glycyl-methylindol ist anfangs ganz farblos, färbt sich aber in Berührung mit der Luft, solange es feucht ist, rasch röthlich. Es wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus warmem Wasser umkrystallisirt. Im reinen Zustande ist es ganz farblos. Die Ausbeute beträgt 30—40 pCt. der Theorie.

0.1200 g Sbst. (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet): 0.3089 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1118 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 758 mm).

C₁₁H₁₂N₂O. Ber. C 70.21, H 6.83, N 14.90.

Gef. » 70.20, » 6.86, » 15.13.

Das analysirte Präparat schmolz beim raschen Erhitzen unter Zersetzung gegen 176° (corr.). In verdünnten, wässrigen Säuren, einschliesslich der Essigsäure, ist die Base leicht löslich. Im feuchten Zustande, besonders in Gegenwart von Ammoniak färbt sie sich an der Luft rasch roth und nimmt den Geruch von α -Methylindol an. Sie löst sich ziemlich leicht in warmem Wasser, ist aber schwer löslich in heissem Benzol und Toluol. Aus ersterem krystallisirt sie in farblosen, farrenkrautartig verzweigten Formen. Sie ist sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel. Erwärmt man z. B. ihre wässrige Lösung mit Fehling'scher Flüssigkeit, so entsteht ein tief-dunkelblauer Niederschlag, aus dem man durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Natronlange leicht Kupferoxydul isoliren kann.

188. A. Werner: Ueber den wechselnden Affinitätswerth einfacher Bindungen.

(Eingeg. am 19. März 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Grossmann.)

In Aethylenverbindungen kann man einen in weiten Grenzen wechselnden Sättigungszustand der an der Aethylenbindung theilnehmenden Kohlenstoffatome feststellen, und zwar wird dieser Zustand in folgender Reihe von Verbindungen immer ungesättigter: Diphenyläthylen, gewöhnliche Aethylenverbindungen, Fulvenkörper. Dies kommt z. B. darin zum Ausdruck, dass das Diphenyläthylen kein Brom addirt, die gewöhnlichen Aethylenverbindungen dagegen Brom sehr energisch auf-

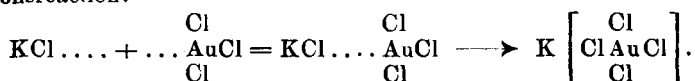
nehmen und die Fulvenkörper sogar Sauerstoff aus der Luft absorbieren. Aus Erscheinungen dieser Art muss geschlossen werden, dass in den verschiedenen Aethylenverbindungen den Doppelstrichen der Aethylenbindung (Lückenbindung) eine verschiedene Bedeutung in Bezug auf den Affinitätsausgleich zukommt. Unter der Voraussetzung dass die Valenz keine unveränderliche Einzelkraft sei, gelangt man dadurch zur Annahme, dass der Affinitätswerth der Lückenbindung von einer Verbindung zur anderen wechselt.

Was für die Doppelbindung gilt, könnte nun auch für die einfache Bindung der Atome in Betracht kommen. Es wäre nämlich denkbar, dass dem einfachen Valenzstrich in verschiedenen Verbindungen ein verschiedener Affinitätswerth entspräche. Wenn z. B. ein an der einfachen Bindung Me.X betheiltes Atom, Me, durch die Verkettung mit anderen Atomen in seiner Affinität wesentlich geschwächt würde, so könnte für die Bindung mit X nur noch ein geringerer Affinitätsbetrag zur Verfügung stehen, und die Folge davon müsste sein, dass am X gewisse Affinitätsbeträge unabgesättigt blieben. Würden aber diese unabgesättigten Affinitätsbeträge einen bestimmten Werth erreichen, so könnten sie Anlass zu neuen Atombindungen geben, indem sie sich als Nebenvalezen am Aufbau von Molekülverbindungen bethätigten; man sollte deshalb in solchen Fällen die Entstehung von Additionsverbindungen $\text{Me.X} \dots \text{A}$ erwarten dürfen.

Ich habe versucht, diese Vorstellung experimentell zu begründen, und glaube, dass dies mit Hülfe der im Folgenden mitgetheilten That-sachen möglich ist. Stellen wir uns die Frage, in welchen Fällen sich Affinitätszustände der soeben charakterisirten Art erwarten lassen, so werden in erster Linie Verbindungen MeX_n in Betracht zu ziehen sein, in denen n den Grenzwert der Valenz erreicht hat. In solchen Verbindungen wird möglicherweise das nte X resp. eines der X schwächer gebunden sein und sich deshalb durch die Fähigkeit zur Bildung von Additionsverbindungen auszeichnen können. Ich habe zunächst Verbindungen, in denen X ein Metalloïd, im besonderen Halogen, ist, berücksichtigt. Zu den Grenzverbindungen dieser Gruppe gehören z. B.

SiCl_4 , SeCl_4 , PCl_5 , PBr_5 u. s. w.

Auf Grund unserer Betrachtungen konnte je einem Halogenatom dieser Verbindungen die Fähigkeit zukommen, noch eine Nebenvalezen zu bethätigen. Diese Fähigkeit lässt sich nun am einfachsten durch die Bildung von Verbindungen höherer Ordnung, also von Halogenosalzen, nachweisen, wie z. B. beim Chlorkalium durch folgende Additionsreaction:



Unter Berücksichtigung unserer Annahme sollten sich also die oben erwähnten Halogenverbindungen in Bezug auf Salzbildung wie Chlorkalium verhalten. Diese Folgerung findet eine überraschende Bestätigung in den Thatsachen, denn die betreffenden Halogenverbindungen vereinigen sich mit einer ganzen Reihe der als Halogensäureanhydride wirkenden Halogenverbindungen zu salzartigen Additionsproducten: wie folgende Uebersicht lehrt:

1. SCl_4 : $\text{Cl}_3\text{SCl}.\text{AuCl}_3$ ¹⁾, $\text{Cl}_3\text{SCl}.\text{FeCl}_3$ ²⁾, $\text{Cl}_3\text{SCl}.\text{SbCl}_5$ ³⁾,
 $\text{Cl}_3\text{SCl}.\text{AlCl}_3$ ⁴⁾, $(\text{Cl}_3\text{SCl})_2\text{SnCl}_4$ ⁵⁾, $(\text{Cl}_3\text{SCl})_2\text{TiCl}_4$ ⁶⁾.
2. SeCl_4 : $\text{Cl}_3\text{SeCl}.\text{AuCl}_3$ ⁷⁾, $\text{Cl}_3\text{SeCl}.\text{SbCl}_5$ ⁸⁾.
3. PCl_5 : $\text{Cl}_4\text{PCl}.\text{AuCl}_3$ ⁹⁾, $\text{Cl}_4\text{PCl}.\text{AlCl}_3$ ¹⁰⁾, $\text{Cl}_4\text{PCl}.\text{MoCl}_4$ ¹¹⁾,
 $\text{Cl}_4\text{PCl}.\text{UCl}_5$ ¹²⁾, $\text{Cl}_4\text{PCl}.\text{SnCl}_4$ ¹³⁾, $\text{Cl}_4\text{PCl}.\text{TiCl}_4$ ¹⁴⁾,
 $\text{Cl}_4\text{PCl}.\text{SbCl}_5$ ¹⁵⁾, $\text{Cl}_4\text{PCl}.\text{JCl}$ ¹⁶⁾, $\text{Cl}_4\text{PCl}.\text{CrCl}_3$ ¹⁷⁾,
 $\text{Cl}_4\text{PCl}.\text{FeCl}_3$ ¹⁸⁾, $(\text{Cl}_4\text{PCl})_2\text{PtCl}_4$ ¹⁹⁾, $(\text{Cl}_4\text{PCl})_2\text{MoCl}_4$ ²⁰⁾,
 $(\text{Cl}_4\text{PCl})_2(\text{HgCl}_2)_3$ ²¹⁾
4. PBr_5 : $\text{Br}_4\text{PBr}.\text{AuBr}_3$ ²²⁾, $\text{Br}_4\text{PBr}.\text{BBr}_3$ ²³⁾, $\text{Br}_4\text{PBr}.\text{Br}_2$ ²⁴⁾.

Es könnte nun zunächst auffallen, dass diese salzartigen Verbindungen gleichsam anorganische Glieder der Sulfonium-, Selenonium-

¹⁾ Lindet, Compt. rend. 101, 1492 [1885].

²⁾ O. Ruff und Einbeck, diese Berichte 36, 418 [1903].

³⁾ O. Ruff und G. Fischer, diese Berichte 36, 418 [1903].

⁴⁾ O. Ruff und Plato, diese Berichte 34, 1749 [1901].

⁵⁾ H. Rose, Jahresber. 1852, 393; Pogg. Ann. 42, 517.

⁶⁾ H. Rose, Pogg. Ann. 15, 145; 16, 57; 42, 517.

⁷⁾ Lindet, Compt. rend. 101, 1492 [1885].

⁸⁾ R. Weber, Pogg. Ann. 125, 78.

⁹⁾ Lindet, Compt. rend. 101, 164 [1885].

¹⁰⁾ Weber, Journ. für prakt. Chem. [1] 76, 408; Baudrimont, Journ. für prakt. Chem. [1] 88, 80.

¹¹⁾ A. W. Cronander, Bull. soc. chim. [2] 19, 500 [1873].

¹²⁾ A. W. Cronander, Bull. soc. chim. [2] 19, 500 [1873].

¹³⁾ Casselmann, Jahresber. 1852, 394.

¹⁴⁾ Weber, Jahresber. 1867, 206; Pogg. Ann. 132, 452.

¹⁵⁾ Weber, Pogg. Ann. 125, 178; A. W. Cronander, Bull. soc. chim.

[2] 19, 499.

¹⁶⁾ E. Baudrimont, Compt. rend. 55, 361 [1862].

¹⁷⁾ A. W. Cronander, Bull. soc. chim. [2] 19, 501 [1873].

¹⁸⁾ A. W. Cronander, Bull. soc. chim. [2] 19, 501 [1873].

¹⁹⁾ E. Baudrimont, Compt. rend. 55, 361 [1862].

²⁰⁾ A. W. Cronander, Bull. soll. chim. [2] 19, 500 [1873].

²¹⁾ E. Baudrimont, Compt. rend. 55, 361 [1862].

²²⁾ Lindet, Compt. rend. 101, 164 [1885].

²³⁾ Carible, Compt. rend. 116, 1521—1524.

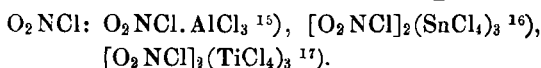
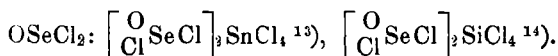
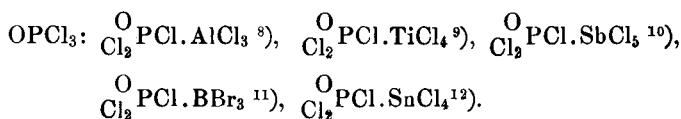
²⁴⁾ Kastle und Beatty, Amer. chem. Journ. 21, 392.

und Phosphonium-Salze repräsentieren. Dass aber die Bildungsursache nicht etwa in einem schon à priori vorhandenen Wesensunterschied der einen Valenz zu suchen ist, ergibt sich daraus, dass auch anorganische Verbindungen, die ganz anderen Verbindungstypen entsprechen, in denen aber ein Halogenatom schwächer gebunden ist, ein analoges Verhalten zeigen. Treffende Beispiele hierfür bieten das Nitrosylchlorid und das Nitrosylbromid, die folgende Verbindungen liefern:

1. ON.Cl: ONCl.FeCl₃ ¹⁾, ONCl.AlCl₃ ²⁾, (ONCl)₂PtCl₄ ³⁾, (ONCl)₂SnCl₄ ⁴⁾, (ONCl)₂TiCl₄ ⁵⁾, ONCl.SO₃ ⁶⁾.
2. ON.Br: (ONBr)₂PtBr₄ ⁷⁾.

In diesen Fällen ist jedenfalls die spezielle Natur des Stickstoffs für die labile Bindung des Halogens von ausschlaggebender Bedeutung.

Es sei noch hinzugefügt, dass auch andere Oxychloride zur Bildung salzartiger Verbindungen befähigt sind, wie aus folgenden Beispielen zu entnehmen ist:



¹⁾ R. Weber, Journ. für prakt. Chem. [1] 89, 152 [1863].

²⁾ R. Weber, Journ. für prakt. Chem. [1] 89, 152 [1863].

³⁾ R. Weber, Pogg. Ann. 131, 441.

⁴⁾ R. Weber, Journ. für prakt. Chem. [1] 89, 151 [1863].

⁵⁾ R. Weber, Journ. für prakt. Chem. [1] 89, 152 [1863].

⁶⁾ R. Weber, Journ. für prakt. Chem. [1] 93, 249.

⁷⁾ Topsoë, Jahresber. 1868, 273.

⁸⁾ W. Casselmann, Ann. d. Chem. 98, 220 [1856].

⁹⁾ R. Weber, Pogg. Ann. 132, 452.

¹⁰⁾ R. Weber, Pogg. Ann. 125, 78.

¹¹⁾ G. Oddo und M. Tealdi, Gazz. chim. 33, II, 427 [1903].

¹²⁾ W. Casselmann, Ann. d. Chem. 98, 219 [1856].

¹³⁾ R. Weber, Jahresber. 1865, 143.

¹⁴⁾ R. Weber, Jahresber. 1865, 143.

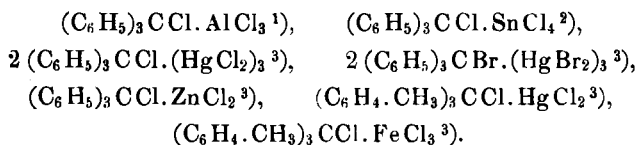
¹⁵⁾ R. Weber, Pogg. Ann. 118, 479.

¹⁶⁾ W. Hampe, Ann. d. Chem. 126, 47 [1863].

¹⁷⁾ W. Hampe, Ann. d. Chem. 126, 48 [1863].

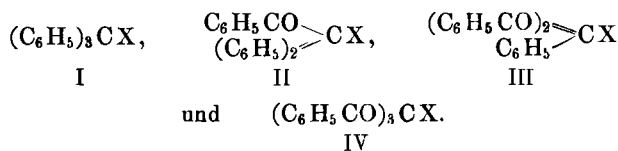
Die angeführten Thatsachen können auf dem Gebiete der anorganischen Verbindungen als Stütze für die in der Einleitung entwickelte Auffassung über die wechselnden Affinitätsverhältnisse einfacher Bindungen betrachtet werden.

Fragen wir uns nun, ob sich auf organischem Gebiete ähnliche Verhältnisse wie die soeben besprochenen nachweisen lassen? Ein in den letzten Jahren sehr oft discutirter Fall, in dem an Kohlenstoff gebundenes Halogen die Fähigkeit besitzt, sich mit anorganischen Halogeniden zu Halogenosalzen zu vereinigen, liegt in den Triphenylmethanhalogeniden vor, die bekanntlich eine ganze Reihe von Chlorosalzen geben, wie z. B.



Dies führt uns zur Annahme, dass die Affinität des Carbinolkohlenstoffs durch die drei Phenylgruppen so sehr beansprucht wird, dass für die vierte Valenz (Carbinolvalenz) nur noch ein geringerer Affinitätsbetrag zur Verfügung steht. Diese Auffassung findet eine erste Stütze in der Existenzfähigkeit des Triphenylmethyls und eine weitere im Verhalten des Triphenylcarbinols, dessen Hydroxylgruppe bekanntlich so beweglich ist, dass sie direct durch Alkoxygruppen substituirt werden kann. Ferner spricht die grosse Reactionsfähigkeit der Triphenylmethanhalogenide gegenüber Wasser und Alkoholen dafür.

Man könnte aber nun annehmen, dass der negative Charakter der Phenyle die Reactionsfähigkeit der an die Carbinolvalenz gebundenen Radicale bedinge. Um diesen Einwand zu eliminiren, habe ich ein vergleichendes Studium folgender Verbindungen unternommen:



Da nämlich die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$. mindestens ebenso negativ ist wie Phenyl, so musste, sofern der negative Charakter der mit dem Carbinolkohlenstoff verbundenen Gruppen als ausschlaggebend anzu-

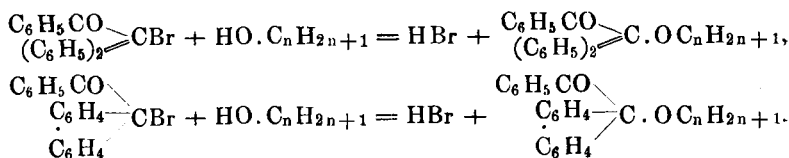
¹⁾ J. F. Norris und W. Sanders, Amer. chem. Journ. 25, 54 [1901].

²⁾ F. Kehrman, diese Berichte 34, 3818 [1901].

³⁾ M. Gomberg, Journ. Americ. chem. Soc. 23, 496 [1901].

sehen war, das X in $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_3\text{CX}$ mindestens ebenso reactionsfähig sein, wie in den Triphenylcarbinolderivaten. Die Untersuchung, deren Resultate im Folgenden dargelegt werden, hat aber gezeigt, dass dies nicht zutrifft.

Verbindungen der Formel II, wovon bis jetzt $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ \diagup \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \end{array} \text{CBr}$ und $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{CBr}$ untersucht wurden, sind gegenüber Alkoholen etwa ebenso reactionsfähig wie die Verbindungen des Triphenylmethans und setzen sich in folgender Weise um:

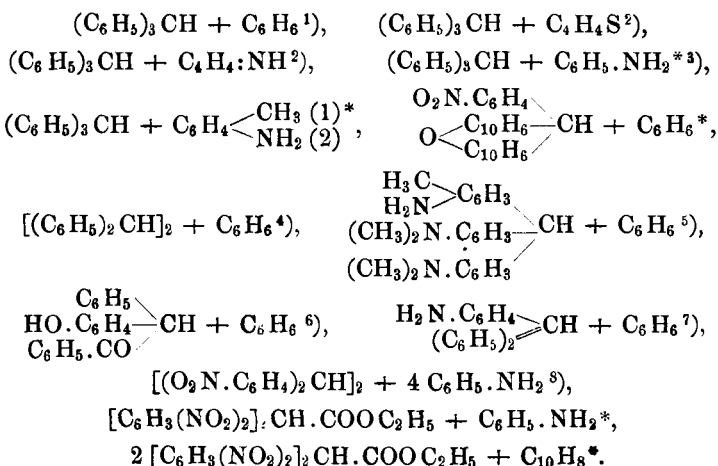


Ueber das Verhalten der Verbindungen von Formel III können wir noch nichts Bestimmtes mittheilen, weil wir bei der Darstellung des Dibenzoylphenylmethans längere Zeit mit Schwierigkeiten zu kämpfen hatten, die erst in den letzten Wochen gehoben wurden.

Dagegen zeigen die Verbindungen von Formel IV, wovon bis jetzt das Tribenzoylbrommethan, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_3\text{CBr}$, genauer untersucht wurde, ein ganz indifferentes Verhalten. Man kann sie während mehrerer Stunden mit Alkoholen zum Sieden erhitzen, ohne dass sie eine Veränderung erleiden.

Unsere Versuche lehren somit, dass nicht die Negativität der mit dem Carbinolkohlenstoffatom verbundenen Gruppen die Reactionsfähigkeit der an die vierte Valenz geketteten Radicale bedingt, und in Folge dessen muss diese Reactionsfähigkeit auf eine schwächere Bindung der betreffenden Gruppen zurückgeführt werden. Hat aber, allgemein gesprochen, der Triphenylmethylrest $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ nur noch eine geschwächte Valenz zur Verfügung, so wird sich dies auch zeigen können, wenn die betreffende Valenz positive Radicale, also z. B. ein Wasserstoffatom kettet. Es wird dann auch der Methanwasserstoff des Triphenylmethans durch eine geschwächte Valenz an den Methankohlenstoff gebunden sein und sich in Folge dessen unter Umständen an der Bildung von Molekülverbindungen betheiligen können. Triphenylmethan und analoge Verbindungen sollten sich hiernach durch die Fähigkeit zur Bildung von Additionsverbindungen auszeichnen. Dies ist in der That der Fall, wie die zahlreichen, für Triphenylmethan und seine Analoga charakteristischen Additionsverbindungen

beweisen. Von diesen Additionsverbindungen mögen folgende Erwähnung finden:



Von diesen Verbindungen sind die mit einem Stern bezeichneten neu und werden im Folgenden beschrieben.

Unsere Folgerung findet somit auch in Bezug auf den ungesättigten Zustand des Wasserstoffs von Triphenylmethankörpern eine bemerkenswerthe Bestätigung. Dass auch in anderen Fällen an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff die im Obigen charakterisirte, ungesättigte Function zeigt, so z. B. im Chloroform und in Polynitrobenzolen, und dass auch an Stickstoff geketteter Wasserstoff sich ähnlich verhalten kann, z. B. in Nitrohydrazobenzolen, soll später an der Hand eines schon ziemlich reichlichen experimentellen Materials dargelegt werden.

Das Resultat unserer Betrachtungen können wir dahin zusammenfassen, dass die durch einfache Valenzstriche ausgedrückten Atombindungen je nach den Verbindungen verschiedene Affinitätswerthe haben können. Durch diese Vorstellung wird es möglich, zwischen

¹⁾ Hintze, Ann. d. Chem. 235, 209.

²⁾ H. Hartley und N. G. Thomas, Chemikerzeitung 30, 222 [1906].

³⁾ Auf die Existenz dieses Additionsproductes hat mich zuerst Prof. E. Noetting aufmerksam gemacht.

⁴⁾ H. Biltz, Ann. d. Chem. 296, 224 [1897].

⁵⁾ A. Guyot und M. Grauderge, Bull. soc. chim. [3] 33, 198–205 [1905].

⁶⁾ Beilstein, Bd. II, 258.

⁷⁾ A. Baeyer und V. Villiger, diese Berichte 37, 599 [1904].

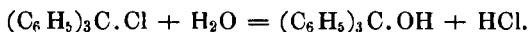
⁸⁾ H. Biltz, Ann. d. Chem. 296, 224 [1897].

einer grossen Zahl bis jetzt nicht berücksichtigter anorganischer und organischer Molekül-Bindungen eine theoretische Beziehung herzustellen und sie den bekannten anorganischen Coordinationsverbindungen in zweckentsprechender Weise anzugliedern.

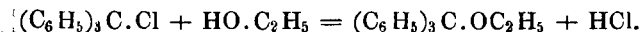
Experimenteller Theil.

1. Ueber die Beweglichkeit des Halogens in Triphenylmethanhalogeniden und analogen Verbindungen.

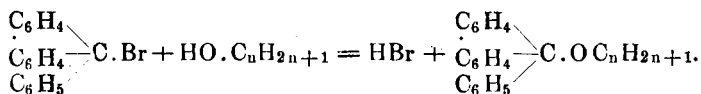
Schon W. Hemilian¹⁾ hat vor 32 Jahren beobachtet, dass Triphenylchlormethan langsam durch kaltes Wasser und sofort durch kochendes Wasser in Triphenylcarbinol und Salzsäure gespalten wird:



Ferner zeigte er, dass das Triphenylchlormethan mit Alkohol sehr leicht in Reaction tritt, unter Bildung des bei 78° schmelzenden Triphenylcarbinoläthyläthers:



Dass sich das Phenylbromfluoren in seinem Verhalten gegen Alkohole dem Triphenylchlormethan an die Seite stellt, beobachtete A. Kliegl²⁾, der beim Auflösen von Phenylbromfluoren in heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol die entsprechenden Aether erhielt:



2. Ueber die Beweglichkeit des Halogens in Diphenylmethanhalogeniden und ähnlichen Verbindungen.

a) Versuche mit Diphenyl-benzoyl-methylbromid,



(Gemeinschaftlich mit Ph. Gerhardt.)

Zur Gewinnung des Diphenylbenzoylbrommethans wurde zunächst nach der Methode von S. F. Acree³⁾ Benzil durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid in Diphenylbenzoylcarbinol übergeführt. Bei der Isolirung des Letzteren haben wir insofern eine Abänderung getroffen, als es sich als vortheilhaft herausstellte, die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Masse mit einem Gemisch von Aether und Ligroin zu überschichten und durch Einstellen in ein Kältegemisch zum Erstarren zu bringen. Die abgeschiedene Krystall-

¹⁾ Diese Berichte 7, 1208 [1874].

²⁾ Diese Berichte 38, 284 [1905].

³⁾ Diese Berichte 37, 2758 [1904].

masse wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das Phenyl-benzoïn krystallisirt in drusenförmigen Krystallaggregaten, die den Schmp. 87–88° zeigten.

Wie H. Biltz¹⁾ schon angegeben hat, kann man das Phenylbenzoïn mit Zinnchlorür und Salzsäure zu Triphenyl-vinylalkohol reduciren. Wir haben nach folgender Vorschrift gearbeitet.

10 g Phenylbenzoïn werden in 200 ccm Alkohol aufgelöst, dazu 5.7 g Zinnchlorür zugegeben und unter Erhitzen am Rückflusskühler tropfenweise concentrirte Salzsäure zugesetzt. Nach 1-stündigem Kochen wurden noch 5 g Zinnchlorür hinzugefügt und unter erneuter Zugabe von Salzsäure erhitzt, wobei sich nach und nach weisse Nadeln aus der Lösung abschieden. Nach dem Erkalten wurde die Krystallmasse abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Aus 10 g Phenylbenzoïn werden etwa 8 g Triphenylvinylalkohol vom Schmp. 137° gewonnen.

Bromirung von Triphenyl-vinylalkohol.

Wurden 2 g Triphenylvinylalkohol in 20 g Chloroform gelöst, mit 1.2 g Brom und einem Körnchen Phosphorpentabromid versetzt und etwa 1 Std. unter öfterem Schütteln stehen gelassen, so entwickelte sich reichlich Bromwasserstoff. Die Chloroformlösung wurde sodann mit geglühter Pottasche geschüttelt. Beim Verdunsten des Chloroforms blieb ein bräunlich gelatinöser Rückstand zurück, der durch Umkrystallisiren aus Aether-Ligroïn (Sdp. 60–80°) durchsichtige, nadel-förmige Kryställchen ergab, die zur vollkommenen Reinigung aus leicht siedendem Ligroïn umkrystallisirt wurden. Der Schmelzpunkt des Diphenyl-benzoyl-brom methans liegt bei 99°; in Aether, leicht siedendem Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist es leicht löslich, in hoch siedendem Ligroïn schwer löslich.

0.9807 g Sbst.: 0.0514 g AgBr.

$C_{20}H_{15}OBr$. Ber. Br 22.7. Gef. Br 22.3.

Einwirkung von Methylalkohol auf Diphenyl-benzoyl-brom-methan.

2 g Bromid wurden mit 30 ccm absolutem Methylalkohol während 1½ Stdn. am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Das noch warme Reactionsproduct schied mit Wasser eine klare, syrupöse Masse aus, die von der wässrigen Flüssigkeit getrennt wurde. Mit Methylalkohol verrieben, erstarrte sie krystallinisch und wurde hierauf aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn umkrystallisirt. Der so gewonnene Methyläther bildet schöne, sechseckige, bis zu ½ cm lange,

¹⁾ Diese Berichte 32, 656 [1899].

etwa 2—3 mm breite Täfelchen, die vollständig farblos sind und bei 94° schmelzen.

0.2224 g Sbst.: 0.6798 g CO₂, 0.1210 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₂. Ber. C 83.4, H 5.95.

Gef. » 83.0, » 6.04.

Einwirkung von Aethylalkohol auf Diphenyl-benzoyl-brom-methan.

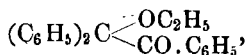
Die Einwirkung von Aethylalkohol wurde in der gleichen Weise durchgeführt, wie diejenige von Methylalkohol. Es resultirte eine weisse Verbindung, die, aus Aether-Ligroin umkrystallisirt, in feinen, farblosen Nadeln erhalten wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 85°.

0.1511 g Sbst.: 0.4623 g CO₂, 0.0864 g H₂O.

C₂₂H₂₀O₂. Ber. C 83.54, H 6.32.

Gef. » 83.40, » 6.35.

Es liegt somit der Diphenyl-benzoyl-carbinol-äthyläther,



vor.

In Aether, leicht siedendem Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Methyl- und Aethyl-Alkohol ist die Verbindung leicht löslich, in hoch siedendem Ligroin fast unlöslich.

Einwirkung von wässrigem Aceton auf Diphenyl-benzoyl-brom-methan.

2.5 g Diphenylbenzoylbrommethan wurden mit 10 ccm Aceton und 20 ccm Wasser während 3 Stdn. am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Das Bromid löste sich in der Wärme auf, und nach dem Erkalten schied sich auf Zusatz von Wasser ein weisser Niederschlag aus, der, aus Aether umkrystallisirt, in feinen, haarförmigen Nadeln erhalten wurde, die schon äusserlich den Krystallen des Phenyl-benzoins glichen. Die Verbindung zeigte auch denselben Schmp. 87—88° und die Analyse bewies, dass sich diese Verbindung gebildet hatte.

0.2134 g Sbst.: 0.6506 g CO₂, 0.1081 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₂. Ber. C 83.33, H 5.55.

Gef. » 83.15, » 5.62.

b) Versuche mit Benzoyl-diphenylen-methylbromid.

(Gemeinschaftlich mit G. Schöler.)

Darstellung von Benzoyl-fluoren, (—C₆H₄)₂CH.CO.C₆H₅.

Zu 70 g Benzoësäureäthylester werden zunächst 3.5 g Natrium in Drahtform und dann nach und nach 25 g Fluoren hinzugefügt. Die

Reaction verläuft träge und muss durch Erwärmen eingeleitet werden. Nach 48 Stdn. wird die gelatinöse Masse nach der von Claisen für die Darstellung von Tribenzoylmethan angegebenen Methode aufgearbeitet. Zu diesem Zweck wird das Reaktionsgemisch mit 200 ccm Eiswasser und 300 ccm Ligoïn (Sdp. 70—100°) tüchtig durchgeschüttelt, die filtrirte wässrige Lösung mit Eisstückchen abgekühlt, mit Eisessig bis zur beginnenden Fällung versetzt und dann mit Kohlensäure vollständig ausgefällt. Die Ligoïnlösung wird 3—4 Mal mit je 200 ccm Wasser, dann mit 200 ccm Wasser und 50 ccm 5-procentiger Kalilauge gewaschen; hierauf werden die vereinigten Lösungen mit Kohlensäure ausgefällt. Die abgeschiedene Substanz wird aus Methylalkohol umkrystallisirt und dabei in langen Nadeln vom Schmp. 138° erhalten.

0.1542 g Sbst.: 0.5014 g CO₂, 0.0729 g H₂O.

C₂₀H₁₄O. Ber. C 88.88, H 5.18.

Gef. » 88.68, » 5.30.

Benzoyl-brom-fluoren, (—C₆H₄)₂CBr.CO.C₆H₅.

Benzoylfluoren wird in Chloroformlösung mit der berechneten Menge Brom unter Zugabe eines Körnchens Phosphorpentabromid versetzt. Die Bromirung erfolgt sehr rasch. Um den Bromwasserstoff zu entfernen, wird mit trockner Pottasche durchgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird hierauf concentrirt und die sich ausscheidende Verbindung aus Chloroform und Ligoïn umkrystallisirt. Das Benzoylbromfluoren bildet monokline, kleine Krystalle vom Schmp. 145°.

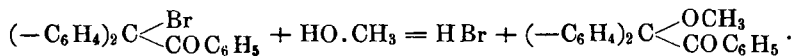
0.2125 g Sbst. (nach Carius): 0.1149 g AgBr.

C₂₀H₁₃OBr. Ber. Br 22.92. Gef. Br 23.00.

Benzoyl-fluorencarbinol-methyläther,
(—C₆H₄)₂C(OCH₃).CO.C₆H₅.

1.6 g Benzoylbromfluoren wurden während 4 Stunden in methylalkoholischer Lösung erhitzt und hierauf der Methylalkohol abdestillirt. Es blieb ein Oel zurück, welches in siedendem Ligoïn (Sdp. 70—100°) aufgenommen wurde. Beim Erkalten bildeten sich kleine, farblose Krystalle von fächerförmiger Gestalt und rhombischem Habitus.

Die Analyse zeigte, dass der Carbinolmethyläther entstanden war, der sich nach folgendem Reactionsschema gebildet hatte.



0.1505 g Sbst.: 0.4591 g CO₂, 0.0755 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₂. Ber. C 83.33, H 5.55.

Gef. » 83.20, » 5.62.

c) Versuche mit Tribenzoyl-brom-methan, $(C_6H_5.CO)_3CBr$.
(Gemeinschaftlich mit W. Zipser.)

Als Ausgangsmaterial diente Tribenzoylmethan, welches nach der Methode von Claisen dargestellt wurde. Das Tribenzoylmethan wird in der zwanzigfachen Menge Chloroform aufgeschlämmt und mit der berechneten Menge Brom (1 Mol.) versetzt. Bei schwachem Erwärmen löst es sich unter starker Bromwasserstoffentwicklung auf. Man schüttelt dann mit geglühter Pottasche und entfernt das Chloroform, indem man einen Luftstrom durchsaugt. Das zurückbleibende Oel krystallisirt aus Aether in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 89° schmelzen. Am besten reinigt man die Verbindung durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Methylalkohol.

0.1767 g Sbst.: 0.0938 g AgBr.

$C_{19}H_{15}O_3Br$. Ber. Br 1.97. Gef. Br 2.26.

Auch durch mehrstündiges Erhitzen des Tribenzoylbrommethans mit Methylalkohol tritt keine Bromwasserabspaltung ein, sondern die Verbindung krystallisirt wieder unzersetzt aus.

d) Ueber Additionsproducte von Triphenylmethan-
verbindungen.

1. Additionsverbindungen an Triphenylmethan
(mit A. Summerer).

a) Anilin-Additionsproduct, $(C_6H_5)_3CH + C_6H_5.NH_2$.

Löst man Triphenylmethan in siedendem Anilin, so scheiden sich beim Erkalten weisse, würfelähnliche Krystalle ab, die bei 84° schmelzen. Da diese Krystalle etwas Mutterlauge einschliessen, so wurde, um analysenreines Material zu erhalten, die heisse concentrirte Anilininlösung des Triphenylmethans in eine abgekühlte Schale filtrirt. Man erhält dann das Additionsproduct in Form eines feinen, weissen Pulvers. Die Menge des Anilins wurde titrimetrisch mit Bromatlösung bestimmt.

0.2658 g Sbst.: 8.35 ccm Bromatlösung. — 0.1924 g Sbst.: 6.03 ccm Bromatlösung.

1 Mol. Anilin. Ber. 27.68 Gef. 28.36, 28.29.

o-Toluidin- Additionsproduct,
 $(C_6H_5)_3CH + C_6H_4[CH_3(1)].NH_2(2)$.

Beim langsamen Abkühlen einer heissen Lösung von Triphenylmethan in *o*-Toluidin entstehen grosse, durchsichtige, wahrscheinlich rhombische Tafeln eines Additionsproductes, die sofort analysenrein sind.

0.2790 g Sbst.: 5.42 ccm Bromatlösung (1 ccm = 0.015582 g *o*-Toluidin).
 — 0.17 g Sbst.: 3.53 ccm Bromatlösung.

1 Mol. *o*-Toluidin. Ber. 30.57. Gef. 30.27, 30.72.

2. Benzol-Additionsproduct von *m*-Nitrophenyl-naphtoxanthen (Huesmann),



Da phenylirte Xanthene als derivirte Triphenylmethanverbindungen betrachtet werden können, so schien es möglich, bei denselben analoge Additionsverbindungen aufzufinden, wie beim Triphenylmethan. Bis jetzt wurde aber nur in einem Fall ein positives Resultat erhalten, nämlich beim *m*-Nitrophenylnaphtoxanthen. Diese Verbindung wurde nach dem Verfahren von M. Zenoni¹⁾ durch Condensation von *m*-Nitrobenzaldehyd mit β -Naphtol in farblosen Schuppen erhalten, die bei 218—220° schmelzen. Krystallisirt man die Verbindung aus Benzol um, so erhält man schöne, glänzende gelbe Krystalle, die sich in Benzol farblos auflösen. Die Additionsverbindung zeigt, wahrscheinlich in Folge von Dissociation, keinen scharfen Schmelzpunkt.

0.1605 g Sbst.: 0.4822 g CO₂, 0.0725 g H₂O. — 0.3688 g Sbst.: 10 ccm N (20°, 725 mm).

C₂₈H₂₃NO₃. Ber. C 82.33, H 4.78, N 2.91.
 Gef. » 81.93, » 5.04, » 2.95.

3. Additionsproducte an Tetranitrodiphenylessigester (Summerer).

H. Biltz hat gefunden, dass Tetraphenyläthan mit Benzol krystallisirt, und dass Tetranitrotetraphenyläthan mit vier Molekülen Anilin eine intensiv gelb gefärbte Additionsverbindung giebt. Daraus konnte geschlossen werden, dass auch den Diphenylmethanverbindungen unter Umständen die Fähigkeit zukomme, Additionsverbindungen zu liefern. Diese Folgerung haben wir beim Tetranitrodiphenylessigester bestätigt gefunden, wie sich aus folgenden Verbindungen ergibt.

1. Darstellung von Tetranitrodiphenylessigester.

Bei der Darstellung des Tetranitrodiphenylessigesters nach der Methode von Heckmann und derjenigen von Richter²⁾ (Acetessigester, Dinitrochlorbenzol und Malonsäureester und Dinitrochlorbenzol), erhält man beim Arbeiten mit kleinen Mengen verhältnissmässig gute Ausbeuten, dagegen versagen diese Methoden bei grösseren Mengen. Ferner ist zu bemerken, dass der nach diesen Methoden

¹⁾ Gazz. chim. 23 (2), 218 [1893].

²⁾ Diese Berichte 21, 2471 [1888].

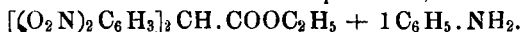
gewonnene Ester auch nach dem Reinigen mit Thierkohle stets gelb gefärbt bleibt. Wir haben deshalb eine neue Methode für die Gewinnung des Esters ausgearbeitet.

Diphenylelessigsäure, durch Reduction von Benzilsäure in Eisessiglösung mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor gewonnen, wurde mit alkoholischer Salzsäure verestert. 25 g Ester wurden bei etwa -18° in 300 ccm rothe, rauchende Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) innerhalb etwa 4 Stunden eingetragen und die Lösung dann ohne weitere Kühlung mit 300 ccm 10 proc. Oleum vermischt, wobei schwache Erwärmung eintrat. Nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Nitrirungsgemisch abgekühlt und dann auf Eis gegossen. Dabei schied sich ein schwach gelblicher Niederschlag aus, dem nach dem Abfiltriren durch Waschen mit warmem Alkohol die meisten Nebenproducte entzogen wurden. Die zurückbleibende wachsartige Masse konnte aus Eisessig in Form hellgelber Blättchen, die bei 154° schmelzen, gewonnen werden. Ausbeute 22–23 g.

Krystallisirt man die Verbindung noch einmal aus siedendem Alkohol um, so wird sie in fast farblosen, stark glänzenden Blättchen erhalten, die reiner Tetranitrodiphenylessigester sind.

Es zeigt sich somit, dass sich der Diphenylessigester glatt nitriren lässt, während ein früher von Zincke und Cymons¹⁾ angestellter Versuch, die freie Diphenylelessigsäure mittels rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) zu nitriren, keinen Erfolg hatte.

Anilin-Additionsproduct,



Tetranitrodiphenylessigester wird in Anilin aufgenommen, die Lösung etwa 1 Stunde auf 120 – 130° erhitzt und 24 Stunden stehen gelassen. Setzt man dann tropfenweise absoluten Alkohol zu, bis eine schwache Trübung entsteht, so scheidet sich nach einigem Schütteln das Additionsproduct als voluminöser, blättriger Niederschlag von glänzend goldgelber Farbe aus. Bei längerem Liegen an der Luft schwärzt sich die Verbindung, ebenso beim Erhitzen auf 91° . Bei 96.5° schmilzt sie unter Zersetzung.

0.0648 g Sbst.: 8.1 ccm N (20.5° , 736 mm). — 0.1244 g Sbst.: 15.5 ccm N (20° , 728 mm). — 0.116 g Sbst.: 0.2211 g CO_2 , 0.0378 g H_2O . — 0.1446 g Sbst.: 0.2747 g CO_2 , 0.0475 g H_2O .

Ber. C 51.98, H 3.65, N 13.64.

Gef. » 51.81, » 3.67, » 13.39, 13.57.

Titration des Anilins mit Bromatlösung (1 ccm = 0.0092 g Anilin):

¹⁾ Ann. d. Chem. 171, 129.

0.1829 g Sbst.: 3.76 ccm Bromatlösung. — 0.0967 g Sbst.: 1.99 ccm Bromatlösung.

1 Mol. Anilin. Ber. 18.13. Gef. 18.88, 18.89.

Naphtalin-Additionsproduct,
 $2[(O_2N)_2C_6H_3]CH.COOC_2H_5 + 1C_{10}H_8.$

Werden äquimolekulare Mengen Naphtalin und Ester in Benzol gelöst, so krystallisiren beim Eindunsten weisse Nadeln vom Schmp. 156° aus, die ein Additionsproduct von 2 Mol. Ester und 1 Molekül Naphtalin sind.

0.02203 g Sbst.: 22.6 ccm N (19° , 725 mm). — 0.0967 g Sbst.: 10.2 ccm N (21° , 728 mm). — 0.1241 g Sbst.: 0.2345 g CO_2 , 0.0357 g H_2O . — 0.2933 g Sbst.: 0.5527 g CO_2 , 0.0839 g H_2O .

Ber. C 52.07, H 3.31, N 11.57.

Gef. » 51.53, 51.40, » 3.22, 3.20, » 11.24, 11.49.

Der Fehler in den Kohlenstoffbestimmungen ist darauf zurückzuführen, dass die Verbindung nur sehr schwer verbrennt.

Der Tetranitrodiphenylessigester giebt auch mit Anthracen, Piperidin u. s. w. Additionsproducte, die in einer späteren Mittheilung beschrieben werden sollen.

Bei den Vorarbeiten zu der hier niedergelegten Untersuchung hat mich Hr. Dr. A. Grün in ausgezeichnete Weise unterstützt, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

Zürich, Universitätslaboratorium, März 1906.

189. A. Gutbier und A. Krell: Ueber Verbindungen der Palladohalogenide mit aliphatischen Basen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laborat. der kgl. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 22. März 1906.)

Bei unseren früheren Untersuchungen über aromatische Derivate des Palladosammins¹⁾ haben wir nur beim Benzylamin die interessante Reaction beobachten können, wie sie sich zwischen Ammoniak und den Palladohalogeniden abspielt; alle anderen Amine lieferten Palladosamminderivate, ohne dass vorher die Bildung eines sich von dem sogenannten Vauquelin'schen Salze: $Pd[NH_3]_4X_2$, PdX_2 ableitenden Zwischenproductes erfolgt wäre.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2105, 2107, 3869 [1905]; 39, 616 [1906]; Zeitschr. für anorgan. Chem. 46, 23 [1905].