

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

[XIII. Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. April 1906.)

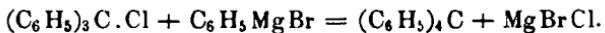
Das Problem, die Constitution des Triphenylmethyle zu ergründen, ist mit der Frage nach der Existenzfähigkeit der hochphenylierten Aethanderivate eng verknüpft. Wir haben mehrere Versuche ange stellt, um die Letzteren darzustellen. So wurde z. B. Triphenylmethylbromid mit Magnesium behandelt¹⁾, in der Hoffnung, die eventuell entstandene Magnesiumverbindung mit Benzopheron vereinigen zu können. Es gelang uns zu jener Zeit nicht, das gesuchte Magnesium derivat zu erhalten; anstatt dessen gewannen wir aber nach längerem Kochen wechselnde Mengen von Triphenylmethyl-peroxyd.

Diese Reaction wurde in dem Sinne erklärt, dass das Magnesium, ähnlich dem Silber, Zink und anderen Metallen, aus dem Triphenylmethylchlorid das Chlor abspaltet, wobei sich Triphenylmethyl bildet, und aus diesem entsteht dann unter der Einwirkung des Luftsauer stoffs das Peroxyd. Unsere Erklärung scheint uns auch jetzt noch die richtige zu sein, obwohl in der Zwischenzeit Schmidlin die von uns gesuchte Triphenylmethyl-Magnesiumverbindung darzustellen gelehrt hat, wie uns aus seiner schönen Mittheilung im Heft 3 der diesjährigen Berichte²⁾ bekannt geworden ist. Schmidlin erhielt aus dem Re actionsgemisch von 10 g Triphenylmethylchlorid und 2 g Magnesium nur 1.5 g des Peroxyds. Wenn das Letztere aus der Magnesiumverbindung entstanden wäre, dann müsste die Ausbeute viel grösser gewesen sein, da sich die metallorganische Verbindung nach den Angaben ihres Entdeckers wenigstens bis zu 80 pCt. des ange wendeten Chlorids bildet. Die Ursache dafür, dass wir bei unseren Versuchen die Magnesiumverbindung nicht erhalten konnten, ist wahrscheinlich darin zu suchen, dass wir erstens entweder Benzol, oder eine Mischung von Benzol und Aether als Lösungsmittel benutzten³⁾, zweitens, dass wir dem Gemisch kein Jod zugaben.

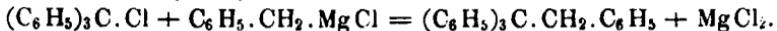
Wir liessen dann Phenylmagnesiumbromid auf ein Tetraphenyl derivat des Aethans einwirken, nämlich auf β -Benzopinakolin, aber auch auf diesem Wege entstand kein Pentaphenyläthan. Wir schlugen schliesslich noch einen ganz anderen Weg ein, und erhielten endlich ziemlich viel versprechende Resultate. Obwohl unsere Unter suchung in dieser Richtung noch nicht abgeschlossen ist, sehen wir uns durch die Abhandlung von Schmidlin schon jetzt veranlasst, eine kurze Mittheilung darüber zu machen.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2454 [1905]. ²⁾ Diese Berichte 39, 628 [1906].³⁾ loc. cit..

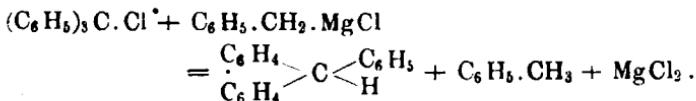
Es erschien uns nicht unmöglich, dass, ähnlich den Acylchloriden, Triphenylmethylchlorid sich mit verschiedenen Magnesiumverbindungen vereinigen könnte. Zuerst liessen wir Phenylmagnesiumbromid auf das Chlorid einwirken, um auf diese Weise zu dem bekannten Tetraphenylmethan zu kommen:



Nach mehreren Vorversuchen erhielten wir auch das gesuchte Tetraphenylmethan. Die Thatsache, dass die Ausbeute nur gering war, ist wohl durch die sterische Hinderung, welche die drei Phenylgruppen ausüben, zu erklären. Um diese Hypothese zu prüfen, wurde anstatt des Phenylbromids Benzylchlorid angewendet, und hierbei entstand in der That in vorzüglicher Ausbeute ein neuer Kohlenwasserstoff. In diesem glauben wir das so lange gesuchte unsymmetrische Tetraphenyl-äthan erhalten zu haben:



Der Schmelzpunkt, sowie die Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers stimmten jedoch überraschend mit denen überein, die in der Literatur für Diphenylenphenylmethan angegeben sind. Die Entstehung des Letzteren erschien auch bei dieser Reaction garnicht ausgeschlossen.



Es ist aber klar, dass, falls die hier angegebene Interpretation richtig wäre, derselbe Körper, das Diphenylenphenylmethan, ohne Rücksicht auf die Natur der angewendeten Magnesiumverbindung entstehen musste. Wir fanden jedoch, dass dies nicht der Fall ist, — es entsteht jedes Mal ein anderer Körper, dessen Eigenschaften von der Natur der angewendeten Magnesiumverbindung abhängen. Mit Methyl- resp. Aethyl-Jodid wurde unsymmetrisches Triphenyl-äthan resp. Triphenyl-propan erhalten. Durch ein eingehendes Studium des aus Benzylchlorid und Triphenylchlormethan entstandenen Körpers wurde dann mit Sicherheit festgestellt, dass er wirklich das so lange vergeblich gesuchte unsymmetrische Tetraphenyl-äthan ist.

Die verschiedenen Triphenylmethanderivate zeigen nun ganz allgemein diese Kuppelungsreaction, und wir stellten auf diese Weise viele Derivate des Tetraphenyläthans dar.

Wir versuchten dann, diese Reaction auf Diphenyl-brom-methan auszudehnen, um derart das Pentaphenyläthan darzustellen:



Hier stiessen wir aber auf eine Reihe unerwarteter Schwierigkeiten, nach deren Ueberwindung wir endlich einen Körper erhielten, welcher wahrscheinlich das Pentaphenyl-äthan ist.

Tetraphenyl-methan.

Die beiden zur Zeit bekannten Darstellungsmethoden für diesen Körper sind ziemlich umständlich. Er lässt sich aber durch die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Triphenylchlormethan leicht gewinnen. Eine Benzollösung des Letzteren wird zu einer Aetherlösung des Erstere gegeben. Schon die ersten Tropfen erzeugen eine gelbe Farbe, die wahrscheinlich der Bildung von etwas Triphenylmethyl zuzuschreiben ist. Das Gemisch wird dann einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Lösung durch ein Quecksilberventil oder besser mittels eines Stroms von trockenem Stickstoff oder Wasserstoff gegen Luftzutritt geschützt wird. Nach der in üblicher Weise erfolgten Zersetzung des Reactionsgemisches erhält man Triphenyl-methan, Triphenyl carbinol, das Peroxyd und Tetraphenyl-methan. Die Trennung der letzteren beiden Körper von den ersteren gelingt auf Grund ihrer Unlöslichkeit in Aether; dann wird das Tetraphenylmethan von dem Peroxyd mittels warmen Benzols getrennt. Die bisher erhaltenen Ausbeuten sind nicht gross (5—10 pCt.), trotzdem ist das hier angegebene Verfahren das bisher beste für die schnelle Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes. Das Auftreten des *Triphenylmethans* bei dieser Operation ist nach den Ergebnissen Schmidlin's so zu erklären, dass sich erst Triphenylmethylmagnesiumchlorid bildet, und hieraus entsteht beim Zersetzen mit Wasser der genannte Kohlenwasserstoff. Wir möchten hier auch bemerken, dass die von uns angegebene¹⁾ Methode für die Darstellung des Triphenylmethans viel bequemer ist, als diejenige von Schmidlin.

Unsymmetrisches Tetraphenyl-äthan.

Benzylchlorid (1/3 Mol.) wird in Aether gelöst und die berechnete Menge Magnesium zugegeben. Nach Zusatz von Jod tritt die Reaction ein, und das Magnesium geht in Lösung. Zu der abgekühlten Lösung wird nun eine Benzollösung von Triphenylchlormethan tropfenweise zugegeben. Die Kuppelung erfolgt momentan. Nach kurzem Erwärmen wird das Reactionsgemisch mit Wasser zersetzt. Der Rückstand wird nach dem Abdestilliren des Aethers mit Petroleumäther behandelt, wobei sich das Tetraphenyläthan als krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Nach zwei- und drei-maligem Waschen mit Petroleumäther ist die Substanz ohne weiteres rein. Die Ausbeute ist quantitativ. Bei einem besonders vorsichtig ausgeführten Versuche erhielten wir aus 14 g Triphenylchlormethan 14.5 g Tetraphenyläthan.

Das Tetraphenyl-äthan selbst, sowie die sämmtlichen unten erwähnten Analogen desselben, zeichnen sich durch eine ausgeprägte

¹⁾ Diese Berichte 36, 383 [1903].

Krystallisationsfähigkeit aus, diese Substanzen übertreffen in dieser Beziehung sogar das Triphenylmethan. Kochender Alkohol ist ein sehr gutes Lösungsmittel für sie, ebenso auch Aether, in welchem sie sich nur mässig oder sehr wenig lösen. Aus einer Mischung von Aether und Petroleumäther wurde das Tetraphenyläthan in prachtvollen, durchsichtigen Krystallen erhalten. Die Substanz krystallisiert wahrscheinlich monoklin, indem die Krystalle, welche tafelig nach dem Orthopinakoid ausgebildet sind, eine Combination von dem Prisma {110}, Orthopinakoid {100}, Chinopinakoid {010} und Basis {001} zeigen.

Der Körper schmilzt bei 144°.

0.4042 g Sbst.: 1.3841 g CO₂, 0.2362 g H₂O. — 0.4681 g Sbst.: 1.6020 g CO₂, 0.2820 g H₂O.

C₂₆H₂₂. Ber. C 93.37, H 6.63.

Gef. » 93.39, 93.34, » 6.53, 6.69.

Das Molekulargewicht wurde in Naphtalin und in Nitrobenzol als Lösungsmittel bestimmt.

a) Naphtalin 17.93 g. — 0.4834 g Sbst.: 0.603° Gefrierpunktserniedrigung.

0.9506 g » 1.176° »

1.5856 g » 1.950° »

Mol.-Gew. Ber. 334. Gef. 313, 316, 318.

b) Nitrobenzol 24.70 g. — 0.4385 g Sbst.: 0.418° Gefrierpunktserniedrigung.

0.9085 g » 0.880° »

Mol.-Gew. Ber. 334. Gef. 300, 295.

Oxydation des Kohlenwasserstoffes.

3 g des Kohlenwasserstoffes wurden in Eisessig gelöst, die zweifache Menge Chromäure zugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade erhitzt. Der nach Zugabe von Wasser gebildete Niederschlag wurde nach dem Trocknen in warmem Acetylchlorid aufgenommen, um hierdurch das Triphenyl-carbinol in das Chlorid überzuführen. Beim starken Abkühlen schied sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der zum grossen Theil aus dem Chlorid bestand. Die Ausbeute betrug 1 g. Zur ferneren Identificirung wurde das Chlorid mittels Silber und Luftsauerstoff in das Peroxyd verwandelt.

p-Monochlor-tetraphenyläthan.

Dieser Körper wurde ähnlich dem Tetraphenyläthan selbst dargestellt. Wenn es sich um die Gewinnung kleiner Mengen desselben handelt, ist es zweckmässiger, einen Ueberschuss an Magnesiumverbindung anzuwenden. Zu einer Magnesiumbenzylchloridlösung (3 Mol.) wurde Monochlortriphenylchlormethan (1 Mol.) hinzugegeben. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Abdestilliren des Aethers wurde der Ueberschuss des Benzylchlorids und des bei der Zersetzung des

Reactionsgemisches gebildeten Toluols mittels eines Dampfstromes abgetrieben. Der Rückstand kann dann aus Alkohol, Petroleumäther oder auch Aether umkristallisiert werden. Die Ausbeute ist quantitativ. Der Körper schmilzt bei 156°.

Seine Constitution ist $(\text{Cl.C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C.CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$.

0.3855 g Sbst.: 0.1485 g AgCl.

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{Cl}$. Ber. Cl 9.62. Gef. Cl 9.21.

o,p',p'' -Trichlor-tetraphenyläthan.

In der VIII. Mittheilung über Triphenylmethyl¹⁾ wurde angegeben, dass Kohlenstofftetrachlorid sich nach der Friedel-Crafts'schen Reaction mit Chlorbenzol condensirt, und dass hierbei ein Trichlortriphenylchlormethan entsteht. Nachdem Baeyer²⁾ die Tri-*p*-chlorverbindung mittels der Grignard'schen Reaction dargestellt hat, untersuchten wir unseren Trichlorkörper noch eingehender, und es erwies sich, wie in einer späteren Abhandlung gezeigt werden wird, dass eine *o,p',p''*-Verbindung entstanden war. Gleichzeitig entsteht bei dieser Reaction die Tri-*p*-chlorverbindung, aber nur in verhältnismässig kleinen Mengen.

Auch dieser Körper, das *o,p',p''*-Derivat, lässt sich sehr leicht mit Benzylmagnesiumchlorid kuppeln. Das Verfahren war ähnlich dem beim Monochlorderivat angewendeten, und die Ausbeute war auch in diesem Falle eine quantitative. Das Product wurde erst aus Essigester, und dann aus Alkohol umkristallisiert. Die schneeweissen, prachtvoll ausgebildeten Krystalle schmolzen bei 140°.

Die Chlorbestimmung wurde mit Soda in einem Platintiegel ausgeführt. Trotz aller Vorsicht entwichen etwas unzersetzte Dämpfe, und aus diesen Gründen ist der gefundene Chlorgehalt zu niedrig.

0.2776 g Sbst: 0.2658 g AgCl.

$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{Cl}_3$. Ber. Cl 24.36. Gef. Cl 23.67.

*Tri-*p*-brom-tetraphenyläthan.*

Kohlenstofftetrachlorid condensirt sich nach der Friedel-Crafts'schen Reaction auch mit Brombenzol, wobei, ebenso wie beim Chlorbenzol, zwei Trihalogenkörper entstehen: in diesem Falle viel von dem Tri-*p*-bromtriphenylchlormethan, und nur ganz wenig von der *o,p',p''*-Tribromverbindung. Wir haben die Erstere für die Kuppelung mit Benzylmagnesiumchlorid verwendet und erhielten in quantitativer Ausbeute das prachtvoll krystallisirende Tribrom-tetraphenyläthan. Es wurde aus heissem Aether umkristallisiert, in welchem es nur wenig löslich ist, 1 g in etwa 250 ccm. Der Körper schmilzt bei 201°.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1635 [1904].

²⁾ Diese Berichte 38, 587 [1905].

0.2967 g Sbst.: 0.2922 g AgBr.

$C_{26}H_{19}Br_3$. Ber. Br 42.01. Gef. Br 41.91.

Die sich von den folgenden substituirten Triphenylmethanderivaten ableitenden Tetraphenyläthanabkömmlinge werden in einer späteren Abhandlung beschrieben werden.

Di-*p*-chlortriphenylchlormethan, flüssig; zugehöriges Carbinol, Schmp. 87°.

Di-*p*-bromtriphenylchlormethan, Schmp. 100°; Carbinol, Schmp. 110°.

o, p'-Dichlortriphenylchlormethan, Schmp. 107—109°.

o-Chlortriphenylchlormethan, Schmp. 133°; Carbinol, Schmp. 91°.

Benachbartes (1.1.1.)-Triphenyl-äthan, $CH_3.C(C_6H_5)_3$.

Durch Behandeln von Triphenylbrommethan mit Zinkmethyl erhielt Kuntze-Fechner¹⁾ einen bei 95° schmelzenden Körper, den er als das benachbarte Triphenyläthan betrachtete, obwohl ein absoluter Constitutionsbeweis nicht erbracht werden konnte. Derselbe Körper wird durch Behandeln von Triphenylchlormethan mit Methylmagnesiumjodid in Aether gewonnen. Die Ausbeute ist auch in diesem Falle quantitativ. Beim Erkalten seiner alkoholischen Lösung schieden sich weisse Nadeln aus, die den Schmp. 94—95° besaßen. Die Constitution dieses Körpers folgt aus der Darstellungsweise.

0.3282 g Sbst.: 1.1154 g CO_2 , 0.2062 g H_2O .

$C_{20}H_{18}$. Ber. C 92.97, H 7.03.

Gef. • 92.70, ▶ 7.03.

Benachbartes Triphenyl-propan, $CH_3.CH_2.C(C_6H_5)_3$.

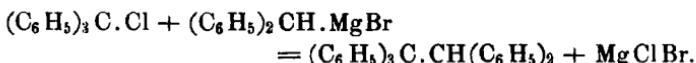
Dieser Körper, den E. und O. Fischer²⁾ durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Triphenylchlormethan darzustellen versucht hatten, lässt sich leicht nach unserer Methode erhalten, wenn man Triphenylchlormethan mit Aethylmagnesiumjodid behandelt. Trotz aller Bemühungen konnten wir ihn aber bis jetzt noch nicht zum Krystallisiren bringen.

Ueber Pentaphenyl-äthan.

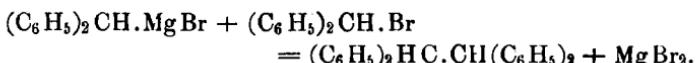
Diphenylbrommethan, mit molekularem Silber behandelt, giebt das symmetrische Tetraphenyläthan, gleichgültig, ob das Reactionsgemisch gegen Luftzutritt geschützt ist oder nicht. Zwei Phenylgruppen üben also keine sterische Hinderung auf die Condensation von zwei Diphenylmethylradicalen aus. Im Gegentheil, das Diphenylmethyl zeigt eine grosse Neigung, sich derart zu condensiren. Aus Diphenylbrom-

¹⁾ Diese Berichte 36, 472 [1903]. ²⁾ Ann. d. Chem. 194, 261.

methan versuchten wir, eine Magnesiumverbindung, ähnlich der des Benzylchlorids, darzustellen, um sie dann mit Triphenylchlormethan zu kuppfeln:



Als jedoch das Bromid in Aether mit Magnesium behandelt wurde, trat die Reaction nur sehr langsam ein, und erst nach stundenlangem Kochen schieden sich Krystalle aus; dieselben erwiesen sich jedoch als das symmetrische Tetraphenyläthan. Da dieses nur wenig in Aether löslich ist, so überzieht sich das noch unveränderte Magnesium mit einer Schicht von diesem Kohlenwasserstoff, und selbst tagelanges Kochen bringt Magnesium nicht mehr in Lösung. Die Bildung des Tetraphenyläthans lässt sich folgendermaassen erklären: zuerst bildet sich die Magnesiumverbindung, $(C_6H_5)_2CH\cdot MgBr$, und diese kuppfelt sich dann mit dem noch unverbrauchten Bromderivat,



Um nun diesem Kuppelungsprocess zuvorzukommen, behandelten wir Diphenylbrommethan mit Magnesium bei Anwesenheit von Triphenyl-chlormethan. Der uns bei diesen Versuchen leitende Gedanke war der: Das Bromid müsste, da bei ihm die sterische Hinderung der dritten Phenylgruppe ausbleibt, mit dem Magnesium in Verbindung treten, umso mehr, da Bromide überhaupt erheblich leichter als Chloride mit Magnesium reagiren; die so entstandene Magnesiumverbindung sollte sich nun vorzugsweise mit dem viel reaktionsfähigeren Triphenylmethylchlorid kuppfeln, während das Diphenylmethylbromidträger reagiren sollte. Erst nach mehreren Vorversuchen erzielten wir das gewünschte Resultat, indem wir das nach Baeyer¹⁾ activirte Magnesium benutzten.

Diphenylbrommethan (1 Mol.) und Triphenylchlormethan (1.5 Mol.) wurden in Aether gelöst und der Kolben mit einem T-Rohr und einem Rückflusskühler verbunden. Eine kleine Menge von dem activirten Magnesium wird nun zu der erwärmten Lösung zugegeben und, sobald die Reaction eingetreten ist, nach und nach frisches Magnesium zugefügt, so lange es noch zu reagiren scheint. Das Gemisch wird dann auf dem Wasserbade mehrere Stunden erhitzt, wobei sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Der Letztere, sowie der Ueberschuss von Magnesium, werden von der Lösung abgesaugt und mit Aether gewaschen. Der Rückstand wird nach dem Behandeln mit Wasser und Salzsäure zur Entfernung von Magnesium und Mag-

¹⁾ Diese Berichte 38, 2759 [1905].

nesiumsalzen in Benzol gelöst und die eingeengte Lösung mit Petroleum-Aether versetzt, wobei sich der Kohlenwasserstoff in sehr schönem, krystallinischem Zustande ausscheidet. Zur ferneren Reinigung wird er aus hochsiedendem Petroleumäther umkristallisiert. Die Ausbeuten schwanken mit der Natur und Menge des angewendeten Magnesiums. Aus 6 g Diphenylbrommethan erhielten wir 8 g des Kohlenwasserstoffes, und in einem anderen Falle ergaben 18 g des Bromids 25 g des Kohlenwasserstoffes — 18 g in dem Niederschlage und 7 g in der Aetherlösung.

0.3094 g Sbst.: 1.0590 g CO₂, 0.1750 g H₂O.

C₃₂H₂₆. Ber. C 93.61, H 6.39.

Gef. » 93.35, » 6.34.

Naphtalin 20.40 g. 0.4509 g Sbst.: 0.403° Gefrierpunktserniedrigung.

0.8311 » » 0.730° »

1.1845 » » 1.073° »

Mol.-Gew. Ber. 410. Gef. 384, 391, 379.

In Benzol und in Schwefelkohlenstoff ist der Kohlenwasserstoff leicht löslich, nur wenig in Aether und sehr schwer löslich in Alkohol und Petroleumäther. Er zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Wenn die schneeweissen Krystalle langsam erhitzt werden, so fängt die obere Schicht in dem Capillarröhrchen schon bei 165° zu erweichen an; dann schmilzt bei steigender Temperatur die ganze Masse von oben nach unten hin, und erst bei 175—180° ist alles in eine gelbe Masse verwandelt, die beim Abkühlen nicht wieder erstarrt und eine äusserst tiefe gelbe Fluorescenz zeigt. Das Schmelzen ist also von einer Zersetzung begleitet. Eine Probe dieses Kohlenwasserstoffes wurde in Benzol gelöst und zehn Mal mit concentrirter Schwefelsäure ausgeschüttelt; hierbei wurde die Letztere jedesmal gefärbt. Der auf diese Weise gereinigte Kohlenwasserstoff zeigte dieselben Erscheinungen beim Schmelzen wie vorher.

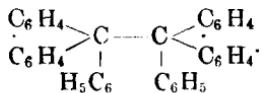
Aus Petroleumäther umkristallisiert, sind die Krystalle tafelartig ausgebildet und bestehen aus einer Combination der drei Pinaakoïde; sie gehören wahrscheinlich dem monoklinen Krystallsystem an.

Auf Grund der Resultate der Analyse sowie der Molekulargewichtsbestimmung darf man vermuten, dass hier Pentaphenyl-äthan vorliegt. Wenn man Brom auf den in Schwefelkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoff im Sonnenlichte einwirken liess, so trat eine Reaction nicht oder nur sehr langsam ein. In dem Reactionsgemisch konnte bis jetzt die Anwesenheit eines Pentaphenylbromäthans nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Das negative Verhalten gegen Brom steht in Uebereinstimmung mit den Befunden von Kuntze-

Fechner¹⁾ beim unsymmetrischen Triphenyläthan und von Biltz²⁾ beim Tetraphenyläthylen. Das Halogen substituiert nicht den ersten und addiert sich nicht an den zweiten Kohlenwasserstoff. Mit dem weiteren Stadium dieses Körpers sind wir noch beschäftigt.

Zur Hexaphenyläthan-Frage.

Wir gedenken, vom Pentaphenylbromäthan aus, sobald dessen Darstellung gelingt, durch die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid zum Hexaphenyläthan zu gelangen. Wir haben auch schon einen Körper erhalten, welchen wir für ein Hexaphenyläthanderivat ansehen. Während bei Bromirungsversuchen mit Tetraphenyläthylen keine Addition stattfindet, liefert das Biphenylenäthylen ein Dibromderivat. Es wäre nun zu erwarten, dass das Ausbleiben der sterischen Hinderung auch bei dem Biphenylen-phenyl-methan bewahrt bleiben würde. Obwohl das Biphenylen-phenyl-methan resp. dessen Chlorid dem Triphenylmethan resp. dessen Chlorid in fast allen chemischen Reactionen sehr ähnlich ist, ist das Verhalten des ersten Chlorids gegen molekulares Silber ganz verschieden von dem des zweiten. Silber, in eine Benzollösung des Biphenylen-phenyl-chlorids eingebracht, wird auf seiner Oberfläche nur vorübergehend mit einer bald verschwindenden Farbe überzogen, und es entsteht ein in Benzol wenig löslicher, schön krystallisirender Kohlenwasserstoff vom Schmp. 193°. Unzweifelhaft kommt diesem Kohlenwasserstoff die folgende Constitution zu:



Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab die folgenden Resultate:
 Naphtalin 19.60. 0.4195 g Sbst.: 0.3280 Gefrierpunktserniedrigung.
 Mol.-Gew. Ber. 482. Gef. 457.

Mit der Darstellung der Magnesiumverbindung des Biphenylen-phenylchlormethans sind wir zur Zeit beschäftigt. Diese wird sich unzweifelhaft mit Triphenylchlormethan verkuppeln lassen, wobei sich ein dem Hexaphenyläthan sehr nahe stehender Kohlenwasserstoff bilden muss.

Das Carbinol des Pentaphenyläthans wird sich vielleicht aus dem Ester der Triphenylessigsäure nach der Grignard'schen Methode darstellen lassen. Wir haben von diesem Arbeitsverfahren Abstand genommen, da die Säure bisher schwer zugänglich war. Nachdem nun Schmidlin für diese Säure eine bequeme Darstellungsmethode

¹⁾ Diese Berichte 36, 472 [1903]. ²⁾ Ann. d. Chem. 296, 233 [1897].

ausgearbeitet hat, ist das Problem viel aussichtsreicher geworden. Wir werden das Arbeiten mit dieser Säure dem Entdecker ihrer Darstellungsmethode überlassen, möchten uns aber vorbehalten, die in dieser Abhandlung geschilderten Kuppelungsreactionen weiter zu verfolgen.

Ann Arbor, Mich., März 1906.

224. Philippe A. Guye: Ueber das Atomgewicht des Stickstoffs.
(Eingegangen am 19. März 1906; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. A. Roth.)

Der sehr interessante letzjährige Bericht des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses¹⁾ veranlasst mich, auf die Frage nach dem Atomgewicht des Stickstoffs zurückzukommen, da einige neuere Veröffentlichungen über diesen Gegenstand meiner Auffassung nach nunmehr mit Sicherheit die Annahme des von mir²⁾ schon im Juni 1905 vorgeschlagenen Wertes $N = 14.009$ oder $N = 14.01$ gestatten.

I. Physico-chemische Bestimmungen.

Dichte des Stickoxydes. — Die weiter unten mitgetheilten, unter einander sehr gut übereinstimmenden Resultate von Gray³⁾ einerseits bzw. Davila und mir⁴⁾ andererseits dürfen umso mehr Interesse beanspruchen, als das zu den betreffenden Versuchen verwendete Gas mit Hülfe von vier verschiedenen Methoden dargestellt worden war.

Darstellung:	Gewicht des Normal-Liters ⁵⁾
Kaliumferricyanid-Methode (Gr.)	1.3402 g (10 Versuche);
Ferrosulfat-Methode (G. und D.)	1.3403 » (6 »);
Quecksilber-Methode (G. und D.)	1.3402 » (6 »);
Natriumnitrit-Methode (G. und D.)	1.3401 » (2 »).

¹⁾ Diese Berichte 39, 6 [1906].

²⁾ Ph. A. Guye, Vortrag vor der Pariser chemischen Gesellschaft, Bull. soc. chim. [3] 33/34, I [1905]; vergl. Chem. Centralblatt 1905, II, 742.

³⁾ B. W. Gray, Journ. chem. Soc. 87, 1061 [1905].

⁴⁾ Ph. A. Guye und Ch. Davila, Compt. rend. 141, § 26 [1905].

⁵⁾ Gewicht eines Liters Gas bei 0° , unter 1 Atm. Druck, in der Höhe des Meeresspiegels ($b = 0$) und auf dem 45. Breitengrad ($\lambda = 45^{\circ}$). Es wäre sehr erwünscht, dass in Zukunft ausschliesslich diese von Morley vorgeschlagene, von mir seit 1904 (Compt. rend. 138, 1213) benutzte und später auch von Berthelot (Zeitschr. für Elektrochem. 10, 621 [1904]) angenommene Einheit für das Normal-Liter für die Berechnung der Constanten vollkommener Gase verwendet wird.