

menges wurde auf dem Wasserbade 6 Stunden lang fortgesetzt. Nach dem Erkalten wurde die Masse gallertartig; sie wurde mit Eiswasser und Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion bearbeitet. Die aufgestiegene Schicht wurde in Äther aufgenommen, der Auszug mit Wasser und Sodalösung gewaschen. Nach Entfernung des Äthers wurde das ölige Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck fraktioniert. Unter 18 mm ging die Hauptmasse bis 96° über, dann stieg die Temperatur schnell, und zwischen 134 — 138° destillierte das gesuchte Reaktionsprodukt. Durch nachfolgende Destillation gelang es, diese Substanz in reinem Zustande zu isolieren. Der Siedepunkt liegt bei 135 — 137° (18 mm).

0.161 g Sbst.: 0.3928 g CO_2 , 0.1322 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 66.66, H 9.09.

Gef. » 66.42, » 9.13.

Eine geringe Menge dieser Verbindung, in Alkohol gelöst, gibt mit Eisenchlorid eine intensive violett-rote Färbung. Leider lassen die Ausbeuten zu wünschen übrig, allein die Zusammensetzung des Körpers und seine Reaktionen deuten darauf, daß wir es dariu tatsächlich mit dem Hexahydrobenzoyl-essigester, $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ zu tun haben. Sein spezifisches Gewicht ist:

$$d_{18} = 0.9678.$$

Die günstigsten Bedingungen zur Gewinnung dieser wichtigen Substanz müssen erst ermittelt werden. Vorläufig bemerken wir nur, daß ein Ersatz von Natrium in dieser Reaktion durch Natriumäthylat (Reaktionsbedingungen von Claisen und Lowman¹⁾ für Benzoyl-essigester) uns keine besseren Ausbeuten geliefert hat.

426. A. E. Tschitschibabin: Über das Triphenylmethyl.

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

In der in den »Berichten« vor kurzem erschienenen XVI. Abhandlung²⁾ von Gomberg: »Über das Triphenylmethyl« unterwirft der Verfasser von neuem die Frage nach der Konstitution des Triphenylmethyls im Lichte der neuen Tatsachen einer Diskussion. In dieser Mitteilung sagt sich der Verfasser zum erstenmal von seiner unbedingten Ablehnung der von mir für das Triphenylmethyl verteidigten Hexaphenyläthanformel los und kommt zu Schlüssen, die sich von

¹⁾ Diese Berichte **20**, 653 [1887]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 1847 [1907].

den von mir schon früher entwickelten¹⁾ nur in folgenden Punkten unterscheiden:

1. Die Hexaphenyläthanformel hält Gomberg für gleichberechtigt mit der halbmolekularen Formel mit dreiwertigem Kohlenstoff.

2. Während ich die tautomere Umwandlung des Triphenylmethyls in Lösungen nur für möglich, aber noch nicht für bewiesen hielt und noch jetzt halte, spricht sich Gomberg jetzt ganz und gar zugunsten dieser Hypothese aus.

Die Auseinandersetzung und die Argumentation von Gomberg enthalten aber sehr wichtige Fehler, auf die ich jetzt hinweisen will.

Zwar sagt Gomberg unter anderem: »Alle diejenigen, die sich an der Diskussion über die Konstitution des Triphenylmethyls beteiligten — mit Ausnahme von Tschitschibabin — haben eine Tatsache völlig übersehen, nämlich den Umstand, auf welchen ich wiederholt die Aufmerksamkeit gelenkt habe, daß es zwei Arten von Triphenylmethyl gibt: die farblose, feste Modifikation und die gelbe, in den Lösungen anzunehmende Form.« Diese Behauptung des Verfassers ist nicht richtig. Weder in der von ihm zitierten, noch in seinen anderen Abhandlungen hat er »wiederholt« auf die Existenz von zwei Modifikationen des Triphenylmethyls aufmerksam gemacht; vielmehr hat er in ihnen überhaupt nichts darüber erwähnt. In diesen Abhandlungen wurde nur die Tatsache festgestellt, daß die Lösungen des in festem Zustande ungefärbten Triphenylmethyls eine gelbe Farbe haben. Im Gegenteil zeigt sein Versuch, diese Tatsache durch die Ionisation zu erklären, unstreitig, daß es sich hier um Zustandsveränderungen derselben Substanz handelt, wie es auch aus den richtigen Erläuterungen von Gomberg selbst betreffs der Baeyer'schen Ionoisomerie folgt. Auf die Möglichkeit der Existenz von zwei tautomeren Formen des Triphenylmethyls, und zwar einer aromatischen und einer chinoiden, wurde zum erstenmal von mir unter präziser Formulierung²⁾ hingewiesen.

Der zweite sehr wesentliche Fehler befindet sich in der Argumentation, mittels welcher Gomberg zu beweisen sucht, daß die Gründe, die von mir zugunsten der Hexaphenyläthanformel angeführt sind, noch nicht völlig beweisend und daß mindestens in demselben Maße überzeugend auch die Argumente zugunsten seiner ursprünglichen Triphenylmethylformel sind. »Eine Auswahl zwischen beiden zu treffen«, sagt er, »ist mehr Sache des persönlichen Gefühls

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 74, 430 [1906]; diese Berichte 40, 367 [1907]; Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 39, 160 [1907].

²⁾ l. c.

als der logischen Deduktion.« Die wesentlichste Einwendung gegen meine Auffassung, daß das Triphenylmethyl Hexaphenyläthan ist, sieht er in dem Umstande, daß »der Stabilitätsunterschied zwischen Pentaphenyläthan und Triphenylmethyl allzu erheblich ist«, und daß »die Schlußfolgerungen Tschitschibabins um so weniger zwingend sind, als sie sich auf experimentelles Material stützen, welches fast ausschließlich an gelöstem Triphenylmethyl gesammelt wurde, und in Lösung ist Triphenylmethyl sicherlich nicht Hexaphenyläthan«. Die letzten Worte sind aber völlig unrichtig. In Wirklichkeit besitzen seine eigenen Beweisgründe den Fehler, welchen Gomberg in meiner Argumentation sieht. In der Tat bleibt die von mir entdeckte Analogie der Eigenschaften von Triphenylmethyl und Pentaphenyläthan jedenfalls bestehen, ob wir dabei eine tautomere Umwandlung als eine Zwischenreaktion zulassen oder nicht. Hier wird die Analogie gerade zwischen dem festen Triphenylmethyl und dem bei niedriger Temperatur verhältnismäßig beständigen Pentaphenyläthan vorausgesetzt. Aber die Behauptung von Gomberg, daß der Stabilitätsunterschied zwischen dem Pentaphenyläthan und Triphenylmethyl allzu erheblich ist, bezieht sich gerade auf die gelben Lösungen des Triphenylmethyls. Das feste, ungefärbte Triphenylmethyl besitzt, wie Gomberg selbst zeigte, eine bei weitem größere Beständigkeit als seine gelben Lösungen. Meinerseits kann ich nachweisen, daß die Präparate des festen Triphenylmethyls sogar nach monatelangem Aufbewahren an trockner Luft zuweilen noch die Fähigkeit bewahrten, gelbe Lösungen zu geben, die an der Luft den Niederschlag des Triphenylmethylperoxyds bildeten. Diese relative Beständigkeit des festen Triphenylmethyls stellt eine Tatsache dar, welche völlig die auch ohnedies unnötige Annahme, daß die Substanz, deren Valenzen in Lösungen normal gesättigt sind, im festen Zustande mit freien Valenzen existieren könne, ausschließt. Die auf eine unrichtige Molekulargewichtsbestimmung gestützte Gomberg'sche Hypothese des dreiwertigen Kohlenstoffs, welche anfänglich noch einige Berechtigung in den unerwarteten Eigenschaften der von ihm dargestellten Substanz fand, hat in der Gestalt, welche ihr jetzt Gomberg gab, nichts für sich.

23. Mai

2. Juni