

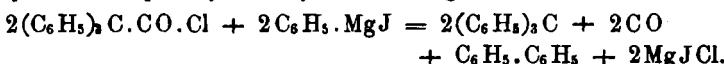
176. Julius Schmidlin: **Triphenylmethyl, Triphenylacet-aldehyd und Triphenylacetanhydrid.**

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

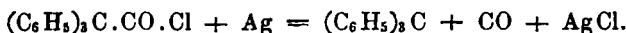
(Eingegangen am 6. April 1910.)

Das Triphenyl-essigsäurechlorid¹⁾ hätte das Material zur Synthese des Pentaphenyl-äthanols abgeben sollen; allein die hierbei auftretenden abnormen Erscheinungen machten eine derartige Verwendung ganz unmöglich.

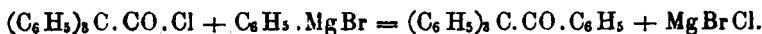
Das Säurechlorid löst sich nämlich in einer Lösung von Phenylmagnesiumjodid auf unter Abspaltung von Kohlenoxyd; auch bei tiefen Temperaturen lässt sich dieser Zerfall des Moleküls in Kohlenoxyd und Triphenylmethyl nur verlangsamen, aber nicht aufhalten:



Die magnesiumorganische Verbindung verhält sich hier ähnlich einem Metall, das einfach Halogen abspaltet. Demgemäß bewirkte auch molekulares Silber denselben Zerfall in Triphenylmethyl und Kohlenoxyd:



Dieser abnorme Reaktionsverlauf bei Verwendung von Phenylmagnesiumjodid bildet nun einen merkwürdigen Kontrast zur Wirkung des analogen Phenylmagnesiumbromids, das mit Triphenylacetylchlorid, ohne Kohlenoxyd auch nur spurenweise abzuspalten, in normaler Weise β -Benzpinakolin liefert:



Diese auffällige Reaktionsverschiedenheit zwischen Phenylmagnesiumjodid und Phenylmagnesiumbromid habe ich bisher in noch drei anderen Fällen beobachtet.

Nur bei Verwendung von Phenylmagnesiumbromid kann man Tetraphenylmethan²⁾ darstellen in einer Ausbeute von 5—10 %. Das Phenylmagnesiumjodid dagegen ergibt bei Einwirkung auf Triphenylchloromethan ausschließlich Triphenylmethyl; die Entstehung von Diphenyl wurde dabei noch besonders nachgewiesen:



¹⁾ Schmidlin und Hodgson, diese Berichte 41, 442 [1908].

²⁾ Gomberg, diese Berichte 39, 1463 [1906]. Fround, diese Berichte 39, 2237 [1906].

Wie Gomberg¹⁾ gezeigt hat, ist β -Benzpinakolin mit Phenylmagnesiumbromid auf keinen Fall in Reaktion zu bringen, während wir nach Kenntnisnahme der eigentümlichen Verschiedenheit mittels des Phenylmagnesiumjodids zur Synthese des langgesuchten Pentaphenyl-äthanols²⁾ gelangen konnten.

Andererseits ließ sich feststellen, daß das dem β -Benzpinakolin isomere *p*-Benzoyl-triphenylmethan nur mit Phenylmagnesiumbromid³⁾, aber nicht mit dem Jodid in Reaktion tritt.

Der abnorme Reaktionsverlauf zwischen Triphenylacetylchlorid und Phenylmagnesiumjodid verschwindet bei aliphatischen Jodiden; aus Äthyljodid erhält man in normaler Weise 1.1.1-Triphenylbutanon.

Triphenyl-acetaldehyd wurde aus Triphenylmethylmagnesiumchlorid und Ameisensäureäthylester bereitet. Die von Staudinger⁴⁾ zur Gewinnung dieses Aldehyds beabsichtigte Reduktion der Triphenyl-essigsäure dürfte hier kaum zum Erfolg führen, da infolge der bekannten großen Haftfestigkeit des Halogens im Säurechlorid⁵⁾ auch bei einem Imidchlorid eine Reaktion mit Magnesium ausgeschlossen erscheint.

Auch der Triphenylacetaldehyd, sowie das Triphenylacetanhydrid zeigen das gemeinsame Merkmal der Triphenylacetylverbindungen, den Triphenylmethylrest nur in lockerer Bindung mit der Carbonylgruppe zu enthalten; beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt spalten beide Körper Kohlenoxyd ab. Das Anhydrid zeigt die dem Säurechlorid und den Estern der Triphenylessigsäure eigentümliche schwere Verseifbarkeit. Der Triphenylacetaldehyd läßt sich ebenso wenig wie der Diphenylacetaldehyd⁶⁾ zur entsprechenden Säure oxydieren; den Angriffspunkt für die Oxydationswirkung scheint die lockere Bindung zwischen dem Triphenylmethylrest und dem Carbonyl zu bilden. Andererseits verhindert der mangelnde Aldehyd-Charakter die Einführung eines weiteren Moleküls Triphenylmethylmagnesiumchlorid, und die Bildung von Hexaphenylpropanol unterbleibt. Ein nicht krystallisierbares, vorläufig unaufgeklärtes Nebenprodukt bei der Aldehyd-Darstellung überraschte durch die intensiv blaugrüne Färbung in konzentrierter Schwefelsäure, die nach kurzem Stehen in eine tief fuchsirote Farbe umschlägt.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1461 [1906].

²⁾ Schmidlin und Wohl siehe nächste Mitteilung.

³⁾ Siehe auch Tschitschibabin, diese Berichte **41**, 2424 [1908].

⁴⁾ Staudinger, diese Berichte **41**, 2219 [1908].

⁵⁾ Schmidlin und Hodgson, diese Berichte **41**, 443 [1908].

⁶⁾ Breuer, Zincke, Ann. d. Chem. **198**, 181 [1879].

Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid auf Triphenylacetylchlorid.

Bildung von Triphenylmethyl.

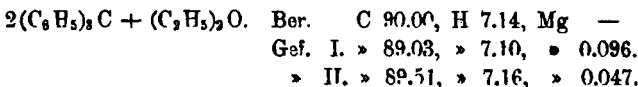
40 g Jodbenzol wurden mit 150 ccm absolutem Äther verdünnt und mit überschüssigem Magnesium in Reaktion gebracht. Die warm filtrierte Lösung wurde bei Zimmertemperatur mit 17 g pulverisiertem Triphenylacetylchlorid versetzt, worauf nach allmählich erfolgter Lösung eine starke Kohlenoxyd-Abspaltung einsetzte. Schon nach zehn Minuten waren 250 ccm Gas abgespalten. Die gesamte Gasmenge wurde aufgefangen, und der im Kolben verbleibende Gasrest wurde mittels Wasserstoff ebenfalls in das Gasometer gedrängt.

Nach 2 Tagen war die Reaktion beendet. Eine Gasanalyse ergab, daß insgesamt 1205 ccm reines Kohlenoxyd bei 12° und 724 mm Druck abgespalten worden sind oder 86.4 % der auf das verwendete Säurechlorid berechneten Menge.

Die in der ätherischen Lösung abgeschiedenen Krystalle wurden im Wasserstoffstrom abfiltriert und wiederholt mit Äther gewaschen. Die Krystalle schmolzen bei 85—90° unter Abspaltung von Äther; sie bestehen aus fast vollkommen reiner Krystallätherverbindung des Triphenylmethyls, verunreinigt mit einer ganz geringen Menge eingeschlossenen Magnesiumchlorids. Ausbeute 4.8 g.

I. 0.2343 g Sbst.: 0.7649 g CO₂, 0.1497 g H₂O. — 0.3974 g Sbst.: 0.0019 g MgSO₄.

II. 0.1836 g Sbst.: 0.6026 g CO₂, 0.1183 g H₂O. — 0.3800 g Sbst.: 0.0009 g MgSO₄.



Peroxydbestimmung. 0.3153 g Sbst., in Benzol gelöst, an der Luft oxydiert, eingedunstet und mit Alkohol ausgekocht, hinterlassen 0.2414 g reinen Triphenylmethylperoxyd. Die Alkohol-Auszüge ergaben 0.0290 g Rückstand. Peroxyd-Ausbeute = 82.7 % der theoretischen Menge.

Nur bei einem einzigen Versuche wurde neben Triphenylmethyl eine ganz geringe Menge des normalerweise zu erwartenden β -Benzpinakolins aufgefunden.

Läßt man dagegen Triphenylacetylchlorid und Phenylmagnesiumjodid in siedender ätherischer Lösung auf einander einwirken, so erhält man ebenfalls unter Kohlenoxyd-Abspaltung statt Triphenylmethyl Triphenylcarbinol und Triphenylmethan.

Aus 21 g Jodbenzol und 15 g Säurechlorid wurden, neben 0.7 g Peroxyd, 4.4 g Triphenylcarbinol erhalten, die auf Ton sorgfältig von der Mutterlauge befreit wurden. Die hernach mittels Petroläther

extrahierten Tonscherben ergaben Auszüge, die 3.5 g reines Triphenylmethan abschieden.

Abspaltung von Kohlenoxyd aus Triphenyl-acetylchlorid mittels molekularem Silber.

10 g Triphenylacetylchlorid wurden in 100 ccm trocknem Benzol gelöst und mit 15 g gut getrocknetem molekularem Silber unter Wasserstoff-Überdruck stehen gelassen. Nach einigen Tagen beginnt die Lösung sich gelb zu färben, und man beobachtet das Aufsteigen von Gasblasen, die sich an den Silberteilchen fortwährend bilden.

Nach mehrmonatigem Stehen wies eine Probe des im Kolben befindlichen Gases einen hohen Gehalt an Kohlenoxyd auf. Die stark gelb gefärbte Lösung entfärbte sich an der Luft und schied Triphenylmethylperoxyd ab.

Bei einem ähnlichen Versuch wurde in der Mutterlauge neben unverändertem Säurechlorid eine geringe Menge von Triphenylacetanhydrid (Schmp. 160°) aufgefunden.

0.1214 g Sbst.: 0.3843 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

$[(C_6H_5)_3C.CO]_2O$. Ber. C 86.02, H 5.37.
Gef. » 86.33, » 5.33.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Triphenylacetylchlorid.

Synthese des β -Benzpinakolins, $(C_6H_5)_3C.CO.C_6H_5$.

20 g Brombenzol werden in ätherischer Lösung mit überschüssigem Magnesiumpulver in die Magnesiumverbindung verwandelt. Zur filtrierten Lösung werden 7 g fein pulverisiertes Triphenylacetylchlorid hinzugefügt. Beim Schütteln und gelinden Erwärmen tritt allmählich völlige Lösung ein; Gasblaschen werden dabei nicht beobachtet. Schon nach zwei Stunden ist die Lösung tief grün gefärbt, und nach 24 Stunden haben sich farblose Krystalle abgeschieden, die beim Zersetzen mit Säure β -Benzpinakolin liefern.

Die ganze Reaktionsflüssigkeit mitsamt den Krystallen wird durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure und Äther zersetzt. Die ätherische Lösung scheidet beim Eindunsten β -Benzpinakolin ab vom Schmp. 178° (korrig. 182°). Ausbeute 4 g.

0.1372 g Sbst.: 0.4526 g CO₂, 0.0707 g H₂O.

$C_{26}H_{20}O$. Ber. C 89.65, H 5.74.
Gef. » 89.96, » 5.72.

Einwirkung von Äthylmagnesiumjodid auf Triphenyl-acetylchlorid.

Triphenylmethyl-äthyl-keton, $(C_6H_5)_3C.CO.C_2H_5$.

20 g Jodäthyl wurden in die Magnesiumverbindung umgewandelt und die Lösung wurde mit 7 g pulverisiertem Triphenyl-essigäurechlorid versetzt. Man beobachtet dabei Erwärmung und lebhafte Gasentwicklung.

Gasanalyse: Von 95.7 ccm des aufgefangenen Gases wurden 89.2 in der Oleum-Pipette, 0.9 ccm von Kupferoxydammoniak absorbiert; es hinterblieb ein nicht brennbarer Gasrest von 5.1 ccm. Das Gas enthielt somit nur äußerst wenig Kohlenoxyd und bestand hauptsächlich aus Äthylen.

Nachdem alles Säurechlorid in Lösung gegangen, beginnt nach einiger Zeit beim Schütteln die Abscheidung eines krystallinischen Pulvers, das sich auch beim kurzen Erwärmen nicht mehr auflöst.

Nach zwölfständigem Stehen des mit Wasserstoff gefüllten Kolbens bildet dessen Inhalt einen weißen Krystallbrei, der wiederholt mit Äther ausgewaschen wurde. Die abfiltrierte Magnesiumverbindung wurde mit verdünnter Salzsäure und Äther zersetzt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdunsten ein Öl, das nach dem Überschichten mit Petroläther im Eisschrank krystallinisch erstarnte. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Petroläther wurde das Keton gereinigt. Schmp. 102—103° (korrig. 103—104°). Ausbeute 2.5 g.

0.1592 g Sbst.: 0.5125 g CO_2 , 0.0940 g H_2O .

$C_{22}H_{20}O$. Ber. C 88.00, H 6.66.

Gef. > 87.79, > 6.56.

Darstellung von Triphenylmethyl mittels Phenylmagnesiumjodid und Triphenylchlormethan.

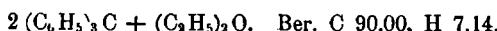
Während Phenylmagnesiumbromid nach Gomberg¹⁾, sowie nach Freund²⁾ bei der Einwirkung auf Triphenylchlormethan 5—10 % Tetraphenylmethan bildet, habe ich gefunden, daß Phenylmagnesiumjodid gar kein Tetraphenylmethan, sondern ausschließlich Triphenylmethyl liefert, das man auf diese Weise darstellen kann.

50 g Jodbenzol werden in 500 ccm absolutem Äther gelöst und mit überschüssigem Magnesiumpulver, das in drei Portionen eingebracht wird, in Reaktion gebracht. In die filtrierte Lösung trägt man unter sorgfältiger Kühlung allmählich 20 g Triphenylchlormethan ein. Die klare, hellrote Lösung scheidet nach zweitägigem Stehen im Eisschrank gut ausgebildete, farblose Krystalle von Triphenylmethyl ab.

¹⁾ Diese Berichte 39, 1463 [1906]. ²⁾ Diese Berichte 39, 2287 [1906].

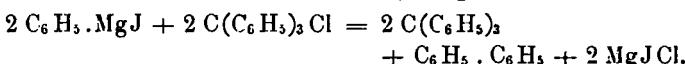
Man gießt die Flüssigkeit ab und wäscht die Krystalle, die fortwährend in einer Wasserstoff-Atmosphäre bleiben, im Kolben mehrmals mit Äther. Nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom wurde die Krystallätherverbindung des Triphenylmethyls, die einen ganz geringen Aschegehalt aufwies, analysiert. Ausbeute 5 g.

0.1977 g Sbst.: 0.6497 g CO₂, 0.1268 g H₂O. — 0.4012 g Sbst.: 0.0008 g MgSO₄.



Gef. » 89.62, » 7.17, Mg 0.04.

Phenylmagnesiumjodid wirkt auf Triphenylchlormethan halogenentziehend wie ein Metall nach der Gleichung:



Es findet somit gleichzeitige Bildung von Diphenyl statt, welche folgendermaßen nachgewiesen wurde.

30 g Jodbenzol wurden in die Magnesiumverbindung verwandelt und die filtrierte Lösung wurde in genau zwei Hälften geteilt.

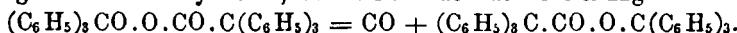
Die eine Hälfte wurde direkt mit Wasser zersetzt, und man bestimmte im Eindampfrückstand mittels Wasserdampf-Destillation die bei der Einwirkung von Magnesium auf das Jodbenzol gebildete Menge Diphenyl; sie betrug 1.19 g.

Die zweite Hälfte des Phenylmagnesiumjodids wurde mit Triphenylchlormethan umgesetzt, und auch hier wurde durch Wasserdampf-Destillation die Menge des Diphenyls bestimmt; sie betrug 1.67 g. Der Mehrbetrag an Diphenyl 1.67 — 1.19 = 0.48 g ist somit neu entstanden durch die Einwirkung des Phenylmagnesiumjodids auf Triphenylchlormethan. Beim vorliegenden Versuch wurden 2 g Peroxyd erhalten, wonach sich die Bildung von 0.59 g Diphenyl berechnen lässt.

Triphenylacetanhydrid, (C₆H₅)₃CO.O.CO.C(C₆H₅)₃.

25 g Triphenylessigsäure werden in 250 ccm konzentriertem Ammoniak und 250 ccm Wasser gelöst. Die filtrierte Lösung wird mit viel Silbernitratlösung und wenig Salpetersäure versetzt, worauf das Silbersalz ausfällt.

12 g gut getrocknetes, fein pulverisiertes, triphenylessigsäures Silber werden in eine Lösung von 4.5 g Triphenylacetylchlorid in 70 ccm trocknem Benzol eingetragen. Nach 5-stündigem Sieden ist die filtrierte Benzollösung chlorfrei geworden. Sie scheidet Krystalle aus, die, wiederholt aus Benzol umkristallisiert, konstant bei 160° (korrig. 163°) unter Aufschäumen schmelzen. Es findet dabei Abspaltung von Kohlenoxyd statt, vermutlich nach der Gleichung:



0.1214 g Sbst.: 0.3843 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 0.1328 g Sbst.: 0.4186 g CO₂, 0.0637 g H₂O.

C₄₀H₃₀O₃. Ber. C 86.02, H 5.37.

Gef. > 86.33, 85.96, > 5.33, 5.32.

0.1056 g Sbst. erniedrigen in 13.16 g Benzol den Gefrierpunkt um 0.076°.

0.2095 g " " " 13.46 g " " " 0.147°.

C₄₀H₃₀O₃. Ber. Mol.-Gew. 558. Gef. Mol.-Gew. 516, 529.

Wie die Ester und das Chlorid¹⁾ der Triphenylessigsäure, so ist auch das Anhydrid sehr schwer verseifbar. 0.2022 g des fein pulverisierten Anhydrids wurden mit 100 ccm 20-prozentiger Kalilauge während einer halben Stunde zum Sieden erhitzt. Es hinterblieben noch 0.0832 g, also 41 % unverändertes Anhydrid. Kochendes Wasser wirkt noch viel träger ein.

Triphenyl-acetaldehyd, (C₆H₅)₃C.CHO.

50 g Triphenylchlormethan wurden mittels 1 g Jod, 20 g Magnesiumpulver und 500 ccm absoluten Äthers in die Magnesiumverbindung übergeführt. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde die ausgeschiedene Magnesiumverbindung in Benzol gelöst und während zwei Stunden gekocht. Alle diese Operationen werden unter andauerndem Einleiten von Wasserstoff durchgeführt.

Auf Zusatz von 13.2 g frisch destilliertem Ameisensäureäthylester tritt tiefe Rotfärbung und starke Erwärmung ein. Man erhitzt die Lösung noch 15 Minuten auf dem Wasserbad und zersetzt vorsichtig mit Wasser und Salzsäure. Die gelbe, getrocknete Benzollösung lässt man eindunsten. Sie gibt eine starke, krystallähnliche Abscheidung, die sich aber wegen ihrer gallertigen, gelatinösen Struktur nicht von der anhaftenden Mutterlauge befreien lässt. Auf Ton gebracht zerfallen die gallertigen Klümpchen nach einiger Zeit zu einem sandigen Pulver. Man lässt deshalb die eingedickte Benzollösung am besten in flachen Schalen völlig eindunsten. Die trockne Masse löst sich ziemlich leicht in Äther; beim Rühren der ziemlich konzentrierten, ätherischen Lösung erfolgt dann nach wenigen Minuten eine reichliche Abscheidung eines weißen, krystallinischen Pulvers, das nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Äther fast unlöslich in Äther geworden ist. Die ätherische Mutterlauge liefert nach längerem Stehen noch mehr von dem Krystallpulver. Ausbeute 14.5 g Aldehyd.

Beim portionenweisen Auskochen mit im ganzen 2 l Äther gingen nur etwa 4 g in Lösung. Die eingeengten ätherischen Lösungen schieden den Aldehyd in Form feiner Krystallblättchen ab, die bei

¹⁾ Diese Berichte 41, 443 [1908].

218° (corr. 223.5°) unter Rotfärbung und Gasentwicklung schmelzen. Es findet Abspaltung von Kohlenoxyd statt.

Auch aus Benzol läßt sich der reine Aldehyd umkrystallisieren; man erhält ihn allerdings nur als undeutlich krystallinisches Pulver ausgeschieden.

0.1563 g Sbst.: 0.5040 g CO₂, 0.0824 g H₂O. — 0.1514 g Sbst.: 0.4893 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

C₂₀H₁₆O. Ber. C 88.23, H 5.88.

Gef. > 87.94, 88.14, > 5.86, 5.96.

Gefrierpunktserniedrigung von 0.1718 g Sbst. in 20.7456 g Benzol 0.093°.

» 0.4322 g » 20.7456 g > 0.223°.

C₂₀H₁₆O. Ber. Mol.-Gew. 272. Gef. Mol.-Gew. 445, 467.

Das zu hoch gefundene Molekulargewicht röhrt wohl davon her, daß ein Teil des Aldehyds bloß kolloidal gelöst ist. Die Neigung des Aldehyds, in Benzol kolloidale Lösungen zu bilden, würde auch mit der gallertigen Form der Abscheidung dieser Substanz aus Benzolösung in Übereinstimmung stehen.

Die bei der Aufarbeitung des Aldehyds abfallenden Mutterlaugen enthalten große Mengen eines nicht krystallisierbaren Nebenproduktes, das in konzentrierter Schwefelsäure eine ganz auffällig intensive, blau-grüne Färbung erzeugt, die beim Stehen tief fuchsinrot wird. Es ist kaum wahrscheinlich, daß hier das Hexaphenylpropanol vorliegt, denn ich habe den Aldehyd noch nicht mit Triphenylmethyl-magnesium-chlorid in Reaktion bringen können. Reiner Triphenylacetaldehyd löst sich nicht in konzentrierter Schwefelsäure und färbt letztere nur ganz schwach grün; eine allfällig auftretende blau-grüne Färbung röhrt von dem erwähnten Nebenprodukt her. In heißer Schwefelsäure löst sich der Aldehyd mit tief roter Farbe unter kaum merklicher Kohlenoxyd-Abspaltung.

Der Triphenylacetaldehyd läßt sich ebensowenig wie der Diphenylacetaldehyd¹⁾ zur entsprechenden Säure oxydieren.

0.6040 g Sbst., mit 0.15 g Chromsäure in Eisessig oxydiert, ergeben nach dem Fällen mit Wasser 0.2557 g wasserunlösliches Produkt, das sich teilweise in Petroläther löst und daraus krystallisiert (Schmp. 75—103°). Der Körper färbt konzentrierte Schwefelsäure intensiv blaugrün, nach einem Stehen wird die Farbe rot.

¹⁾ Breuer, Zincke, Ann. d. Chem. 198, 181 [1879].