

5. Bülow<sup>1)</sup> verlangt zur Stütze der alten Auffassung die Überführung der Pyrazol-carbonsäureester in Pyrazolin-carbonsäureester; nun lassen sich wohl *N*-Phenyl-pyrazole<sup>2)</sup> leicht zu den zugehörigen Pyrazolinen reduzieren, nicht aber das Pyrazol<sup>3)</sup> selbst, so daß die Beständigkeit der Pyrazol-carbonsäureester gegen Reduktionsmittel ganz dem Verhalten ihrer Muttersubstanz entspricht. Dann aber dürfte, um die Beweiskraft der umgekehrten Reaktion, der so leicht erfolgenden Oxydation der Pyrazolin- zu Pyrazol-carbonsäuren<sup>4)</sup>, zu erschüttern, die bloße Behauptung Bülows<sup>5)</sup> von der äußerst leichten Bildung der Pyrazole aus »Azinen« wegen der enormen inneren Beständigkeit des Pyrazolringes doch nicht genügen; sind doch eben derartige glatte Oxydationen offener Ketten zu Heterocyclen mittels alkalischer Ferricyanalkalium-Lösung oder mittels Luftsauerstoff meines Wissens bisher noch nicht beobachtet worden.

Es liegt somit keinerlei Anlaß vor, die alte Buchnersche Anschauung über die Konstitution der Pyrazolin-carbonsäuren zu verlassen.

### 35. M. Gomberg: Über Triphenylmethyl-oxyd.

(Eingegangen am 13. Januar 1913.)

Im soeben erschienenen Heft von Liebigs Annalen berichtet Schlenk<sup>6)</sup>, daß es ihm nicht gelungen sei, Triphenylmethyl-oxyd mit Hilfe der sonst für ähnliche Zwecke benutzbaren Reaktionen zu erhalten. Aus diesem negativen Resultat schließt er: Es erscheint recht unwahrscheinlich, daß Triphenylmethyl-oxyd überhaupt existenzfähig ist.

Schlenks Beobachtungen in Bezug auf die anomale Wirkung des Silberoxyds auf das Triphenyl-chlor-methan können wir nur bestätigen. Nachdem wir uns aber eingehender mit der Einwirkung verschiedener Metalloxyde auf dieses Triphenylmethyl-Derivat beschäftigt hatten, stellte es sich heraus, daß Quecksilber-oxyd normal reagiert und fast quantitativ Triphenylmethyl-oxyd gibt. Unter Zuhilfenahme dieser Reaktion wurde im hiesigen Laboratorium dann noch eine ganze Anzahl von Triarylmethyl-oxiden dar-

<sup>1)</sup> B. 45, 530, 3350 [1912].

<sup>2)</sup> Knorr, B. 26, 101 [1893].

<sup>3)</sup> Buchner, A. 273, 266 [1893].

<sup>4)</sup> Buchner, B. 45, 118 [1912].

<sup>5)</sup> B. 45, 530 [1912].

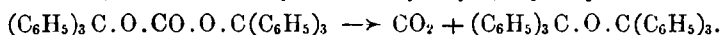
<sup>6)</sup> A. 394, 180 [1912].

gestellt; hierbei erkannten wir jedoch, daß manche Verbindungen, die von verschiedenen Autoren als »Triarylmethyl-oxyde« schon früher beschrieben worden sind, in Wirklichkeit eine andere Konstitution besitzen dürften.

Das Triphenylmethyl-oxyd (Schmp. 235—237°) selbst und andere ähnliche Oxyde sind durchaus stabile Substanzen und sogar beständiger als die entsprechenden Peroxyde.

Die Art der Darstellung und die Eigenschaften dieser neuen Klasse von Körpern habe ich bereits ausführlich in einer Abhandlung geschildert, die auf dem 8. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie (New York, September 1912) verlesen wurde<sup>1)</sup>. Die betr. Mitteilung wird demnächst im Journal of the American chemical Society erscheinen.

Inzwischen haben wir noch eine zweite Reaktion aufgefunden, mit deren Hilfe Triphenylmethyl-oxyd dargestellt werden kann. Sie gründet sich auf die Beobachtung, daß Triphenylmethyl-carbonat (Schmp. 205—210°), wenn man es mit Kupfer als Katalysator auf 140° erhitzt, in Kohlendioxyd und Triphenylmethyl-oxyd zerfällt:



Unter den Metallsulfiden, die wir zur Einwirkung auf Triarylchlor-methane brachten, scheint das Bleisulfid für die Darstellung von Triarylmethyl-sulfiden am besten geeignet zu sein.

Molekulargewicht des Triphenylmethyls. — Schlenk<sup>2)</sup> und Schmidlin<sup>3)</sup> sind unter Anwendung der ebullioskopischen Methode und Benutzung von Benzol als Lösungsmittel hinsichtlich des Molekularzustandes des Triphenylmethyls bei etwa 80° zu entgegengesetzten Schlußfolgerungen gekommen. Der erstere ist der Ansicht, die Gegenwart der monomolekularen Form bis zu einem Betrage von 30% nachgewiesen zu haben, während der letztere eine solche Folgerung auf Grund seiner eignen experimentellen Ergebnisse nicht für gerechtfertigt hält. Schlenk hat augenscheinlich übersehen, daß das Molekulargewicht des Triphenylmethyls bereits vor längerer Zeit von Gomberg und Cone<sup>4)</sup> mit Hilfe der kryoskopischen Methode bei verschiedenen Temperaturen bestimmt worden ist, und zwar auch bei 80° unter Verwendung von Naphthalin als Lösungsmittel.

Gomberg und Cone hatten damals aus ihren Versuchen den Schluß gezogen, daß zwar die erhaltenen niedrigen Werte (412—420,

<sup>1)</sup> Eine kurze Beschreibung des Triphenylmethyl-oxyds übermittelte ich schon im April 1912 Hrn. J. Schmidlin für seine demnächst erscheinende Monographie: »Über Triaryl-methyle«.

<sup>2)</sup> A. 394, 179 [1912].      <sup>3)</sup> B. 45, 3181 [1912].

<sup>4)</sup> B. 37, 2039, 2049 [1904]; Wieland, B. 42, 3028 [1909].

ber. für  $[(C_6H_5)_3C]_2$ : 486) auf das Vorhandensein von monomolekularen Triphenylmethyl-Molekülen hinweisen könnten, daß aber gleichzeitig eine teilweise Zersetzung des Kohlenwasserstoffs bei dieser hohen Temperatur nicht ausgeschlossen wäre. Die neuesten, unter Aufwendung besonderer Sorgfalt von Schmidlin erhaltenen Resultate scheinen nun den letzteren Teil unserer damaligen Annahme zu bestätigen. Schlenks Resultate dagegen, die nur auf ebullioskopischem Wege gewonnen wurden, müssen schon aus diesem Grunde weniger zuverlässig erscheinen als die unserigen, die wir seinerzeit mittels des kryoskopischen Verfahrens erhalten hatten.

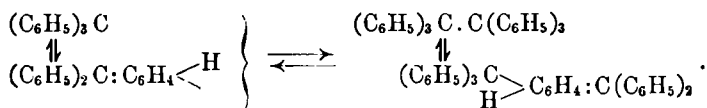
Zusammen mit H. L. Cone habe ich inzwischen noch eine Serie von Molekulargewichtsbestimmungen des Triphenylmethyls mit flüssigem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel durchgeführt, um bei diesem Kohlenwasserstoff die Wirkung eines Lösungsmittels festzustellen, von dem man weiß, daß es seiner Natur nach dissoziierend wirkt. Die Resultate, die wir hierbei erhalten haben, stimmen aber nicht genügend unter einander überein, um eine Veröffentlichung an dieser Stelle gerechtfertigt erscheinen zu lassen. Wir beabsichtigen jedoch, die Versuche zu wiederholen, und zwar unter Verbesserung der bisher von uns benutzten experimentellen Hilfsmittel.

Es ist in den letzten Jahren üblich geworden, die dimolekulare Form des Triphenylmethyls als Hexaphenyl-äthan zu bezeichnen. So plausibel diese Ansicht auch von vornherein erscheinen mag, so dürfte es doch angebracht sein, daran zu erinnern, daß sie des experimentellen Beweises bis jetzt noch entbehrt. Denn in keinem einzigen Falle ist Triphenylmethyl erhalten worden, wenn man ein teilweise phenyliertes Äthan-Derivat auch noch so behutsam vollständig zu phenylieren versuchte. Andererseits aber bekommt man stets Triphenylmethyl, wenn man sich bemüht, zwei Methan-Reste an einander zu ketten, um so zum Hexaphenyl-äthan zu gelangen. Welche Konstitution soll man nun unter diesen Umständen der dimolekularen Form des Triphenylmethyls zusprechen? Es kann sich hierbei zunächst lediglich um eine Assoziation handeln, also um dieselbe Ursache, welche die Fettsäuren, die Nitrile usw. veranlaßt, in einer höher kondensierten Form und nicht im monomolekularen Zustand aufzutreten. Für diese Hypothese würde unter anderem die Tatsache sprechen, daß die meisten Triarylmethyle in der Regel als teilweise oder auch als vollkommen monomolekular befunden worden sind. Wenn man aber diesen Erklärungsversuch nicht für ausreichend erachten will, um den dimolekularen Zustand des einfachen Triphenylmethyls zu erklären, dann kann und darf die Formel von Jacobson<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> B. 38, 196 [1905].

bei der Diskussion nicht gänzlich unberücksichtigt bleiben, zumal sie in den experimentellen Ergebnissen eine starke Stütze gefunden hat<sup>1)</sup>.

Alles in allem scheint jedoch das gesamte Verhalten des Triphenylmethyls und seiner Analogen vorläufig am besten durch die folgende Gleichgewichtsformel ausgedrückt zu werden:



Ann Arbor, Michigan, Dezember 1912.

### 36. J. v. Braun und H. Deutsch:

#### Darstellung höhermolekularer aliphatischer gechlorter Amine.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 16. Januar 1913.)

Während von den niederen halogenierten Aminen,  $\text{Cl.X.NH}_2$ , die Verbindungen der Äthan- und Propan-Reihe  $[\text{Br}(\text{CH})_2.\text{NH}_2$  und  $\text{Br}(\text{CH})_3.\text{NH}_2]$  nach der Gabrielschen Phthalimid-Methode<sup>3)</sup> und das Derivat der Pentanreihe  $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_5.\text{NH}_2]$  nach dem Braunschen Chlorphosphor-Verfahren<sup>4)</sup> sehr leicht zugänglich sind, während ferner die Verbindung der Butanreihe  $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_4.\text{NH}_2]$ <sup>5)</sup>, dann einige alkylierte Verbindungen der Pentanreihe<sup>6)</sup> und endlich das Chlorhexyl- und Chlorheptyl-amin  $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_6.\text{NH}_2$  und  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_7.\text{NH}_2]$ <sup>7)</sup> sich zwar in viel umständlicherer Weise, aber immerhin in greifbarer Menge fassen lassen, sind die Homologen mit noch längerer Kohlenstoffkette bis jetzt so gut wie gar nicht zugänglich. Wohl konnte der eine von uns feststellen, daß die Bis-imidchloride, die aus benzylierten Diaminen  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.NH}(\text{CH}_2)_x.\text{NH.CO.C}_6\text{H}_5$  mit Chlorphosphor ge-

<sup>1)</sup> Gomberg und Cone, B. **39**, 3274 [1906]; Gomberg, B. **40**, 1886 [1907].

<sup>2)</sup> Gomberg, B. **40**, 1884 [1907].

<sup>3)</sup> B. **21**, 1053, 2665 [1888].

<sup>4)</sup> B. **37**, 2915 [1904].

<sup>5)</sup> B. **24**, 3231 [1891]; ferner B. **39**, 4121 [1906]; **42**, 1254 [1909].

<sup>6)</sup> Vergl. z. B. B. **28**, 1203 [1895].

<sup>7)</sup> J. v. Braun und A. Steindorff, B. **38**, 3083 [1905]; J. v. Braun und C. Müller, B. **39**, 4110 [1906].