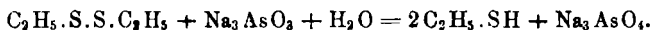


Einwirkung von Äthyl-disulfid auf tertiäres Natriumarsenit. 5 g Äthyl-disulfid (C. A. F. Kahlbaumasches und ein selbst gewonnenes Präparat) wurde in einer Druckflasche mit einer Lösung von 5 g As_2O_3 in 40 g 15-prozentiger Natronlauge geschüttelt. Unter Selbsterwärmung trat sofort Reaktion ein. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch $\frac{1}{2}$ Sde. im siedendem Wasserbade erhitzt. Die erkaltete Flüssigkeit erstarrte zu einem Brei von Krystallnadeln, welche sich als tertiäres Natriumarsenat erwiesen. Außerdem enthielt die Flüssigkeit noch Äthyl-mercaptan, welches an der Blauviolett-färbung mit Nitroprussidnatrium-Lösung erkannt wurde. Der Verlauf der Reaktion hat somit stattgefunden nach:



Zur weiteren Aufklärung dieses merkwürdigen Verhaltens von Äthyl-disulfid werde ich noch das Verhalten einiger anderer organischer Disulfide gegen Natriumarsenit untersuchen.

Vorstehende Arbeit wurde im staatlichen hygienischen Institut Hamburg, chemische Abteilung, ausgeführt.

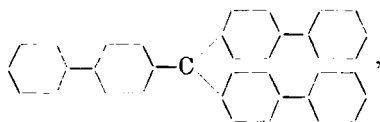
177. Wilhelm Schlenk: Über Tri-biphenyl-methyl. Entgegnung auf die gleichbenannte Abhandlung von J. Schmidlin.

(9. Mitteilung über Triaryl-methyle.)

[Aus dem Chem. Labor. der Kgl. Bayer. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. April 1913.)

Vor kurzem hat J. Schmidlin in diesen Berichten¹⁾ Mitteilung über Beobachtungen gemacht, nach welchen das von mir dargestellte Tri-biphenyl-methyl,



ein Gemisch zweier isomerer Kohlenwasserstoffe sein soll. Schmidlin glaubt nämlich, in der Lösung der Verbindung neben dem von mir beschriebenen violetten Kohlenwasserstoff, den er » α -Tri-biphenyl-methyl« nennt, einen blauen (» β -Tri-biphenyl-methyl«) gefunden zu haben. Zu diesen beiden Kohlenwasserstoffen will Schmidlin auch die entsprechenden isomeren Tribiphenyl-carbinole und Tribiphenyl-chlor-methane isoliert haben.

¹⁾ B. 45, 3171 [1912].

Was die theoretische Erklärung seiner Beobachtungen anlangt, so äußert sich Schmidlin folgendermaßen:

»Die ganz unerwartete, höchst merkwürdige Isomerie der beiden verschiedenfarbigen Tribiphenyl-methyle dürfte sich strukturechemisch kaum deuten lassen«. Und ferner: »Es bleibt hier vielleicht nichts anderes übrig, als eine Verschiedenheit der vierten Methankohlenstoff-Valenzen, etwa im Sinne Baeyers, anzunehmen.«

Diese Betrachtungen Schmidlins scheinen mir geeignet, in das endlich geklärte Gebiet der Triaryl-methyle neuerdings einige Verwirrung zu bringen¹⁾. Ich halte es deshalb für notwendig, meinen Aufklärungen von Schmidlins merkwürdigen Beobachtungen Folgendes voranzustellen:

Das von mir und T. Weickel dargestellte Tribiphenyl-methyl ist ein vollkommen einheitlicher Körper, bezüglich dessen die von uns gemachten Angaben in allen Punkten zu Recht bestehen bleiben. Alle von Schmidlin beschriebenen Isomerie-Erscheinungen existieren tatsächlich nicht. Nur durch Verwendung eines unreinen Ausgangsmaterials hat Schmidlin stets verwandte Verbindungen neben einander erhalten, die übrigens auch keineswegs im Verhältnis der Isomerie zu einander stehen.

Die Methode, nach welcher ich und T. Weickel das Tribiphenyl-carbinol (als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Tri-biphenyl-methyl) darstellten, bestand darin, daß wir die Grignard-sche Magnesiumverbindung von *p*-Jod-biphenyl auf Di-biphenyl-keton oder Biphenyl-*p*-carbonsäureester einwirken ließen. Unsere Ausbeuten an Tri-biphenyl-carbinol schwankten dabei und waren nicht gerade befriedigend.

Schmidlin hat nun bei seinen Versuchen das unschwer, aber etwas umständlich darzustellende *p*-Jod-biphenyl ersetzt durch das nach G. Schultz²⁾ mittels einfacher Bromierung von Biphenyl erhältliche *p*-Brom-biphenyl, und letzteres in einer von ihm genau beschriebenen Weise nach der Grignardschen Methode auf Di-biphenyl-keton einwirken lassen. Er erhielt dabei, abgesehen von zwei Nebenprodukten³⁾ (Di-biphenyl und Tri-biphenyl-methan), gleichzeitig

¹⁾ In jüngster Zeit wurde bereits von O. Stark und O. Garben (B. 46, 661 [1913]) auf die Arbeit Schmidlins Bezug genommen.

²⁾ A. 174, 207 [1874].

³⁾ Schmidlin bemerkt in seiner Abhandlung, diese zwei »neuen« Kohlenwasserstoffe hätten sich meiner Aufmerksamkeit entzogen. Das stimmt insofern nicht ganz, als ich damals nach diesen für mich ziemlich interesselosen, bei meiner Methode jedenfalls in minimalen Quantitäten entstehenden Nebenprodukten gar nicht fahndete. Hingegen hat sich, was die genannten Kohlen-

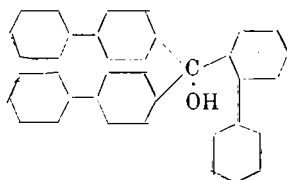
zwei verschiedene Carbinole, von denen das eine (nach der Überführung in Carbinolchlorid) mit Kupferpulver ein rotes »Methyl«, das andere ein blaues lieferte.

Die Elementaranalysen der beiden Carbinole, die Halogenbestimmungen der Carbinolchloride und die Molekulargewichtsbestimmungen der beiden »Methyle« ergaben Schmidlin Werte, nach welchen man allerdings glauben könnte, die Substanzen seien wirklich isomer. Eine selbstverständliche Voraussetzung zu dieser Annahme wäre freilich, daß sich die wiedergegebenen analytischen Daten auf reines Material beziehen; dies ist aber, soweit es sich um die neuen Verbindungen handelt, sicherlich durchaus nicht der Fall.

Bei der Prüfung der naheliegenden Frage, ob das verwendete *p*-Brom-biphenyl genügend rein war, begnügte sich Schmidlin mit der Konstatierung der Abwesenheit von *o*-Brom-biphenyl¹⁾. Da er diese Verbindung nicht fand, war er der Meinung: »Die einzige Verunreinigung des destillierten *p*-Brom-biphenyls besteht aus Biphenyl.« Das war ein verhängnisvoller Irrtum; denn das nach Schultz durch direkte Bromierung von Biphenyl dargestellte *p*-Brom-biphenyl enthält stets *p,p'*-Dibrom-biphenyl und ist nach meinen Erfahrungen vollkommen von diesem auch durch fraktioniertes Destillieren und oftmals wiederholtes Umkrystallisieren kaum zu trennen. Das Vorhandensein von Dibrom-biphenyl ist aber, wie ich bestimmt festgestellt habe, die Ursache der Bildung von Schmidlins vermeintlichem »isomeren« Tri-biphenyl-carbinol, -carbinolchlorid und -methyl. Indem das Dibromid nach der Grignardschen Reaktion mit 2 Molekülen

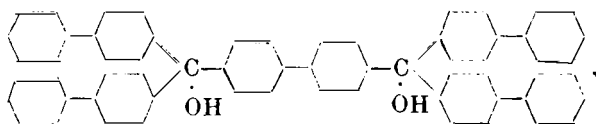
wasserstoffe betrifft, Schmidlins Aufmerksamkeit entzogen, daß der eine von ihnen, nämlich das Di-biphenyl, eine längst bekannte Verbindung ist, welche zum erstenmal von Schmidt und Schultz (A. 203, 134 [1880]), dann von Noyes und Ellis (Am. 17, 620 [1895]), und zuletzt von Ullmann (A. 332, 51 [1904]) dargestellt wurde.

¹⁾ Das aus Di-biphenyl-ke-ton und *o*-Brom-biphenyl (bezw. *o*-Jod-biphenyl) erhältliche Di-*p*-biphenyl-mono-*o*-biphenyl-carbinol,



ist von meiner Mitarbeiterin A. Herzenstein vor einigen Jahren dargestellt worden (Dissertation, Zürich 1911). Es ist nicht identisch mit dem von Schmidlin als » β -Tribiphenyl-carbinol« bezeichneten Körper.

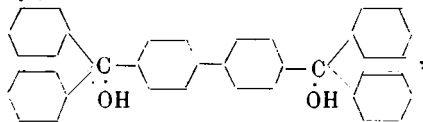
Di-biphenyl-keton reagiert, gibt es Veranlassung zur Bildung eines Carbinols der folgenden Konstitution:



das ich als *p,p'*-Biphenylen-bis-[di-biphenyl-carbinol]¹⁾ bezeichnen möchte, und welches Schmidlins vermeintliches β -Tri-biphenyl-carbinol repräsentiert. Daß Schmidlins Ausbeute an diesem Carbinol variierte, ist sehr begreiflich; sie wechselte vermutlich mit dem Grade der Verunreinigung des angewandten *p*-Brom-biphenyls durch *p,p'*-Di-brom-biphenyl. Ganz reines *p*-Brom-biphenyl, wie es nach Bamberger²⁾ durch Einwirkung von Benzol auf *p*-Brom-benzoldiazon-anhydrid erhalten wird, liefert, wie ich fand, natürlich ebenso wie das von mir empfohlene *p*-Jod-biphenyl bei der Grignardschen Reaktion auch keine Spur von Schmidlins vermeintlichem » β -Carbinol«.

Wie sind nun mit dieser einfachen Lösung des vermeintlichen Isomerieproblems Schmidlins analytische Resultate in Einklang zu bringen? Die veröffentlichten Daten lassen erkennen, daß Schmidlin davon weit entfernt war, das neue Carbinol [und dessen Derivate: Carbinolchlorid und freies »Methyl«] in reinem Zustand in Händen zu haben, daß vielmehr die Substanz in dem Zustand, in welchem er sie für rein hielt, ein Gemisch von viel Tri-biphenyl-carbinol mit nur wenig von dem neuen Carbinol gewesen sein kann. Die Elementaranalysen des » β -Tri-biphenyl-carbinols« selbst lassen einen bestimmten Schluß in dieser Hinsicht allerdings nicht zu, weil die Werte für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der beiden Carbinole ziemlich nahe beisammen liegen. Ein sehr bestimmtes Kriterium ist dagegen der von Schmidlin gefundene Chlorgehalt seines neuen Carbinolchlorids, der sich für das reine *p,p'*-Biphenylen-bis-di-biphenyl-chlor-methan um fast $1\frac{1}{2}$ % höher berechnet. Vor allem aber bietet einen bestimmten Maßstab zur Beurteilung der Reinheit der Schmidlinschen Präparate

¹⁾ Die Verbindung ist ein Analogon von Tschitschibabins Bis-diphenylmethylol-biphenyl,



das nach obiger Bezeichnungsweise *p,p'*-Biphenylen-bis-diphenyl-carbinol zu nennen wäre.

²⁾ B. 29, 470 [1896].

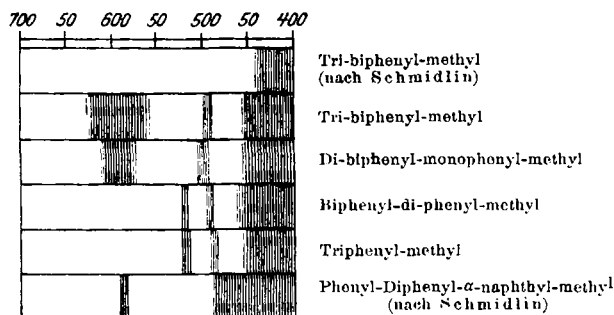
der Wert, welchen das vermeintliche β -Tri-biphenyl-methyl¹ bei der Molekulargewichtsbestimmung lieferte. Schmidlin fand nämlich als Molekulargewicht den Wert 518, während für das reine *p,p'*-Biphenylen-bis-[di-biphenyl-methyl] sich 788, für Tri-biphenylmethyl hingegen 471 berechnet. Es läßt sich das wohl nur so erklären, daß bei weitem die Hauptmenge von Schmidlins Substanz aus wirklichem Tri-biphenylmethyl bestand.

Kaum verständlich ist allerdings, wie Schmidlin zur Ansicht kommen konnte, seine Substanzen der vermeintlichen β -Reihe² seien rein. Offenbar hat er sich zu dieser Annahme bestimmen lassen durch die Beobachtung, daß der ungesättigte Kohlenwasserstoff, welchen er als β -Tri-biphenyl-methyl¹ ansprach, in Lösung rein blau war und fürs Auge die Farbe des wirklichen Tri-biphenyl-methyls nicht mehr erkennen ließ; allerdings nur für das bloße Auge, denn Schmidlin gibt selbst zu, daß das Spektrum seines Präparates noch schwach das Absorptionsband des wahren Tri-biphenyl-methyls zeigte. Nun ist aber das blaue *p,p'*-Biphenylen-bis-[di-biphenyl-methyl], wie ich fand, dem rotviolettten Tri-biphenyl-methyl an Farbstärke so außerordentlich überlegen, daß es, in einigermaßen nennenswerten Mengen dem letzteren beigemischt, dessen Farbe vollkommen überdeckt.

Was übrigens das Spektrum des Tri-biphenyl-methyls anlangt, so ist Schmidlin auch in diesem Punkt ein Irrtum unterlaufen. Dies zeigt am besten eine Gegenüberstellung des von Schmidlin veröffentlichten Spektrums vom Tri-biphenyl-methyl mit den Spektren der ganzen Serie der mit Biphenyl substituierten Triaryl-methyle, mit dem Spektrum des Triphenylmethyls, und schließlich mit dem von Schmidlin selbst veröffentlichten Spektrum des Phenyl-biphenyl- α -naphthyl-methyls¹). Die hier wiedergegebenen Spektren sind allerdings nur qualitative; sie lassen aber als Charakteristikum für die Lichtabsorption der ganzen Körpergruppe ein intensives Band erkennen, welches in jedem einzelnen Fall auf der Seite des kurzwelligen Lichtes liegt. In dem von Schmidlin für das Tri-biphenyl-methyl veröffentlichten Spektrum fehlt dieses charakteristische Band. Und warum? Schmidlin sagt zwar selbst, daß er das Spektrum nie ohne das in der Gegend von $600\text{ }\mu$ liegende Band erhalten habe; da dieses Band aber ungefähr zusammenfällt mit einem solchen des von ihm als β -Tri-biphenyl-methyl bezeichneten blauen, ungesättigten Kohlenwasserstoffes, so nimmt Schmidlin kurzer Hand an, sein Auftreten beim Tri-biphenyl-methyl rühre von einer Verunreinigung

¹) Vergl. ferner die von K. H. Meyer und H. Wieland (B. 44, 2559 [1911]) veröffentlichten Spektren von Triphenyl-methyl, Tritolyl-methyl, *p*-Tritolyl-methyl, *p*-Trichlortriphenyl-methyl und *p*-Trijodtriphenyl-methyl.

seines Materials durch diese blaue Verbindung her, und unterläßt seine Wiedergabe auf dem Spektralbild.



Mit der zweifachen Lichtabsorption des Tribiphenyl-methyls ist natürlich auch Mehrfarbigkeit der Lösung verbunden; dies führt mich zur Berichtigung eines weiteren Irrtums von Schmidlin. Schmidlin beginnt seine Veröffentlichung mit folgenden Sätzen:

»Das von Schlenk entdeckte Tribiphenyl-methyl ist ein Gemisch von zwei Isomeren, einem rot gefärbten und einem blau gefärbten Kohlenwasserstoff. Einige Anhaltspunkte hierfür geben schon die von Schlenk gemachten Angaben über die Farbe des Tri-biphenyl-methyls. Erhitzt man die Benzollösung des Tribiphenyl-carbinolchlorids mit Kupferpulver, so nimmt die Lösung zu Anfang stets eine blaugrüne Färbung an, wird dann violettrot und zuletzt geradezu violettschwarz.«

Was ich damals auf Grund exakterer Versuche geschrieben, behält trotz Schmidlins gegenteiliger Meinung seine volle Gültigkeit. Zum Zweck, sich davon zu überzeugen, empfehle ich Hrn. Schmidlin zweierlei: 1. sich die Farbe seines reinsten Tribiphenyl-methyls in sehr starker Verdünnung, oder was dasselbe ist, in dünnster Schicht (also die Farbe, mit welcher z. B. die benzolischen Lösungen tingieren) anzusehen: sie ist blaugrün; 2. eine kalte, luftfreie benzolische Lösung von recht wenig reinstem Tribiphenyl-chlormethan mit Kupferbronze zu versetzen und ganz langsam anzuwärmen: es tritt zuerst stets die grünliche Färbung der verdünntesten Tri-biphenyl-methyl-Lösung auf¹⁾. Diese blaugrüne Färbung rührt aber durchaus nicht, wie Schmidlin meint, von Verunreinigung her und hat mit der reinen, in der Nuance vollkommen verschiedenen Blaufärbung

¹⁾ Bei konzentrierteren Lösungen und besonders, wenn man das Kupferpulver zu bereits erhitzten Lösungen des Chlormethans fügt, bildet sich das Tribiphenyl-methyl so rasch, daß die Farbe der verdünntesten Lösungen kaum zu beobachten ist, was den Anschein erwecken kann, als sei die Lösung von Anfang an rot.

vom *p,p'*-Biphenylen-bis-[di-biphenyl-methyl] absolut nichts zu tun. Ich konstatiere also mit allem Nachdruck, daß Schmidlins Behauptung, ich hätte als Tri-biphenyl-methyl ein Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe in Händen gehabt, ausschließlich auf experimentellen Irrtümern Schmidlins fußt und jeder tatsächlichen Begründung entbehrt.

Noch einige Punkte in Schmidlins Abhandlung bedürfen einer kurzen Besprechung. In einer Anmerkung (S. 3176) schreibt Schmidlin, daß die von mir und T. Weickel für die Darstellung von Tri-aryl-methylen zuerst vorgeschlagene Kupferbronze Wasser und Fett enthält und deshalb vor der Verwendung nach einer von ihm gegebenen Vorschrift gereinigt werden muß. Es ist offenbar Schmidlin entgangen, daß ich die gleiche Beobachtung in diesen Berichten¹⁾ längst mitgeteilt und gleichzeitig eine Vorschrift zur Reinigung (Erhitzen in einem Wasserstoffstrom) gegeben habe, welche mindestens viel weniger zeitraubend ist als die von ihm vorgeschlagene Methode.

Schließlich konstatiere ich mit Vergnügen, daß die von Schmidlin ausgeführte optische Untersuchungsmethode des Lösungszustandes von Triphenyl-methyl in siedendem Benzol zu einem Resultat geführt hat, welches mit dem von mir auf ebullioskopischem Weg erhaltenen in recht befriedigender Übereinstimmung steht. Warum dagegen die von Schmidlin ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode zu anderen Ergebnissen geführt haben, entzieht sich meiner Beurteilung.

Mit der exakten Untersuchung des *p,p'*-Biphenylen-bis-[di-biphenyl-carbinols] und seiner Derivate bin ich zurzeit noch beschäftigt. Zu seiner Reindarstellung erwies sich von zwei in Betracht kommenden Wegen — Kondensation von *p,p'*-Dijod-biphenyl mit (2 Mol.) Di-biphenyl-keton nach Grignard oder Synthese aus *p,p'*-Dibiphenyl-carbonsäureester und Jod-biphenyl (4 Mol.) nach Grignard — der letztere als der günstigere. Ich hoffe, Näheres darüber mitteilen zu können.

Bei der Ausführung der für die vorliegende Arbeit notwendigen Versuche erfreute ich mich der eifrigen Mitarbeit des Hrn. cand. chem. C. Bornhardt.

¹⁾ B. 44, 1172 Anm. [1911].