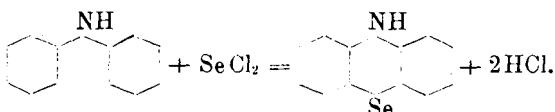


Es mag nebenbei hier noch bemerkt werden, daß Cornelius die Bildungsreaktion des Selenodiphenylamins in der Formulierung nicht ganz richtig wiedergibt:



Das Selenchlorür hat bekanntlich nicht die Formel SeCl_2 , sondern Se_2Cl_2 . Dementsprechend verläuft die Reaktion auch keineswegs so glatt, wie es obige Gleichung erfordern sollte. Es scheidet sich u. a. immer eine beträchtliche Menge von Selen aus. Ob die Reaktion in Wirklichkeit nicht noch komplizierter ist (mancherlei spricht dafür), bleibe dahingestellt.

Nachschrift.

Ganz kürzlich ist es geglückt, auf anderem Wege einen blauen Farbstoff zu gewinnen, in welchem höchstwahrscheinlich Selenmethylenblau vorliegt. Da indessen die Substanz noch nicht analyseinrein erhalten werden konnte, so möchte ich erst später darauf zurückkommen.

58. W. Schlenk und Johanna Holtz: Über eine Verbindung des Stickstoffs mit fünf Kohlenwasserstoff-Resten.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

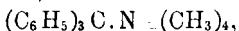
(Eingegangen am 26. Januar 1916.)

Bekanntlich ist es bis jetzt noch nie gelungen, Verbindungen darzustellen, in welchen ein Stickstoffatom mit fünf Kohlenwasserstoffresten verknüpft ist. Der Bildung von Körpern der allgemeinen Formel:



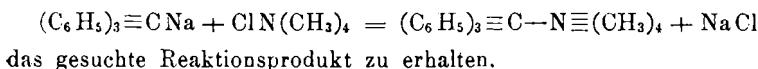
worin R einwertige (gleiche oder verschiedene) Kohlenwasserstoffreste bedeutet, schien stets die Ungleichartigkeit der fünf Valenzen des Stickstoffs hindernd im Wege zu stehen.

Die merkwürdige Fähigkeit des Triphenylmethan-Restes, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-$, mit Alkalimetallen zu stabilen Verbindungen zusammenzutreten, regte uns zu Versuchen an, diesen Rest mit der metallähnlichen Tetramethylammonium-Gruppe zu vereinigen, d. h. das Triphenylmethyl-tetramethyl-ammonium,



zu synthetisieren, eine Substanz, welche in Bezug auf die Substituenten des Stickstoffs der obgenannten Anforderung entspricht.

Für die Gewinnung dieser eigenartigen Ammoniumverbindung schienen uns zwei Möglichkeiten geboten: einerseits hielten wir den Versuch nicht für aussichtslos, in Analogie mit unserer Darstellungsweise des Triphenylmethyl-natriums eine Triphenylmethyllösung mit Tetramethylammonium-Amalgam in Reaktion zu bringen. Anderseits aber erschien auch die Möglichkeit gegeben, aus Triphenylmethyl-natrium und einem Tetramethylammoniumsalz durch doppelte Umsetzung im Sinne der Gleichung:



Da uns einige Vorversuche zeigten, daß das durch Elektrolyse einer alkoholischen Lösung von Tetramethylammoniumchlorid erhältliche Tetramethylammonium-Amalgam recht unbeständig ist, so sahen wir von der Verfolgung des erstgenannten Weges ab und bemühten uns, den zweiten angegebenen Reaktionsverlauf zu verwirklichen. Gleich der erste Versuch in dieser Richtung war erfolgreich. Als wir nämlich eine ätherische Lösung von Triphenylmethyl-natrium (unter Stickstoff) mit scharf getrocknetem, fein gepulvertem Tetramethylammoniumchlorid versetzten, das Gefäß zuschnürlten und dann schüttelten, überzogen sich die in Äther völlig unlöslichen Krystalle des farblosen Ammoniumsalzes mit einer leuchtend roten Ausscheidung, während gleichzeitig die Farbintensität der rotbraunen Lösung abnahm. Schon nach mehreren Minuten intensiven Schüttelns war die Flüssigkeit nur noch schwach gelb, das Triphenylmethyl-natrium also völlig umgesetzt, während der vorhandene Niederschlag eine leuchtend rote, im Ton dem Chromrot gleichende Farbe angenommen hatte.

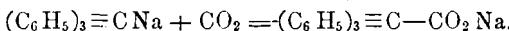
Es war nun noch die Aufgabe zu lösen, das entstandene Triphenylmethyl-tetramethylammonium von dem gleichzeitig gebildeten Chlornatrium und von dem noch vorhandenen überschüssigen Tetramethylammoniumchlorid zu trennen. Da die neue Substanz von Wasser augenblicklich entfärbt und zersetzt wurde, mußte für sie ein indifferentes Lösungsmittel gefunden werden, welches für die vorhandenen Chloride kein Lösungsvermögen besaß. Dieser Anforderung entsprach reines Pyridin. Nachdem wir die ätherische Flüssigkeit von der Substanz abdekantiert und letztere mehrfach mit trockenem Äther digeriert hatten, übergossen wir unser rotes Produkt mit Pyridin, worauf sofort eine außerordentlich intensiv gefärbte, blutrote Lösung entstand. Nach dem Abfiltrieren dieser Lösung (unter Stickstoff) von den als Rückstand erhaltenen Chloriden konnten wir nun durch Zusatz von Äther das Triphenylmethyl-tetramethylammonium wieder zur Ausscheidung bringen. Wir erhielten auf diese Weise die

Substanz als prächtig flimmernde, rote Krystallmasse mit schönem blauen Metallglanz. Das Ergebnis der Analyse ließ keinen Zweifel darüber bestehen, daß wirklich reines Triphenylmethyl-tetramethylammonium vorlag.

Außer durch seine intensive Farbe zeichnet sich die Substanz durch große Empfindlichkeit gegen Wasser, Kohlendioxyd und Sauerstoff aus. Die Analogie mit der entsprechenden Natriumverbindung des Triphenylmethylels läßt diese Eigenschaften übrigens durchaus verständlich erscheinen; denn auch die genannte Natriumverbindung besitzt sehr intensive Farbe sowie große Reaktionsfähigkeit gegen die genannten Agenzien. Mit Wasser setzt sie sich sofort um unter Bildung von Triphenylmethan und Natriumhydroxyd:

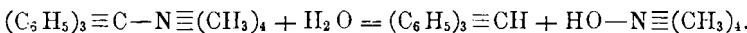


Kohlenoxyd nimmt sie auf unter Bildung von triphenylessigsauarem Natrium:

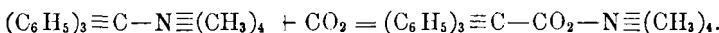


Von Sauerstoff wird sie zu Tripbenylmethyl (und weiter zu dessen Superoxyd) und Natriumsperoxyd oxydiert.

In ganz gleicher Weise hydrolysiert Wasser unsere Ammoniumverbindung sofort nach folgendem Schema:



Kohlendioxyd liefert in glatter Reaktion das Salz der Triphenylessigsäure:



Den Verlauf der Oxydation, die vermutlich zu Triphenylmethyl und Tetramethylammoniumperoxyd führt, haben wir noch nicht genau verfolgt. Ein gradueller Unterschied in Bezug auf die Affinität zum Sauerstoff besteht insofern, als das Triphenylmethyl-natrium, in trockenem Zustand an die Luft gebracht, so lebhaft reagiert, daß Verglühen eintritt; unsere Ammoniumverbindung entfärbt sich zwar auch rasch an der Luft, jedoch ohne starke Erhitzung.

In Äther und Benzol ist die Substanz vollkommen unlöslich. Bei ihrer Lösung in Pyridin (vgl. oben) scheint letzteres übrigens nicht nur als einfaches Lösungsmittel zu fungieren, sondern ein labiles, den Farbton und die Farbintensität beeinflussendes Anlagerungsprodukt zu bilden. Das geht aus folgender, beim Triphenylmethyl-natrium zu machenden Beobachtung hervor: versetzt man die rotbraune ätherische Lösung der genannten Natriumverbindung mit einer genügenden Menge Pyridin, so tritt dieselbe blutrote Färbung auf, wie sie die Lösung von Triphenylmethyl-tetramethylammonium in Pyridin zeigt;

erfolgt weiterhin aber wieder Zusatz von Äther, so schlägt mit zunehmender Verdünnung des Pyridins die Farbe wieder in das ursprüngliche Braunrot um. Da es sich in diesem Fall doch jedenfalls um Bildung eines labilen Additionsproduktes¹⁾ handelt, so scheint uns die Annahme eines komplizierten Lösungsvorganges bei der Vereinigung von Triphenylmethyl-tetramethylammonium mit Pyridin berechtigt.

Valenztheoretisch bietet natürlich die Frage nach dem Bindungszustand der fünf am Stickstoff sitzenden Kohlenwasserstoffreste besonderes Interesse. Da, wie wir fanden, eine Pyridinlösung der Substanz den elektrischen Strom leitet, so folgt, daß auch in unserer Verbindung — wie in allen anderen Ammoniumsalzen — eine ionogene Bindung vorhanden ist. Der Triphenylmethan-Rest übernimmt somit in diesem Fall im Molekül nicht nur die Stelle, sondern auch die Funktion der in den gewöhnlichen Ammoniumsalzen durch die eigenartige »fünfte Valenz des Stickstoffs« gebundenen Säurereste.

Bezüglich der praktischen Darstellung von Triphenylmethyl-tetramethylammonium ist Folgendes zu bemerken: Als Apparatur dienen die Vorrichtungen, die von Schlenk und Thal in diesen Berichten **46**, S. 2843, 2844 und 2845 [1913] beschrieben und abgebildet wurden.

In ein Glasgefäß von der Form der Figur 1 (vergl. die zitierten Abbildungen), welches in einer Stickstoff-Atmosphäre eine Lösung von 2--3 g Triphenylmethyl-natrium in etwa 100 ccm Äther enthält, trägt man 5 g möglichst fein gepulvertes, über Phosphorpentoxid im Vakuum scharf getrocknetes Tetramethylammoniumchlorid, sowie mehrere Glasperlen ein. Dann schmilzt man das Gefäß bei b und a zu und schüttelt es so lange, bis Entfärbung eingetreten ist, was gewöhnlich in längstens $\frac{1}{4}$ Stunde der Fall ist. Eine schließlich bestehen bleibende schwache Gelbfärbung röhrt von einer Verunreinigung her.

Ist die Umsetzung, deren Endpunkt leicht zu erkennen ist, vollzogen, so läßt man absitzen, setzt an die Capillare bei b einen vollkommen trocknen Stickstoffstrom an, schneidet den seitlichen Ansatz bei a ab und läßt die Flüssigkeit durch a ablaufen. Dann gießt man — ohne das Durchstreichen des Stickstoffs zu unterbrechen — bei a vollkommen trocknen, luftfreien Äther ein, schüttelt den Inhalt des Gefäßes mit diesem Waschmittel gut durch, läßt wieder absitzen und

¹⁾ Diese Addition bildet eine Parallele zur Addition von Phenol an solche Triphenylmethylsalze, in welchen der Triphenylmethan-Rest den elektropositiven Teil des Moleküls bildet, z. B. an Triphenylmethyl-perchlorat. Auch in letzterem Fall verursacht die Bildung der Anlagerungsverbindung eine Farbvertiefung und beträchtliche Farbverstärkung.

dekantiert von neuem. Dieses Auswaschen wird wiederholt, bis die Waschflüssigkeit vollkommen farblos abläuft.

Nun folgt das Aufnehmen der Substanz in Pyridin¹⁾ und das Filtrieren der gebildeten Lösung. Da während dieser Operation für das Ammoniumderivat eine gewisse Zersetzungsgefahr besteht, so ist es zweckmäßig, sie unter Anwendung guter Kühlung auszuführen. Man kühlte zunächst Gefäß A mit Inhalt in einer Eis-Kochsalz-Mischung und gießt dann durch a 70 ccm gut gekühltes Pyridin ein. Die Auflösung erfolgt auch in der Kälte ganz glatt. Nun wird die kalte Lösung filtriert, und zwar ganz in derselben Weise, wie es von Schlenk und Thal (s. oben) für die Filtration von Metallketyllösungen beschrieben wurde. Befindet sich die filtrierte Lösung in B (vergl. Fig. 2 u. 3, l. c.), so wird der Stickstoffstrom bei e angesetzt, Gefäß A und Filtervorrichtung C entfernt und das Gefäß B in die Kältemischung gestellt. Durch portionsweisen Zusatz von trocknem Äther zur Pyridinlösung in B fällt man nun das Triphenylmethyl-tetramethylammonium wieder aus. Man erhält dann die Substanz schön krystallisiert. Durch Abdekantieren der Mutterlauge und Waschen mit Äther (ganz in der gleichen Weise wie oben beschrieben) entfernt man nun das Pyridin vollkommen und isoliert schließlich die Substanz genau so, wie Schlenk und Thal (l. c.) für die Metallketyl-e eingehend beschrieben haben.

Die Analyse der Verbindung wurde in der Weise ausgeführt, daß eine abgewogene Menge der Substanz mit Wasser zersetzt und das gebildete Tetramethylammoniumhydroxyd mit Säure titriert wurde.

0.2518 g Sbst. verbrauchten 8.1 ccm $\frac{1}{10}n$ -Salzsäure (= 0.05994 g N(CH₃)₄).
 $C_{23}H_{27}N$. Ber. N(CH₃)₄ 23.34. Gef. N(CH₃)₄ 23.80.

Das bei der Zersetzung mit Wasser gebildete Triphenylmethan wurde möglichst quantitativ auf einem Filter gesammelt (wobei kleine Verluste nicht vermieden werden konnten), mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet.

Die zur obigen Titration verwendeten 0.2518 g Sbst. lieferten 0.1860 g Triphenylmethan.

$C_{23}H_{27}N$. Ber. C₁₉H₁₆ 76.66. Gef. C₁₉H₁₆ 73.86.

Zum sicheren Beweis dessen, daß bei der hydrolytischen Spaltung der Verbindung wirklich Tetramethylammoniumhydroxyd entsteht, wurde das Hydroxyd in das wenig lösliche, gut charakterisierte Jodid übergeführt und letzteres analysiert.

¹⁾ Das zur Verwendung kommende reinste Pyridin muß vorher zur Entfernung von Feuchtigkeit und von Spuren gelöster Luft über Bariumoxyd getrocknet und dann in einem luftfreien Stickstoffstrom über denselben Trockenmittel destilliert werden.

0.1165 g Sbst. verbrauchten bei der Titration 0.0986 g AgNO₃. — 0.1514 g Sbst.: 9.1 ccm N (23°, 753 mm).

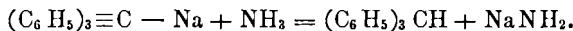
C₆H₁₂NJ. Ber. J 63.18, N 6.96.
Gef. » 63.22, » 6.87.

Schließlich sei noch kurz über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Triphenylmethylnatrium-Lösung berichtet. Der Reaktionsverlauf unterschied sich von dem oben geschilderten inssofern, als die Ausscheidung einer roten Substanz überhaupt unterblieb. Indessen trat auch in diesem Falle Entfärbung ein, allerdings erst nach mehrstündigem Schütteln. Die Lösung enthielt dann Triphenylmethan, der Bodenkörper Natriumamid.

Zweifellos hat man in diesem Falle den folgenden, in mehreren Phasen sich abspielenden Verlauf anzunehmen: Es entsteht Chlor-natrium, und das primär gebildete Triphenylmethyl-ammonium liefert Triphenylmethan und Ammoniak:



Das gebildete Ammoniak reagiert mit noch unzersetztrem Triphenylmethylnatrium unter Bildung von Triphenylmethan und Natriumamid:



Daß letzteres wirklich der normale Reaktionsverlauf zwischen Triphenylmethyl-natrium und Ammoniak ist, wird in der folgenden Abhandlung gezeigt.

59. W. Schlenk und Rudolf Ochs: Zur Kenntnis des Triphenylmethyl-natriums.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 26. Januar 1916.)

Vor zwei Jahren hat der eine von uns mit E. Marcus Mitteilung gemacht über eine einfache Darstellungsweise von Triphenylmethyl-natrium und über einige wichtige chemische Reaktionen dieser Substanz. Da unsere Kenntnisse über metallorganische Natriumverbindungen im allgemeinen noch recht gering sind, schien es uns nicht überflüssig, die chemischen Eigenschaften des Triphenylmethyl-natriums noch etwas eingehender zu studieren; die Resultate unserer Versuche sollen im Folgenden kurz mitgeteilt werden.

Zunächst können wir die früher gebrachte Vorschrift für die Darstellung der Natriumverbindung noch etwas vereinfachen. Es