

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

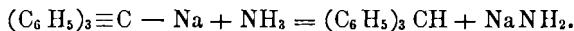
C₆H₁₂NJ. Ber. J 63.18, N 6.96.
Gef. » 63.22, » 6.87.

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

empfiehlt sich, folgendermaßen zu verfahren: In einem Gefäß, wie es für die Darstellung der Metallketyle empfohlen wurde¹⁾, löst man 10 g Triphenylchlormethan in 500 ccm völlig trockenem Äther; man verdrängt dann die Luft aus dem Gefäß durch Stickstoff, trägt 200 g Natriumamalgam (2%) ein und schmilzt das Gefäß zu. Nach ein- bis zweistündigem Schütteln auf der Maschine ist die Umsetzung vollendet; es hat sich dann in quantitativer Ausbeute eine Lösung von Triphenylmethyl-natrium gebildet²⁾.

In Bezug auf die von uns studierten Umsetzungen läßt sich zusammenfassend sagen, daß unsere Natriumverbindung in ihrem chemischen Verhalten stark den Grignardschen metallorganischen Magnesiumverbindungen gleicht, letzteren aber in Bezug auf Reaktionsavidität sehr überlegen ist. Es vollziehen sich nämlich die Umsetzungen unserer Substanz fast durchweg in wenigen Augenblicken, was bei den Grignardschen Reaktionen bekanntlich durchaus nicht der Fall ist. Besonders hervorstechend ist auch die große Neigung der Natriumverbindung, ihr Metall gegen Wasserstoff auszutauschen. Diese Eigentümlichkeit macht es z. B. unmöglich, Kondensationsreaktionen mit Aceton, Essigester usw. auszuführen, da diese Substanzen sich der Natriumverbindung gegenüber verhalten wie reine Enole, das Natrium aufnehmen und Triphenylmethan bilden.

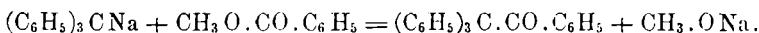
Triphenylmethyl-natrium und Säureester. Beim Zusammenbringen molekularer Mengen von Benzoesäuremethylester und Triphenylmethylnatrium (in ätherischer Lösung unter Stickstoff) tritt unter Ausscheidung eines weißen flockigen Niederschlags rasch Entfärbung ein. Schüttelt man mit Wasser aus, so geht der Niederschlag (Natriummethylalkoholat) in Lösung. Die ätherische Flüssigkeit hinterläßt nach dem Trocknen mit Natriumsulfat beim Abdampfen

¹⁾ B. 46, 2843 [1913].

²⁾ Die Bildung von Triphenylmethyl-natrium eignet sich gut zur Demonstration. Man nimmt in diesem Fall nur etwa 2 g Triphenylchlormethan, 200 ccm Äther und etwa 100 g einprozentiges Natriumamalgam. Beim Schütteln der Röhre beobachtet man zunächst nur das Auftreten der hellen Gelbfärbung des primär entstehenden Triphenylmethyls. Auf der Oberfläche des Amalgams zeigen sich jedoch bald herrliche goldrote Streifen, die von einer sofortigen Bildung einer kleinen Menge Triphenylmethyl-natriums herrühren. Solange die Lösung noch Triphenylchlormethan enthält, bleibt diese Färbung wegen des Eintritts der Reaktion, $(C_6H_5)_3C\cdot Cl + Na\cdot C(C_6H_5)_3 = NaCl + 2C(C_6H_5)_3$, nicht bestehen. In dem Augenblick aber, wo alles Chlormethan umgewandelt ist, teilt sich mit einem Male (an den Umschlag eines Indicators erinnernd) die intensiv rotbraune, leuchtend goldgelb tingierende Farbe des Triphenylmethyl-natriums der ganzen Lösung mit. Bei weiterem Schütteln vertieft sich die Färbung noch; die Umsetzung ist dann rasch beendet.

ein gelbes Öl, das bald zu einem Krystallbrei (büschelartig angeordnete Nadelchen) erstarrt. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man als schwach gelbliches Krystallpulver β -Benzpinakolin vom Schmp. 179°.

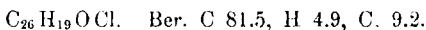
Der Reaktionsverlauf ist also folgendermaßen zu formulieren:



Er entspricht vollständig der Reaktionsweise der Grignardschen Magnesiumverbindungen mit Carbonsäureestern. Das Anwendungsgebiet obiger Synthese ist insofern beschränkt, als für die Reaktion nur Säureester in Betracht kommen, die keinen labilen Wasserstoff enthalten, da andernfalls, z. B. beim Essigester, wie oben schon ausgeführt wurde, einfache Triphenylmethan entsteht. Im Kern gebundenes Halogen beeinflußt dagegen den Reaktionsverlauf nicht, wie wir bei Umsetzung von Triphenylmethyl-natrium mit *p*-Chlor-benzoësäure-methylester feststellten.

Molekulare Mengen von Triphenylmethyl-natrium und *p*-Chlorbenzoësäure-methylester reagierten sofort unter Entfärbung. Nach dem Ausschütteln mit Wasser, Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterließ ein gelbes Öl, das im Eisschrank krystallinisch erstarrte. Die Substanz wurde scharf abgenutscht und mehrmals mit Methylalkohol verrieben, wobei sie weißlich-gelb wurde. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir das Produkt in Form rein weißer Krystallnadeln vom Schmp. 168°. Die Analyse zeigte, daß *p*-Chlor- β -benzpinakolin vorlag.

0.1275 g Sbst.: 0.3813 g CO₂, 0.0627 g H₂O. — 0.1594 g Sbst.: 0.0589 g AgCl.



Triphenylmethyl-natrium und Aldehyd. Auch bei den Aldehyden machten wir die Beobachtung, daß sich eine Kondensation mit Triphenylmethyl-natrium nur dann ausführen läßt, wenn die Carbonylverbindung auf Grund ihrer Konstitution nicht in einer Enolform reagieren kann. Andernfalls nämlich, z. B. beim Butyraldehyd, tritt nicht Kondensation, sondern Triphenylmethan-Bildung ein. Hingegen vollziehen sich die Reaktionen mit den Aldehyden, welche der obigen Anforderung entsprechen, im allgemeinen recht glatt. So liefert mit guter Ausbeute Formaldehyd Triphenyl-äthanol, (C₆H₅)₃C.CH₂.OH; Benzaldehyd Tetraphenyl-äthanol, (C₆H₅)₃C.CH(OH).C₆H₅; Furfurol Triphenyl-furyl-äthanol, (C₆H₅)₃C.CH(OH).C₄H₃O.

Der Versuch mit Formaldehyd wurde in folgender Weise angestellt: Wir erhitzten trocknen Paraformaldehyd in einem Kolben unter Über-

leiten von Stickstoff, ließen die entweichenden Gase durch ein leeres, gekühltes U-Rohr und dann durch ein Chlorcalciumrohr streichen und leiteten sie durch ein weites Rohr in eine ätherische Triphenylmethyl-natrium-Lösung. Unter Ausscheidung geringer Mengen von Paraformaldehyd trat allmählich vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein. Das Reaktionsgemenge wurde nun mit Wasser durchgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl, das bald zu einem Krystallkuchen erstarnte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin (Sdp. 70—100°) erhielten wir die Substanz in Form rein weißer, sehr schöner Nadeln, die bei 107° (unter schwacher Gasentwicklung) schmolzen. Das Reaktionsprodukt erwies sich als Triphenyl-äthanol.

0.1292 g Sbst.: 0.4126 g CO₂, 0.0818 g H₂O.

C₂₀H₁₈O. Ber. C 87.6, H 6.6.

Gef. » 87.1, » 7.08.

Die Reaktion verlief also nach dem Schema:



Interessant ist das Verhalten des bisher noch nicht bekannten Carbinols beim Erhitzen. Wenig oberhalb seines Schmelzpunktes zerfällt es nämlich ganz glatt in Triphenylmethan und Formaldehyd:



Diese Spaltung entspricht vollkommen dem Zerfall von Triphenyl-essigsäure und Triphenylacetaldehyd, Verbindungen, die beim Erhitzen in Triphenylmethan und Kohlendioxyd bzw. Kohlenoxyd zerfallen.

Benzaldehyd lieferte beim Vereinigen mit Triphenylmethylnatrium-Lösung und analogem Behandeln des Reaktionsgemisches einen Kry stallbrei, der nach dem Waschen mit Alkohol und Umkristallisieren aus Eisessig kleine Tafeln vom Schmp. 151° ergab. Die Substanz stellt das erwartete Tetraphenyl-äthanol¹⁾ dar.

Einwirkung von Furfurol auf Triphenylmethyl-natrium führt in ebenso glatter Reaktion zum Triphenyl-furyl-äthanol, (C₆H₅)₃C.C(OH)H.C₄H₃O. einer Substanz, die aus Ligroin oder Alkohol in Nadeln vom Schmp. 125° erhalten wird.

0.1498 g Sbst.: 0.4658 g CO₂, 0.0843 g H₂O.

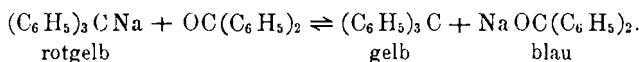
C₂₄H₂₀O₂. Ber. C 84.7, H 5.8.

Gef. » 84.8, » 6.2.

Triphenylmethyl-natrium und Ketone. Die Wechselwirkung zwischen Triphenylmethyl-natrium und Ketonen entspricht nicht dem allgemeinen Reaktionsverlauf zwischen Grignardschen Magne-

¹⁾ Delacre, Beilstein 2, 1095.

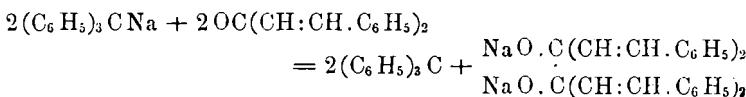
siumverbindungen und Ketonen. Abgesehen davon, daß Ketone vom Typus des Acetons, die mit den metallorganischen Verbindungen noch ganz normal reagieren, wegen ihrer Umlagerungsfähigkeit in eine Enolform für unsere Versuche überhaupt nicht in Frage kamen, konnten wir auch bei Anwendung von Diarylketonen keine Kondensation der beiden Komponenten erreichen. Eine Mischung der Lösung unserer Natriumverbindung mit Benzophenon-Lösung lieferte z. B. nicht das zu erwartende Pentaphenyl-äthanol; vielmehr nahm die Flüssigkeit eine grüne Farbe an, welche der Bildung von Metallketyl und dem Eintritt des folgenden Gleichgewichtszustandes zuzuschreiben ist:



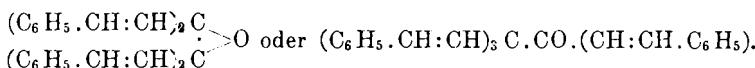
Recht merkwürdig verlief der Versuch, Triphenylmethyl-natrium mit Dibenzal-aceton zu kombinieren.

Zusatz von Dibenzalaceton zu der Lösung der Natriumverbindung ließ die Färbung der letzteren unter Bildung eines dunklen, flockigen Niederschlags sehr rasch verschwinden und in ein schmutziges Dunkelbraun übergehen. Beim Durchschütteln des Reaktionsprodukts mit Wasser und Luft entstand ein weißlich-kristallinischer Niederschlag von Triphenylmethylsuperoxyd, herrührend von der Oxydation des zunächst gebildeten Triphenylmethylyls (siehe Reaktionsschema). Nachdem vom Triphenylmethylsuperoxyd abfiltriert, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abgedampft war, hinterließ ein dickflüssiges, gelbes Öl, das sich erst nach wochenlangem Stehen in eine Krystallmasse verwandelte. Nach dem Abpressen auf Ton wurde die Substanz aus Eisessig umkrystallisiert, worauf sie den Schmp. 167—168° zeigte. Aus Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ging hervor, daß Tetrastyryl-pinakolin vorlag.

Die Bildung dieser Substanz ist so zu erklären, daß das Triphenylmethyl-natrium an das Keton sein Metall abgibt, ohne dabei selbst eine Kondensation einzugehen, somit Tetrastyrylglykolat liefert:



Das Glykolat ging bei der von uns ausgeführten weiteren Behandlung über in das entsprechende Pinakolin:



Ob α - oder β -Pinakolin das Reaktionsprodukt war, haben wir nicht entschieden.

0.1170 g Sbst.: 0.3880 g CO₂, 0.0641 g H₂O.

C₃₄H₂₈O. Ber. C 90.3, H 6.2.

Gef. » 90.4, » 6.1.

0.2618 g Sbst. lieferten in 15.78 g Benzol eine Gefrierpunktsdepression von 0.194°.

Mol.-Gew. C₃₄H₂₈O. Ber. 452. Gef. 427.

Der oben geschilderte Reaktionsverlauf bei Anwendung von Dibenzalaceton ließ uns für die Einwirkung von Triphenylmethyl-natrium auf Phoron, (CH₃)₂C:CH.CO.CH:C(CH₃)₂, eine dem Dibenzalaceton konstitutionell sehr nahe stehende Verbindung, ein ähnliches Resultat erwarten. Zu unserer Überraschung verhielt sich aber das Phoron ganz wie ein Keton, welches in einer Enolform reagieren kann. Da eine Verbindung von der dem Phoron zugeschriebenen Konstitution normalerweise kaum zur Bildung einer Enolform befähigt sein dürfte, so glauben wir Zweifel aussprechen zu können über die Gültigkeit der Phoronformel. Beobachtungen von Auwers¹⁾ über das Refraktionsäquivalent des Phorons haben bereits aus physikalisch-chemischen Gründen die alte Phoronformel bedenklich erscheinen lassen.

Im Folgenden seien noch einige Reaktionen des Triphenylmethyl-natriums mit anorganischen Verbindungen beschrieben.

Triphenylmethyl-natrium und Schwefeldioxyd. Als wir zu einer Lösung von Triphenylmethyl-natrium eine solche von Schwefeldioxyd in trockenem Äther fügten, trat sofort Entfärbung ein. Nach kurzer Zeit erfolgte eine reichliche Ausscheidung schwach gelber, prismatischer Krystalle. Nach etwa 24 Stunden war diese Krystallisation beendet. Wir filtrierten nun die Substanz unter Stickstoff ab und wuschen mit etwas Äther aus. Das Reaktionsprodukt, das in recht reinem Zustand und in fast quantitativer Ausbeute erhalten wurde, stellte triphenylmethyl-sulfinsaures Natrium, (C₆H₅)₃C.SO₂.Na, dar. Die Substanz enthält Krystalläther; nach dem Trocknen im Stickstoffstrom bei ca. 80° zersetzt sie sich sehr rasch an der Luft unter Abgabe von Schwefeldioxyd. Setzt man etwas größere Mengen der Einwirkung der Luft aus, so tritt oft Verglimmen ein. Diesem Verhalten entsprechend wurde bei der Analyse so verfahren, daß die Substanz in eine Platinsschale, welche starke Natronlauge enthielt, eingewogen, die Flüssigkeit dann auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand nach Zusatz von Soda und Salpeter geschmolzen wurde.

0.3415 g Sbst.: 0.2665 g BaSO₄. — 0.3384 g Sbst.: 0.0736 g Na₂SO₄.

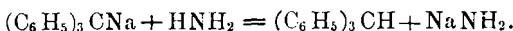
C₁₉H₁₅SO₂Na. Ber. S 9.7, Na 6.97.

Gef. » 10.5, » 7.04.

¹⁾ J. pr. [2] 84, 76.

Unter Stickstoff ist die Substanz in wenig Wasser klar löslich; die wäßrige Lösung scheidet beim Einstellen in Eis ein zerfließliches, in großen Nadeln krystallisierendes Hydrat des sulfinsauren Salzes ab. Bei Zutritt von Luft trübt sich die Flüssigkeit schnell, gibt Schwefeldioxyd ab und liefert beim Durchschütteln mit Äther eine Lösung, welche etwas freies Triphenylmethyl enthält.

Triphenylmethyl-natrium und Ammoniak. Fügt man eine Lösung von Ammoniak in Äther zur Lösung der Natriumverbindung, so bildet sich sofort eine sehr feinpulvige Fällung von etwas schmutzigm Aussehen. Die Flüssigkeit enthält dann Triphenylmethan, während der Niederschlag Natriumamid darstellt. Die Reaktion verläuft also nach dem Schema:



Auch dieser Reaktionsverlauf läßt erkennen, wie groß die Neigung des Triphenylmethyl-natriums zum Austausch des Metalls gegen Wasserstoff ist.

Triphenylmethyl-natrium und Kohlenoxyd. Die bei den oben beschriebenen Versuchen beobachtete große Reaktionsfähigkeit unserer Natriumverbindung ließ erwarten, daß die Substanz auch mit Kohlenoxyd Umsetzung eingehen würde. Das war merkwürdigerweise aber nicht der Fall; denn selbst nach 3 Stunden langem Einleiten des genannten Gases in eine Triphenylmethylnatrium-Lösung war jede Reaktion ausgeblieben.

60. M. Claasz: Über Sulfuryl-indoxyl. (III. Abhandlung über heterocyclische Sulfone.)

[Mitteil. a. d. Organ.-chem. Laboratorium d. Kgl. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 11. Februar 1916.)

Nach einem von Bucherer¹⁾ in die Technik eingeführten Verfahren wird Naphthol durch Erhitzen mit Ammoniak und Ammoniumsulfit unter Druck in Naphthylamin übergeführt.

Auf diese Weise sollte Sulfazon²⁾ in α -Amino-sulfazin verwandelt werden.

Wider Erwarten gelang das nicht, denn Sulfazon verbhält sich bei diesem Prozeß ganz anders. Es entsteht nicht das gewünschte Amin, sondern eine Substanz, die weder basische noch saure Eigenschaften

¹⁾ J. pr. [2] 69, 88 [1904].

²⁾ Claasz, B. 45, 751 [1912].