

7-Methyl- α -naphthoxindol (VIII.).

Reduziert man die Naphthyl-essigsäure mit Ferrosulfat, so erhält man das Oxindol; dunkelbraune Krystalle aus Eisessig, Schmp. über 280°.

0.1583 g Sbst.: 0.4608 g CO₂, 0.0796 g H₂O. — 0.1984 g Sbst.: 12.3 ccm N (17°, 765 mm).

C₁₃H₁₁ON (197.17). Ber. C 79.15, H 5.62, N 7.10.

Gef. » 79.41, » 5.63, » 7.34.

Frankfurt a. M., April 1922.

256. W. Schlenk und Hermann Mark: Über das freie Pentaphenyl-äthyl. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Natur der Kohlenstoffbindung.)

(Eingegangen am 22. Mai 1922.)

Seitdem Gomberg das interessante Triphenyl-methyl entdeckt hat, ist unsere Kenntnis vom dreiwertigen Kohlenstoff durch eine beträchtliche Anzahl von Experimentaluntersuchungen verschiedener Forscher schon ziemlich erweitert und vertieft worden. Als den wesentlichsten theoretischen Erfolg aller dieser Studien betrachten wir, daß sie die klare Erkenntnis der Aufteilbarkeit der Valenz des Kohlenstoffes oder, um mit A. Werner¹⁾ zu sprechen, den Beweis für den »wechselnden Affinitätswert« der Kohlenstoffbindung gebracht haben.

Die Auffindung und Untersuchung des freien Pentaphenyl-äthyls, über welches wir im Folgenden berichten, bringt in dieser Hinsicht nichts wesentlich Neues. Indessen haben unsere Studien über dieses Kohlenwasserstoff-Radikal neuartige und, wie uns scheint, nicht unwichtige Einblicke in die Natur der Kohlenstoffvalenz eröffnet. Da zum Verständnis unserer diesbezüglichen Betrachtungen die Kenntnis des neu gefundenen Tatsachenmaterials notwendige-Voraussetzung ist, so sei zunächst Mitteilung über die experimentellen Beobachtungen gemacht. Im zweiten Abschnitt werden wir an diesem Material unsere theoretischen Folgerungen entwickeln.

Pentaphenyl-äthyl.

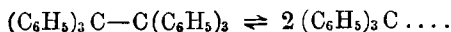
Für die Bildung freier Triarylmethyle kennt man verschiedene Wege; für die Darstellung diente bisher aber fast stets die gleiche

¹⁾ B. 39, 1282 [1906].

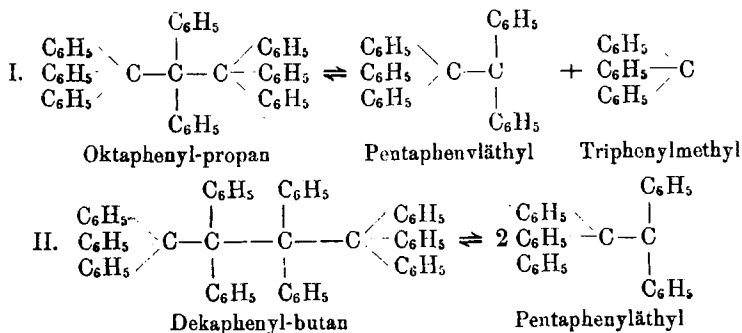
Methode, nämlich die Einwirkung gewisser Metalle auf die entsprechenden Triaryl-methylhalogenide.

Demzufolge lag beim Versuch, Pentaphenyläthyl zu gewinnen, natürlich nahe, zu trachten, das noch unbekannte Pentaphenyl-chlor-äthan darzustellen und von ihm zum freien Kohlenwasserstoff-Radikal zu kommen. Als unüberwindliche Schwierigkeit trat bei diesen Versuchen aber der Umstand in den Weg, daß die Darstellung des Pentaphenyl-chlor-äthans aus Pentaphenyl-äthanol — im auffallenden Gegensatz zu der so überaus leichten Gewinnung von Triaryl-chlor-methanen aus Triaryl-carbinolen — absolut nicht gelingt. Wie schon Schmidlin¹⁾ gefunden hat und wie wir aus eigener Erfahrung vollkommen bestätigen können, scheint es nämlich auf keine Weise möglich zu sein, die Hydroxylgruppe des Pentaphenyl-äthans in einer Austausch-Reaktion durch Chlor zu ersetzen.

Es gelang uns indessen, auf einem anderen Wege zum gesuchten Pentaphenyläthyl zu kommen. Das freie Triphenylmethyl ist bekanntlich ein Dissoziationsprodukt des Hexaphenyl-äthans, in dessen Lösungen es entsprechend der Reaktionsgleichung:



stets vorhanden ist. Gelingt es auf irgend eine Weise, zum Oktaphenyl-propan oder Dekaphenyl-butan zu gelangen, so ist — die Existenzfähigkeit eines freien Pentaphenyläthyls natürlich vorausgesetzt — zu erwarten, daß in den Lösungen dieser Kohlenwasserstoffe als Dissoziationsprodukt freies Pentaphenyläthyl auftritt, gemäß den Reaktionsgleichungen:

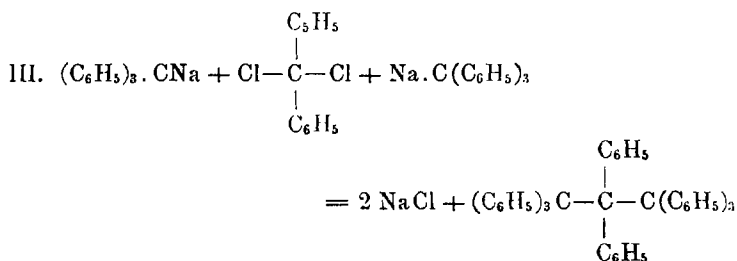


Unsere Experimente haben die Richtigkeit dieser Annahme erwiesen.

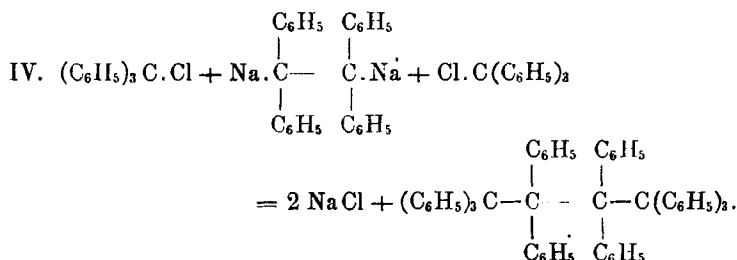
Die Wege, auf welchen wir die Darstellung des vollständig phenylierten Propan und Butan angestrebt haben, waren ziemlich

¹⁾ Schmidlin: »Das Triphenylmethyl«, S. 150.

wesensgleich. Im ersten Falle suchten wir durch die Einwirkung von Diphenyl-dichlor-methan (Benzophenonchlorid) auf Triphenyl-methyl-natrium den Reaktionsverlauf:

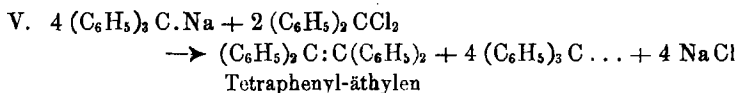


zu verwirklichen, im anderen Falle durch Einwirkung von Triphenyl-chlor-methan auf Dinatrium-tetraphenyl-äthan die Umsetzung zu erreichen:



Wegen der Ähnlichkeit beider Reaktionsverläufe soll nur der erstere (III.) näher beschrieben werden.

Von vornherein war für die Umsetzung von Diphenyl-dichlor-methan mit Triphenylmethyl-natrium außer dem Reaktionsverlauf III. auch eine Reaktion nach dem Schema:



oder aber ein gleichzeitiger Verlauf nach III. und V. sehr wohl denkbar.

Als wir zu einer ätherischen Lösung von Triphenylmethyl-natrium — unter dem für die Existenz dieser Verbindung unerlässlichen vollkommenen Ausschluß von Luft, Feuchtigkeit und Kohlensäure — eine ätherische Lösung von Diphenyl-dichlor-methan tropfenweise zufließen ließen, hellte sich die intensiv gelbrote Farbe der Triphenylmethyl-natrium-Lösung sofort auf, und es blieb eine lichtrote, an Intensität etwa einer mäßig konzentrierten Triphenylmethyl-Lösung entsprechende Farbe der Flüssigkeit bestehen, welche

in ihrer Nuance und im Spektrum sich von der Farbe des Triphenylmethyl-natriums vollkommen unterschied. Eine Probe der erhaltenen roten Lösung ließ beim Schütteln mit Luft die Farbe sofort verschwinden, nahm aber nachträglich rasch die gelbe Farbe einer Triphenylmethyl-Lösung an und zeigte nun das bekannte Verhalten der letzteren, sich bei weiterem kurzen Schütteln mit Luft jeweils zu entfärben, beim Stehen wieder Farbe anzunehmen usw. bis zur endgültigen Entfärbung. Dabei schied sich Triphenylmethylperoxyd, eine schwer lösliche, aber wohl charakterisierte Verbindung aus.

Somit war zunächst die Gegenwart von Triphenylmethyl in unserer Reaktionsflüssigkeit festgestellt. Das Vorhandensein dieses freien Radikals konnte entweder seine Ursache darin haben, daß der für uns unerwünschte Reaktionsverlauf V. eingetreten war oder aber darin, daß sich nach Schema III. Oktaphenyl-propan gebildet hatte und letzteres nach I. dissoziiert war.

Im Falle des Eintrittes der Umsetzung V. hätte neben Triphenylmethyl auch Tetraphenyl-äthylen entstehen müssen, ein in Äther sehr wenig löslicher Kohlenwasserstoff. Da eine Ausscheidung dieser Verbindung nicht zu beobachten war — es hatte sich bei der Umsetzung nur Chlornatrium ausgeschieden —, so konnte der unerwünschte Reaktionsverlauf V. nicht oder nur in sehr bescheidenem Maß eingetreten sein. Daher suchten wir uns die gemachten Beobachtungen durch die Annahme des Reaktionsverlaufes III. zu erklären unter Berücksichtigung der Möglichkeit, daß das Oktaphenyl-propan ein recht labiler, unter unseren Arbeitsbedingungen bereits nach I. in gefärbte Radikale zerfallender Kohlenwasserstoff ist.

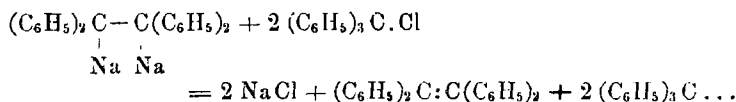
Unsere nächste Aufgabe bestand demgemäß darin, zu versuchen, den luft-empfindlichen, die Lösung rot färbenden Körper zu isolieren. Auf welchem Wege dies gelang, wird im experimentellen Teil der Abhandlung beschrieben. Diese in Lösung rote Verbindung erwies sich nun unserer Vermutung entsprechend tatsächlich als Pentaphenyläthyl.

Statt des Oktaphenyl-propans erhält man also bei der Einwirkung von Triphenylmethyl-natrium auf Diphenyldichlor-methan freies Pentaphenyl-äthyl und Triphenylmethyl, d. h. die Dissoziationsprodukte des substituierten Propans.

Nachdem wir diese Tatsache festgestellt hatten, konnten wir von vornherein erwarten, daß auch das Dekaphenyl-butan, zu dessen Bildung der Reaktionsverlauf IV. führen sollte, instabil sein und daß an seiner Stelle gleich Pentaphenyläthyl (gemäß Schema II.) gebildet

würde. In der Tat zeigte sich bei unseren Versuchen, daß durch die Umsetzung von Triphenyl-chlor-methan mit Dinatrium-tetraphenyl-äthan nicht Dekaphenyl-butan, sondern Pentaphenyl-äthyl gebildet wird.

Bezüglich letzterer Reaktion (Gleichung IV.) ist übrigens zu bemerken, daß sie in relativ nur geringem Maße im gewünschten Sinn verläuft. Als Hauptreaktion tritt nämlich eine Umsetzung im Sinne der Gleichung:



ein. Immerhin aber wurde nach IV. und II. doch auch Pentaphenyl-äthyl in einer Menge gebildet, welche uns diesen interessanten Kohlenwasserstoff auch hier noch mit aller Schärfe identifizieren ließ.

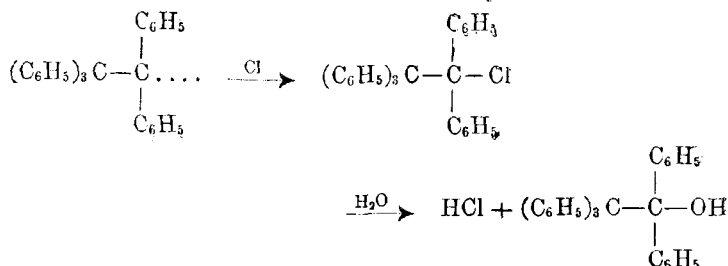
Identifizierung des Pentaphenyl-äthyls: Wegen der theoretischen Schlüsse, welche wir aus der Natur und dem Verhalten des Pentaphenyläthyls ableiten werden, müssen wir zunächst besonderes Gewicht darauf legen, einen vollkommen sicheren Beweis dafür zu erbringen, daß der von uns als Pentaphenyläthyl angesprochene Kohlenwasserstoff auch wirklich diese Verbindung ist. Eine solche experimentell in jeder Beziehung exakte Beweisführung ist uns gelungen; sie sei hier zunächst zusammenfassend wiedergegeben, während die Einzelheiten im experimentellen Teil ihren Platz finden sollen.

Zunächst sei festgestellt, daß die Analysenwerte und das bei unseren Präparaten gefundene Molekulargewicht dem Pentaphenyl-äthyl entsprechen. Bei einem so hochmolekularen Kohlenwasserstoff scheint uns aber die Analyse nicht allein ausschlaggebend zu sein, da sich z. B. ein Mehr- oder Mindergehalt von 1 Atom Wasserstoff — der doch entscheidend dafür ist, ob ein freies Radikal vorliegt oder nicht —, analytisch hier nicht mehr mit aller Schärfe feststellen läßt, insbesondere nicht bei einem Kohlenwasserstoff wie dem unsrigen, dessen experimentelle Bearbeitung absoluten Luft-Ausschluß erfordert.

Dementsprechend sehen wir erst in einigen von uns mit dem Kohlenwasserstoff angestellten Umsetzungen — natürlich im Verein mit den Daten der Analyse und der Molekulargewichts-Bestimmung — den wirklich sicheren Nachweis, daß freies Pentaphenyläthyl vorliegt. Diese wichtigen Umsetzungen sind die folgenden:

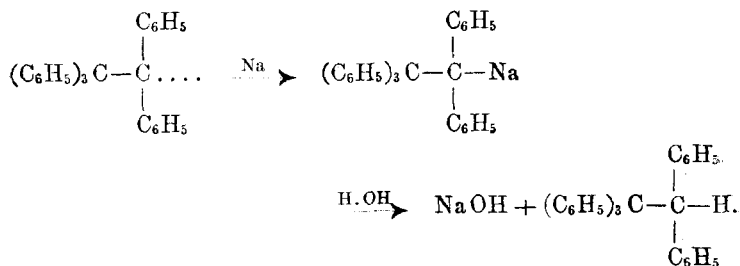
1. Wie die freien Triarylmethyle addiert unser Kohlenwasserstoff in seiner Lösung unter Entfärbung begierig Chlor. Als Reaktionsprodukt bildet sich ein Chlorid von der Zusammensetzung des Pentaphenyl-chlor-äthans. Da die Hydrolyse dieses Chlorides zu

dem bereits bekannten Pentaphenyl-äthanol führt, steht fest, daß unser Chlor-Additionsprodukt wirklich Pentaphenyl-chlor-äthan ist:



Wie zu erwarten, läßt sich aus dem Pentaphenyl-chlor-äthan durch Einwirkung von Metall (Kupferbronze oder Silberpulver) das freie Radikal regenerieren.

2. Einwirkung von Natrium-amalgam auf die Lösung unseres Kohlenwasserstoffs liefert eine dunkelbraune, im Verhalten dem Triphenylmethylnatrium durchaus entsprechende Natriumverbindung, durch deren Zersetzung mit Wasser das ebenfalls bereits bekannte Pentaphenyl-äthan entsteht. Auch diese Reaktion ist nur möglich, wenn das Ausgangsmaterial wirklich Pentaphenyläthyl ist:



Diese Feststellungen stellen außer Zweifel, daß unser Kohlenwasserstoff wirklich Pentaphenyläthyl ist.

Eigenschaften des Pentaphenyl-äthyls: In festem Zustande bildet die Verbindung schöne, schwach metallisch glänzende, goldgelbe Krystallschuppen, die in Benzol sehr leicht, in Äther mäßig leicht löslich sind. Die Farbe der Lösung ist ein reines liches Rot, dessen Absorptionsspektrum im experimentellen Teil durch eine Abbildung charakterisiert ist. Gegen Luft ist, wie bereits erwähnt, die rote Lösung in gleichem Grade empfindlich wie die Lösung eines Triarylmethyls. Der Umstand, daß beim Pentaphenyläthyl durch Schütteln mit Luft die Entfärbung der Lösung endgültig ist, deutet darauf hin, daß das Radikal in der Lösung praktisch vollkommen monomolekular vorhanden ist, wie das auch die Molekulargewichts-Bestimmung gezeigt hat.

Zur Kenntnis der Natur der Kohlenstoffbindung.

Der Umstand, daß das Pentaphenyl-äthyl in seinen Lösungen vollkommen monomolekular ist, läßt erkennen, daß hier die vierte (freie) Valenz des dreiwertigen Kohlenstoffatoms einen relativ kleinen Bruchteil der Affinitätsgröße einer normalen Kohlenstoffvalenz besitzt, einen kleineren als z. B. die 4. Valenz des dreiwertigen Kohlenstoffatoms im Triphenylmethyl, in dessen nicht allzu verdünnten Lösungen bekanntlich überwiegend Hexaphenyl-äthan vorhanden ist. Diese Tatsache legt uns Schlüsse nahe, welche bezüglich der Natur der C—C-Bindung überhaupt von Wichtigkeit sind.

Beim Zustandekommen einer einfachen C—C-Bindung sind, woran niemals gezweifelt wurde, Bindungskräfte beider Kohlenstoffatome beteiligt. Ob die Affinitätsbeträge, welche dabei von den beiden C-Atomen aufgewendet werden, auf beiden Seiten gleich sind oder ob es sich um eine kumulierte Wirkung der Affinitätsgrößen handelt, in dem Sinne, daß etwa ein relativ kleiner Affinitätsbetrag des einen Atoms ausgeglichen werden kann durch einen um so größeren des anderen Atoms, diese prinzipiell wichtige Frage zu entscheiden fehlte es bisher an eindeutig diskutierbarem Material.

Wir glauben, daß gefühlsmäßig die Mehrzahl der Chemiker sich wohl für die Annahme entschieden hat, daß in einer Bindung zweier Atome A und B beide Atome je nach der Natur der gebildeten Verbindung etwa variable, aber immer untereinander gleiche Energiebeträge in Aktion treten lassen¹⁾. Es mag diese — wie wir sagten »gefühlsmäßige« — Annahme wohl darauf zurückzuführen sein, daß man auf chemische Bindungen das allgemeine physikalische Prinzip übertrug, nach welchem Wirkung und Gegenwirkung gleich groß, in der Richtung aber entgegengesetzt sind. Der Grund zu dieser Betrachtungsweise des Wesens der chemischen Bindung scheint wohl darin zu liegen, daß man die chemische Bindung als das Ergebnis gerichteter, linearer Kräfte betrachtet. Suchen wir hingegen die Ursache der chemischen Affinität in der Wirkung von Massen, Ladungen und deren Kraftfeldern aufeinander, dann erscheint es uns durchaus möglich, daß eine starke Affinitätswirkung des einen Atoms eine schwache des andern Atoms kompensieren kann.

¹⁾ So legt z. B. Stefan Goldschmidt, B. 55, 633 [1922], in einer theoretischen Zusammenfassung seiner hochinteressanten Arbeiten über Hydrazyle ohne Kommentar diese Auffassung seinen Betrachtungen zugrunde. Die Berücksichtigung dessen, was in unseren Ausführungen dargelegt wird, erklärt aber auch auf seinem Arbeitsgebiet vieles, was sich nach seiner Anschauung im Gegensatz zu Thieles und Werners diesbezüglichen Betrachtungen befindet.

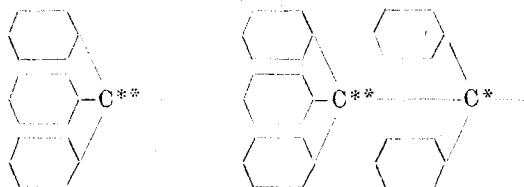
Die moderne theoretische Physik hat zur Verbildlichung ihrer Lehre vom Atombau wiederholt den Vergleich des Atoms mit einem Planetensystem herangezogen. Vergleichen wir, um für unseren Fall ein Beispiel für die Wirkungsweise der in Betracht kommenden Bindungskräfte zu geben, das Molekül mit einem Planetensystem, in welchem die Sonne und jeder Planet die einzelnen Atome bedeuten, so gilt für den »Bindungszustand« irgend welcher zwei Körper in diesem System die Formel:

$$K = \frac{m_1 m_2}{d^2};$$

d. h.: das Produkt der Massen (Ladungen) oder der davon abhängigen Gravitationspotentiale muß einen bestimmten Wert besitzen, damit die notwendige »Bindungsfestigkeit« K vorhanden ist. Die gleiche »Bindungsfestigkeit« kann auch zwischen zwei andern Körpern m_3 und m bestehen, ohne daß sie gleich m_1 und m_2 zu sein brauchen; ihr Produkt muß aber den gleichen Wert haben wie $m_1 m_2$. Wird also m_3 kleiner, so muß m um so größer werden, damit die Bindungsfestigkeit K erreicht wird.

Analoges ist jedenfalls für das Zustandekommen einer chemischen Bindung von vornherein durchaus nicht ausgeschlossen. Um Mißverständnisse zu vermeiden, möchten wir übrigens ausdrücklich hervorheben, daß wir die chemischen Kräfte, welche zur Bindung zweier Atome führen, nicht etwa mit Gravitationskräften identifizieren wollen, sondern daß wir das Beispiel vom Planetensystem nur gewählt haben, weil es uns anschaulich erscheint.

Prüfen wir nun, welche Schlüsse die am Pentaphenyläthyl gemachten Beobachtungen in dieser Beziehung erlauben: Wir können das Pentaphenyläthyl ansehen als ein Triphenylmethyl, in welchem ein Phenyl-Rest durch einen Triphenylmethyl-Rest ersetzt ist:



Das chemische Verhalten des Triphenylmethyls läßt mit aller Deutlichkeit erkennen, daß die freie 4. Valenz des Zentral-Kohlenstoffes in dieser Verbindung eine wesentlich geringere Affinitätsgröße repräsentiert als eine gewöhnliche Kohlenstoff-Valenz. Setzt man voraus, daß dieser relativ kleine Affinitätsbetrag des Atoms C^{**} von dem im Pentaphenyläthyl daran gebundenen Kohlenstoffatom C^* einen ebenso kleinen Affinitätsbetrag konsumiert (daß also gewissermaßen

actio = reactio gilt), dann ist die logische Folge, daß dem Atom C* nach Absättigung dieser Bindung für die Betätigung seiner drei anderen Valenzen ein relativ großer Affinitätsbetrag verbleiben muß und daß deshalb die 4. (in der Formel punktierte) Valenz dieses Atoms stärker sein muß als die freie Valenz des Zentralatoms eines Triphenylmethyl-Radikals. Hiergegen sprechen indessen alle unsere Beobachtungen. Denn es ist nicht nur das Pentaphenyläthyl im Gegensatz zum Triphenylmethyl in Lösung praktisch vollkommen monomolekular, sondern — und auf diese Feststellung legen wir besonderes Gewicht — seine Restvalenz ist sogar so gering, daß das durch ihre Absättigung mittels Chlor erhaltene Pentaphenyl-chlor-äthan im Gegensatz zu dem ganz stabilen Triphenyl-chlor-methan äußerst labil ist und bereits bei der Temperatur des siedenden Äthers deutlich unter Rückbildung des Äthyls zerfällt.

Diese Tatsachen zwingen uns zu dem Schluß, daß bei einer C—C-Bindung die beiden Atome inbezug auf die Beteiligung ihrer bindenden Energi nicht gleichmäßig beansprucht sein müssen.

Dies schließt natürlich nicht aus, daß sie gleichmäßig beteiligt sein können, was in symmetrisch gebauten Molekülen, im einfachsten Fall also beim Äthan, sicherlich der Fall sein wird.

Eine auf dem Gebiet der Chemie des Triphenylmethyls von Gomberg¹⁾ gemachte Beobachtung führt uns dazu, den Schluß von der ungleichen Energiebeteiligung zweier Kohlenstoffatome bei ihrer Bindung auch für andere Elemente und deren Verbindungen in Betracht zu ziehen. Gomberg hat nämlich gefunden, daß das Triphenyl-jod-methan im Gegensatz zum Triphenyl-chlor-methan sehr leicht in Jod und Triphenylmethyl dissoziiert. Man kann das so deuten, daß das Jodatom (im Gegensatz zum Chloratom) eine zu geringe Affinitätsgröße besitzt, um in deren Kumulierung mit der geringen 4. Bindekraft des Triphenylmethyl-Kohlenstoffatoms noch einen stabilen Bindungszustand zu ermöglichen. Diese Annahme, daß das Jodatom zur Bildung einer Verbindung seinerseits ein relativ geringes Energiequantum (jedenfalls ein geringeres als das Chlor) bietet, wäre eine einfache Erklärung für die Tatsache, daß Ferriiodid und Cupriiodid im Gegensatz zu Ferrichlorid und Cuprichlorid nicht beständig sind.

Indessen sind wir uns bei letzteren Überlegungen wohl bewußt, daß sie nicht mit derselben Sicherheit angestellt werden dürfen wie bei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Denn während wir es bei

¹⁾ B. 33, 3158 [1900]; 35, 1835 [1902].

letzteren mit homöopolaren Bindungen zu tun haben, sind die meisten Bindungen in der anorganischen Chemie heteropolar, und bei solchen Bindungen spielt oft neben quantitativen Energie-Beziehungen etwas vorläufig noch nicht Präzisierbares (*chemische Verwandtschaft*) eine besonders große Rolle, wovon im Nachfolgenden noch die Rede sein wird.

Es erscheint uns nicht unangebracht, an diesem Orte vom rein chemischen Standpunkt aus unsere Stellungnahme zu gewissen, von physikalischer Seite ausgehenden Versuchen zu präzisieren, welche sich zum Ziele setzen, die Molekülbildung ausschließlich auf elektrostatische Wirkungen der Atomladungen zurückzuführen. Dazu sehen wir uns um so mehr veranlaßt, als unsere obigen Ausführungen den Eindruck erwecken könnten, als ob auch wir das Zustandekommen chemischer Bindungen als Folge einer einheitlichen (etwa elektrostatischen) Kraftwirkung auffaßten.

Unzählige chemische Erfahrungen weisen deutlich darauf hin, daß solche Kräfte nur die eine Seite der Natur chemischer Bindungen ausmachen, und daß es neben dieser Seite noch Faktoren von weitgehender Bedeutung gibt, welche vorläufig noch durchaus quantitativ unpräzisierbar sind und für welche es uns angebracht erscheint, die alte Bezeichnung *chemische Verwandtschaft* zu verwenden. Würde es sich beim Zustandekommen einer chemischen Verbindung ausschließlich um den Ausgleich definierbarer Quantitäten bekannter physikalischer Kräfte handeln, so wäre z. B. nicht zu verstehen, weshalb Äthylen freies Brom begierig addiert, Stilben viel weniger begierig und Tetraphenyl-äthylen garnicht, während andererseits Alkalimetalle mit Äthylen überhaupt nicht zusammentreten, mit Stilben langsam, mit Tetraphenyl-äthylen sehr schnell.

Uns scheint, daß in dem modernen und sehr begreiflichen Bestreben der heutigen Physik, unsere chemischen Bindungen in möglichst einfacher Weise durch altbekannte physikalische Kräfte zu erklären, zunächst eben nur eine Seite des Gegenstandes getroffen ist, während die andere Seite, d. h. alle sonst noch mitspielenden Faktoren, als eben heute quantitativ noch nicht formulierbar zu sehr außer Acht gelassen werden.

Dieser wohl für jeden valenztheoretisch arbeitenden organischen Chemiker gebotene Standpunkt führt zu einer einfachen Stellungnahme gegenüber Spekulationen, wie sie besonders in den beachtenswerten Abhandlungen W. Kossels¹⁾ niedergelegt sind. Kossels Ausführungen können den erfahrenen Chemiker deshalb nicht befriedigen,

¹⁾ W. Kossel, Ann. d. Physik 1916, 214.

weil sie das, was wir oben als die zweite Seite der Natur des Impulses zur Bildung einer chemischen Verbindung bezeichnet haben, die »chemische Verwandtschaft«, zu sehr außer Acht lassen. In vielen Fällen überwiegen im Gesamteffekt wohl die den quantitativen Formulierungen zugänglichen Kräfte, und deshalb befinden sich auch in vielen Fällen die Folgerungen, die Kossel aus seinen Anschauungen zieht, in bester Übereinstimmung mit den Erfahrungstatsachen; in anderen Fällen dagegen tritt offenbar das rein chemische Moment — die »chemische Verwandtschaft« — in den Vordergrund, und wo dies der Fall ist, müssen die Kosselschen Anschauungen als nicht mehr hinreichend den Chemiker unbefriedigt lassen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Pentaphenyl-äthyl aus Triphenylmethyl-natrium und Diphenyl-dichlor-methan.

In einer Stickstoff-Röhre¹⁾ wurden 6 g Triphenylmethyl-natrium mit der äquivalenten Menge Diphenyl-dichlor-methan (Benzophenon-chlorid), beide in ätherischer Lösung, versetzt. Die intensive Farbe der braunroten Triphenylmethyl-natrium-Lösung hellt sich dabei unter Erwärmung und Chlornatrium-Abscheidung auf, und man erkennt den Endpunkt der Reaktion daran, daß bei weiterem Hinzufügen von Benzophenonchlorid keine weitere Aufhellung mehr eintritt. Nun wird die lichtrote Lösung unter Stickstoff in eine zweite Stickstoff-Röhre filtriert, so daß das Natriumchlorid vollständig auf dem Filter zurückbleibt. Durch Einstellen in warmes Wasser wird hierauf die klare Flüssigkeit unter Stickstoff auf ein Volumen von etwa 20 ccm eingengt, worauf man das Gefäß zuschmilzt und in eine Kältemischung stellt. Nach längerer Zeit krystallisieren neben ganz kleinen hellgelben Kryställchen von Hexaphenyl-äthan größere braunrote Schuppen von Pentaphenyläthyl aus, die sich nicht an die Gefäßwandung anlegen, sondern zu Boden sinken. Man öffnet nach einigen Tagen die Röhre und dekantiert unter Stickstoff die Lösung samt den durch Schütteln leicht in Suspension zu bringenden Hexaphenyl-äthan-Kryställchen vom grob krystallisierten Pentaphenyl-äthyl ab. Durch wiederholtes Auswaschen mit kaltem absoluten Äther kann man (natürlich unter Substanzverlust) das Hexaphenyl-äthan entfernen. Dann trocknet man das im Gefäß zurückbleibende Pentaphenyläthyl durch Einstellen der Röhre in warmes Wasser, wobei sich seine Farbe ein wenig aufhellt und rotgelb wird. Das trockne Produkt bringt man unter Stickstoff in ein Wägegias²⁾.

¹⁾ Schlenk und Thal, B. 46, 2844 [1913].

²⁾ vergl. Schlenk und Thal, B. 46, 2844 [1913].

0.0321 g Sbst.: 0.1101 g CO_2 , 0.0168 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{35}$. Ber. C 93.89, H 6.11.

Gef. » 93.57, » 5.86.

Molekulargewicht: 0.0723 g Sbst. gaben in 20 cem Benzol eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0.051°, was einem Mol.-Gew. von 418 entspricht. Berechnet für Pentaphenyläthyl: 409.

Darstellung von Pentaphenyl-chlor-äthan.

In einer Stickstoff-Röhre wurden 6 g Triphenylmethyl-natrium mit der äquivalenten Menge Benzophenonchlorid (bis zum Farbumschlag) versetzt; hierauf wurde eine Lösung von Chlor in Chloroform tropfenweise hinzugefügt, bis die rote Farbe in blaßgelb umgeschlagen war. Dann wurde der Äther durch Einstellen der Röhre in warmes Wasser und Überleiten von Stickstoff zur Hälfte abgedunstet, wobei sich das Pentaphenyl-chlor-äthan zum Teil in feinen Krystallen an der Wand absetzte, zum Teil als sandiges Pulver zu Boden fiel. Durch vorsichtiges Abdunsten des Äthers und rechtzeitiges Unterbrechen dieser Operation konnte erreicht werden, daß sich fast kein Triphenyl-chlor-methan, das in Äther wesentlich leichter löslich ist als das Pentaphenyl-chlor-äthan, ausschied. Die über den Krystallen stehende Lösung wurde abgegossen und das gesuchte Chlorid zweimal mit kaltem, trockenem Äther gewaschen. Schließlich wurde in einem Stickstoff-Strom getrocknet.

Für das Gelingen der Darstellung sind besonders folgende Faktoren maßgebend: Es muß jede Spur von Feuchtigkeit ausgeschlossen werden, da das Chlorid ganz außerordentlich leicht zum Äthanol hydrolysiert wird; ferner darf der Äther keineswegs zum Sieden gebracht werden, da sich sonst das Pentaphenyl-chlor-äthan in Pentaphenyläthyl und Chlor spaltet. Wegen der raschen Umsetzung mit Feuchtigkeit darf das Produkt auch nicht mit freier Luft in Berührung kommen.

0.1740 g Sbst.: 0.0530 g AgCl.

$\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{Cl}$. Ber. Cl 7.98. Gef. Cl 7.53.

Darstellung von Pentaphenyl-äthyl aus Pentaphenyl-chlor-äthan.

Die ätherische Lösung von Pentaphenyl-chlor-äthan wurde mit trockener Kupferbronze unter Stickstoff einige Minuten geschüttelt, wobei sich die Flüssigkeit hellrot färbte. Dann wurde vom Kupferpulver abfiltriert und der Äther langsam abgedunstet, wobei sich das freie Radikal in hellroten, blättrigen Krystallen abschied. Es wurde mit eiskaltem Äther gewaschen und im Stickstoff-Strom getrocknet.

0.1085 g Subst.: 0.3716 g CO₂, 0.0575 g H₂O.

C₂₂H₂₅. Ber. C 93.89, H 6.11.

Gef. » 93.44, » 5.93.

Molekulargewicht: 0.0484 g Subst. gaben in 20 ccm Benzol eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0.025°. Mol.-Gew. ber. 409, gef. 397.

Bildung von Pentaphenyl-äthyl aus Dinatrium-tetraphenyl-äthan und Triphenyl-chlor-methan.

Man schüttelt in einer Stickstoff-Röhre 5 g Tetraphenyl-äthylen mit Natriumpulver in absol. Äther, bis sich die Flüssigkeit tief bordeauxrot gefärbt hat und sich die Menge grünschillernder Krystalle von Dinatrium-tetraphenyl-äthan, die sich bilden, nicht mehr vermehrt. Dann öffnet man die Röhre im Stickstoff-Strom und fügt unter häufigem Umschütteln eine gesättigte, vollkommen trockne ätherische Lösung von Triphenyl-chlor-methan tropfenweise zu. Dabei entfärbt sich die Flüssigkeit zu lichtem Rot; durch in Lösung tretendes Dinatrium-tetraphenyl-äthan tritt aber die dunkle Farbe bald wieder auf. Nun wird neuerdings Triphenyl-chlor-methan-Lösung unter Schütteln zugesetzt, bis alle natrium-organische Substanz verbraucht ist. Die Lösung hat dann die intensiv hellrote Farbe einer Pentaphenyl-äthyl-Lösung angenommen. Man gießt sie nun rasch vom Natriumpulver ab, um dessen nachträgliche Einwirkung besonders auf regeneriertes Tetraphenyl-äthylen zu vermeiden.

Die Umsetzung verläuft bei diesem Versuch in der Hauptsache nach Gleichung V. Indessen konnten wir die Gegenwart von Pentaphenyläthyl doch nachweisen, und zwar dadurch, daß wir dieses in das bekannte Pentaphenyl-äthanol überführten.

Daß die hellrote Farbe der Flüssigkeit, welche ganz derjenigen unserer nach einem der oben geschilderten Verfahren gewonnenen Pentaphenyläthyl-Lösung entsprach, nicht etwa auf Gegenwart einer natriumorganischen Flüssigkeit zurückzuführen war, stand deshalb fest, weil ein Zusatz von Wasser ohne Einwirkung blieb (Pentaphenyl-äthyl-Lösungen sind wie Triphenyl-methyl-Lösungen gegen Wasser ganz unempfindlich, während natriumorganische Verbindungen unter Zersetzung sofort entfärbt werden).

Wir setzten zu unserer roten Lösung eine Lösung von Chlor in Chloroform hinzu, bis die rote Farbe verschwunden war (Bildung von Pentaphenyl-chlor-äthan); dann schüttelten wir mit Wasser, so daß durch Hydrolyse schwer lösliches Pentaphenyl-äthanol entstand, das sich in kleinen Krystallen ausschied.

0.1512 g Subst.: 0.4963 g CO₂, 0.0785 g H₂O.

C₂₂H₂₄O. Ber. C 90.14, H 6.15.

Gef. » 89.99, » 5.81.

Überführung von Pentaphenyl-äthyl in Pentaphenyl-äthan.

In einer Stickstoff-Röhre wurden 5 g Triphenylmethyl-natrium mit der äquivalenten Menge Benzophenonchlorid (beides in absolut-ätherischer Lösung) tropfenweise versetzt, bis der früher geschilderte Farbumschlag eintrat. Hierauf wurden 150 g 1-proz. Natrium-amalgam hinzugefügt, worauf die Röhre zugeschmolzen und geschüttelt wurde. Nach einigen Minuten erschien die dunkelrotbraune Farbe einer Triphenylmethyl-natrium-Lösung, während sich gleichzeitig eine rotbraune, feinpulvrige Suspension eines Niederschlages (Pentaphenyläthyl-natrium) bildete. Nach mehrstündigem Schütteln auf der Maschine ließen wir den Inhalt des Gefäßes absitzen und gossen zunächst die überstehende klare, rotbraune Lösung unter Stickstoff in ausgekochtes Wasser. Sie enthielt das zu erwartende leicht lösliche Triphenylmethyl-natrium und entfärbte sich augenblicklich unter Bildung von Triphenyl-methan. (Weiße Krystalle aus Benzol, Schmp. 73°.)

0.2716 g Sbst.: 0.9266 g CO₂, 0.0157 g H₂O.

C₁₉H₁₆. Ber. C 93.07, H 6.45.

Gef. » 93.44, » 6.56.

Zum Zweck der Umsetzung des in der Stickstoff-Röhre verbliebenen Pentaphenyläthyl-natriums wurde neuer Äther in das Gefäß gebracht und nun mit Wasser behandelt. Die ätherische Flüssigkeit hinterließ nach dem Abdampfen des Äthers eine gelbe, schmierige Masse. Aus ihr ließ sich nach längerem Kochen in Benzol mit Tierkohle eine Substanz isolieren, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig sich durch Eigenschaften und Analyse als Pentaphenyl-äthan zu erkennen gab.

Kleine, weiße Krystalle, die unter Gelbfärbung bei 173° schmolzen. Schmelzpunkt im geschlossenen Röhrchen unter CO₂: 176°.

0.2106 g Sbst.: 0.7192 g CO₂, 0.0117 g H₂O.

C₁₂H₁₆. Ber. C 93.16, H 6.22.

Gef. » 93.66, » 6.34.

Überführung von Pentaphenyl-chlor-äthan in Pentaphenyl-äthanol.

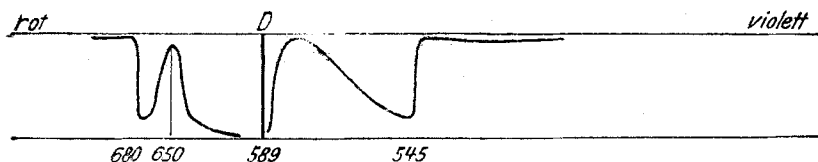
Die in der oben geschilderten Weise dargestellte Lösung von Pentaphenyl-chlor-äthan wurde mit wenig Wasser geschüttelt, vom Wasser abgetrennt und abdestilliert. Der Rückstand wurde zur Entfernung gelber Schmierer mit Tierkohle in Benzol gekocht, dann die Lösung filtriert und langsam abgekühlt. Die zuerst auskrystallisierende Fraktion wurde zweimal aus Xylol umkrystallisiert und erwies sich als Pentaphenyl-äthanol.

0.3043 g. Sbst.: 1.0008 g CO₂, 0.0160 g H₂O.

C₃₉H₂₆O. Ber. C 89.72, H 5.89.

Gef. » 90.14, » 6.10.

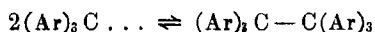
Absorptionsspektrum des Pentaphenyl-äthyls.



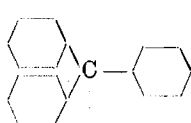
257. W. Schlenk und Hermann Mark: Über Analoga des Pentaphenyl-äthyls.

(Eingegangen am 22. Mai 1922.)

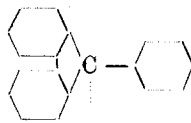
Wie durch Untersuchungen über verschiedenartige Triarylmethyle festgestellt worden ist, läßt sich durch Wahl geeigneter Substituenten im Triphenylmethyl das zwischen den freien Radikalen und ihren Assoziationsprodukten, den Hexaaryl-äthanen, bestehende Gleichgewicht:



sowohl nach links, als auch nach rechts verschieben. Es ist früher gezeigt worden, daß z. B. der schrittweise Ersatz der Phenyle durch Biphenylyle auf das Gleichgewicht verschiebend im Sinne des Schemas von rechts nach links wirkt, also zugunsten der freien Radikale, und zwar in dem Maße, daß das Tribiphenylylmethyl überhaupt keine Neigung mehr zur Assoziation besitzt. Andererseits läßt sich diese Neigung zur Assoziation beträchtlich dadurch heben, daß man im Triphenylmethyl anstelle von zwei Phenylgruppen eine Biphenylengruppe einführt. Das so gebildete Phenyl-biphenylen-methyl:



Triphenyl-methyl



Phenyl-biphenylen-methyl

ist in seinen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur so weitgehend zum substituierten Äthan assoziiert, daß die freien Radikale hier praktisch überhaupt nicht mehr in Erscheinung treten und eine Dissoziation erst bei höherer Temperatur bemerkbar wird.