

Ueber die Einwirkung von
Schwefeldioxyd, Brom und Jod auf
die Halogenmagnesylderivate
von Carbinolen und über
arylsubstituierte aliphatische
Kohlenwasserstoffe.

Von der Technischen Hochschule der Freien Stadt
Danzig zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs genehmigte
D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von
Dr. phil. Wilhelm Schmidt-Nickels
aus Husum, Schleswig-Holstein.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Wohl
Correferent: Prof. Dr. Glimm

Tag der Promotion: 30. April 1929.

BERLIN 1929.

Druckerei des Studentenwerks Berlin, e.V., Berlin N 24, Johannisstr. 1.

II 38814

Teilweise veröffentlicht:
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
62, 917 (1929).



B. a GPG

Z/G-132/57

Die vorliegende Arbeit habe ich ausgeführt im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule in Danzig in der Zeit von Frühjahr 1928 bis Frühjahr 1929. Das Thema habe ich mir selbst gestellt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. v. Wartenberg dafür, daß er es mir gestattet hat, neben meiner Tätigkeit als Unterrichtsassistent dieser Arbeit nachzugehen.

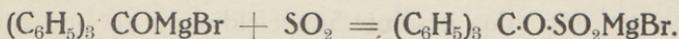
Inhalt.

	Seite
Allgemeiner Teil	7
Beschreibung der Versuche	14
Versuche mit Schwefeldioxyd.	14
1. $(C_6H_5)_3$ COMgBr und Schwefeldioxyd	14
2. $(C_6H_4)_2 C_6H_5$ COMgBr und Schwefeldioxyd	15
3. $(C_6H_5)_2 CH_3$ COMgJ und Schwefeldioxyd	16
4. $(C_6H_4)_2 CH_3$ COMgJ und Schwefeldioxyd	17
$(C_6H_5)_2 CH_3$ COMgJ und Kohlendioxyd	17
Versuche mit Brom und Jod.	
1. $(C_6H_5)_3$ COMgBr und Brom in Aether	17
2. $(C_6H_5)_3$ COMgBr und Jod in Aether	18
3. Triphenylcarbinol und Brom in Aether	18
4. Triphenylcarbinol und Jod in Aether	19
5. Triphenylcarbinol, Magnesiumbromid und Brom in Aether	19
6. Triphenylcarbinol, Magnesiumjodid und Jod in Aether	20
Ueber arylsubstituierte aliphatische Kohlenwasserstoffe.	
1. Tetraphenyläthylen, Dibiphenylenäthen, Triphenyläthylen, Benzalfluoren und Schwefel	21
2. Benzalfluoren, Triphenyläthylen und Kalilauge	22
3. $(C_6H_5)_3$ COMgBr und Triphenylchlormethan	23
4. Fluorendichlorid und Phenylmagnesiumbromid	23
5. Biphenylenphenylchlormethan und Phenylmagnesiumbromid	24

Adolf v. Baeyer¹⁾ erhielt bei der Einwirkung von Natriumbisulfit auf Triphenylcarbinol eine Verbindung, die er für triphenylmethylsulfonsaures Natrium hielt und deren Entstehung er formulierte nach der Gleichung:



Das durch Umsetzung mit Magnesiumchlorid daraus erhaltene Magnesiumsalz erwies sich nun als identisch mit einem Produkt, das ich erhielt bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Brommagnesylverbindung des Triphenylcarbinols. Die letztere Reaktion stellt aber eine Umsetzung von Schwefeldioxyd mit einem Alkoholat dar und muß demzufolge, wie alle derartigen Reaktionen, formuliert werden nach:

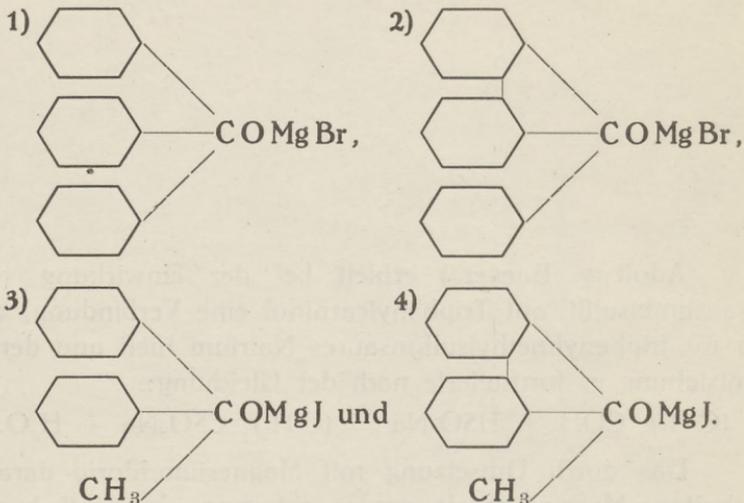


Auf Zusatz von Wasser tritt dann Zerlegung ein in Magnesiumbromid und triphenylmethyloxysulfinsäures Magnesium, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2]_2\text{Mg}$. Da es sich um einen schon bekannten Reaktionsmechanismus handelt, steht die Konstitution dieses Salzes als das einer O-Sulfinsäure außer Zweifel, und damit muß wegen der Identität mit der nach v. Baeyer dargestellten Verbindung auch letztere für das Derivat einer O-Sulfinsäure erklärt werden und nicht, wie v. Baeyer annahm, für das einer C-Sulfonsäure.

Da vom Triphenylcarbinoltypus O-Sulfinsäuren von sicherer Konstitution noch nicht bekannt waren, so befaßte

¹⁾ B. 35, 3016 (1902).

ich mich noch mit einigen analogen Reaktionen. Insgesamt habe ich folgende Systeme untersucht:



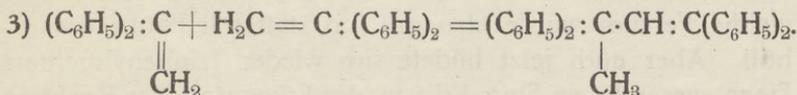
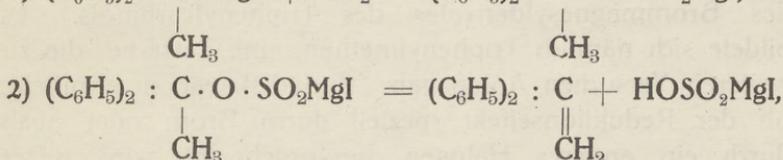
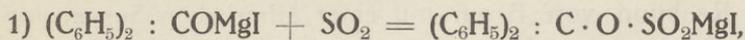
Die rein aromatischen Verbindungen 1) und 2) verhielten sich ganz analog und gaben gleichkonstituierte oxy-sulfinsaure Magnesiumsalze, die beide aus Wasser in feinen Blättchen kristallisierten, halogenfrei waren und mit konz. Schwefelsäure die für das entsprechende Carbinol charakteristische Färbung gaben. Das Salz aus 1) gab beim Erhitzen auf 186° das gesamte Schwefeldioxyd ab und hinterließ ein magnesiumhaltiges Produkt, das beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Triphenylcarbinol überging. Dagegen war das aus 2) entstehende biphenylenphenyl-methyloxysulfinsaure Magnesium,

$[(C_6H_4)_2 C_6H_5 C \cdot O \cdot SO_2]_2 Mg$, thermisch viel beständiger. Es gab erst gegen 320° sein Schwefeldioxyd ab.

Ganz andere Eigenschaften zeigten die Produkte, die aus 3) und 4) durch Einwirkung von Schwefeldioxyd entstanden. Sie wurden nämlich von Wasser unter Abscheidung von Verbindungen zerlegt, die keine Magnesiumsalze von O-Sulfinsäuren, sondern Kohlenwasserstoffe waren. Der aus 3) entstehende Kohlenwasserstoff hat die Formel $C_{28}H_{24}$ und schmilzt bei 113–114°. Er ist identisch mit dem zuerst

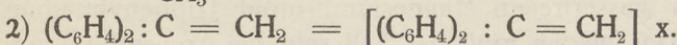
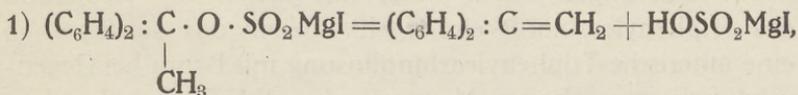
von Hildebrand¹⁾ hergestellten dimeren asymmetrischen Diphenyläthylen, das nach Lebedew²⁾ die Struktur eines 1, 1, 3, 3-Tetraphenylbutens-1,

$\text{CH}_3 (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{C} \cdot \text{CH} = \text{C} (\text{C}_6\text{H}_5)_2$, besitzt. Es ergibt sich also folgender Reaktionsmechanismus:



Das zur Mischprobe verwendete Vergleichspräparat war dargestellt nach Schlenk und Bergmann³⁾ aus Tetraphenylallylnatrium, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 : \text{CNaCH} = \text{C} (\text{C}_6\text{H}_5)_2$, und Jodmethyl. Es war nach freundlicher Privatmitteilung der genannten Autoren identisch mit einem durch katalytische Dimerisation von asymmetrischem Diphenyläthylen erhaltenen Präparat, so daß auch auf diesem Wege die Lebedewsche Formel gesichert ist.

Das Reaktionsprodukt aus 4) war unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. Es war frei von Magnesium, Halogen und Schwefel. Farbloses, amorphes Pulver. Darin gleicht die Substanz dem Kohlenwasserstoff von Wieland⁴⁾ $[(\text{C}_6\text{H}_4)_2 \text{C} = \text{CH}_2]_x$. In Analogie mit der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Verbindung 3) nehme ich an:



¹⁾ Dissertation, Straßburg 1909. vergl. Staudinger und Kon, Ann. 384, 84 (1911).

²⁾ Lebedew, Andrejewsky u. Matyuschkina, B. 56, 2349 (1923).

³⁾ Ann. 463, 240 (1928).

⁴⁾ B. 55, 3313 (1922).

Die Verbindung 3) habe ich auch noch mit Kohlendioxyd in Reaktion zu bringen versucht. Aber selbst nach 15-stündiger Behandlung der ätherischen Suspension mit trockenem Kohlendioxyd war keine Einwirkung zu bemerken.

Recht unerwartet war das Ergebnis, das ich erhielt bei der Reaktion von Brom mit einer ätherischen Suspension des Brommagnesylderivates des Triphenylcarbinols. Es bildete sich nämlich Triphenylmethan, eine Tatsache, die zu weiteren Versuchen Anlaß gab. Zunächst war zu ermitteln, ob der Reduktionseffekt speziell durch Brom oder auch durch ein anderes Halogen hervorgebracht wird. Der gleiche Versuch wurde also mit Jod statt mit Brom wiederholt. Aber auch jetzt bildete sich wieder Triphenylmethan. Einen wesentlichen Fortschritt in der Erkenntnis der Reaktion lieferte das Ergebnis der Einwirkung von Brom auf Triphenylcarbinol selbst, gelöst in Aether. Es bildete sich nämlich Triphenylbrommethan. Die einfachste Erklärung dürfte sein:

$$(C_6H_5)_3 COH + Br_2 + HOC (C_6H_5)_3 = (C_6H_5)_3 COOC (C_6H_5)_3 + 2 HBr.$$

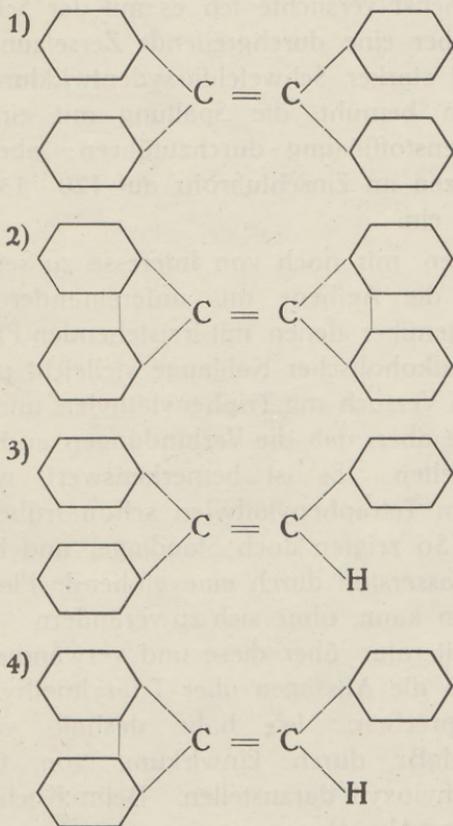
Damit ist die Reaktion auf schon Bekanntes zurückgeführt; denn Gomberg und Cone¹⁾ haben gefunden, daß Triphenylmethylsuperoxyd mit Brom Triphenylbrommethan liefert.

Jod wirkte auf eine ätherische Triphenylcarbinollösung nicht ein.

Aus dem letzten Versuch mit Brom ist der Schluß zu ziehen, daß die Reduktionswirkung geknüpft ist an die Anwesenheit von Magnesiumbromid- oder Jodid, welche Salze bei der Einwirkung der Halogene auf das Halogenmagnesyolat primär entstehen. Diese Salze vermitteln dann Bromierungen bzw. Jodierungen des Aethers, mit denen die Reduktion des Triphenylcarbinols einhergeht. Wenn das so ist, muß eine ätherische Triphenylcarbinollösung mit Brom bei Gegenwart von wasserfreiem Magnesiumbromid Triphenylmethan liefern. Das gleiche muß der Fall sein bei Anwendung von Jod und wasserfreiem Magnesiumjodid. Tatsächlich lieferten beide Reaktionen Triphenylmethan in guter Betätigung obiger Annahme.

¹⁾ B. 37, 3543 (1904).

Bei meinen Versuchen über arylsubstituierte aliphatische Kohlenwasserstoffe befaßte ich mich zunächst damit, die folgenden arylsubstituierten Aethene miteinander zu vergleichen:



Ich dachte daran, bei diesen Aethenen eventuell Unterschiede aufzufinden zwischen denen mit freistehenden Phenylgruppen und denen mit untereinander verknüpften Phenylen hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Schwefel und gegen Kalilauge. Die Versuche galten dem Bemühen, dem Wesen dieser Phenylverknüpfung und ihres Einflusses auf das gesamte System etwas näher zu kommen. Ich konnte aber nur konstatieren, daß die Verbindungen alle gleichmäßig eine große Resistenz zeigten. Mit dem Problem der

Aufspaltung arylsubstituierter Aethene durch Schwefel zu Thioketonen hat sich Schönberg¹⁾ auch schon vergeblich beschäftigt. Ich habe bei den genannten vier Systemen bei sehr verschiedener Behandlung auch keine Thioketone erhalten. Zunächst versuchte ich es mit der Schmelze. Der Erfolg war aber eine durchgreifende Zersetzung unter Verkohlung und starker Schwefeldioxydentwicklung. Ich habe mich sodann bemüht, die Spaltung mit einer Schwefel-Schwefelkohlenstofflösung durchzuführen; aber selbst bei langem Erhitzen im Einschlußrohr auf 120—130° trat keine Veränderung ein.

Es schien mir noch von Interesse zu sein, zu untersuchen, ob die Aethene mit untereinander verknüpften Phenylen gegenüber denen mit freistehenden Phenylen beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge vielleicht polymersieren würden. Ein Versuch mit Triphenyläthylen und mit Benzalfluoren zeigte aber, daß die Verbindungen auch diesem Angriff standhielten. Es ist bemerkenswert, welche große Stabilität beim Tetraphenyläthylen schon früher beobachtet worden ist. So zeigten doch Staudinger und Kupfer²⁾, daß der Kohlenwasserstoff durch eine glühende Platinspirale geschickt werden kann, ohne sich zu verändern. Deim Durchsehen der Literatur über diese und verwandte Gebiete fiel mir auf, daß die Aussagen über Triarylmethoxyde³⁾ sich sehr widersprechen. Ich habe deshalb versucht, aus $(C_6H_5)_3COMgBr$ durch Einwirkung von $Cl \cdot C(C_6H_5)_3$ Triphenylmethoxyd darzustellen. Beim Kochen in Aether trat aber keine Umsetzung ein.

Im Anschluß an meine Arbeit aber arylsubstituierte Aethene versuchte ich, aus Fluorendichlorid und aus

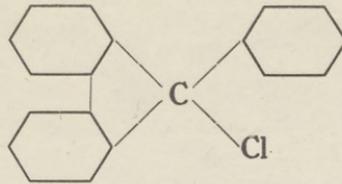
¹⁾ B. 58, 1793 (1925), B. 61, 1375 (1928).

²⁾ B. 44, 2195 (1911).

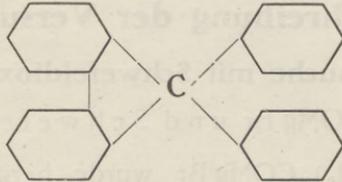
³⁾ Kliegl. B. 43, 2490 (1910).

Guyot u. Kovache, C. r. 155, 838 (1912).

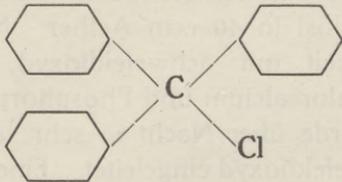
Gomberg, Journ. Americ. Chem. Soc. 35, 200 (1913).



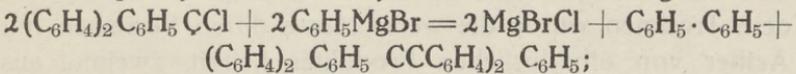
durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid den Kohlenwasserstoff



darzustellen, was mich deshalb interessierte, weil die Einführung des vierten Phenyls in das System



mit Hilfe von Phenylmagnesiumbromid praktisch nicht gelingt; denn man erhält nur in geringer Ausbeute Tetraphenylmethan. Während nun das Fluorenondichlorid mit Phenylmagnesiumbromid in komplizierter Reaktion ein verwickelteres Gemenge von Verbindungen lieferte, verlief die Reaktion mit dem Biphenylenphenylchlormethan durchaus eindeutig. Es bildete sich aber kein 9,9-Diphenylfluoren. Das Biphenylenphenylchlormethan reagierte ganz analog dem Triphenylchlormethan¹⁾ nach der Gleichung:



denn der entstandene Kohlenwasserstoff zeigte alle von W. Schlenk²⁾ angegebenen Eigenschaften des Dibiphenylen-diphenyläthans. Seine benzolische Lösung hinterließ beim Verdunsten an der Luft das Biphenylenphenylmethylsuperoxyd.

¹⁾ Vergl. Gomberg u. Kamm, Journ. Americ. Chem. Soc. 39, 2009 (1917). Ueber den analogen Reaktionsverlauf bei Tetraaryllallylchloriden vergl. Ziegler, Ann. 434, 46 (1923).

²⁾ B. 43, 1753 (1910).

Beschreibung der Versuche.

Versuche mit Schwefeldioxyd.

1) $(C_6H_5)_3COMgBr$ und Schwefeldioxyd.

Das $(C_6H_5)_3COMgBr$ wurde hergestellt aus einer Phenylmagnesiumbromidlösung aus 1,3 g Mg + 8,6 g Brombenzol + 40 ccm Aether durch Umsetzung mit 10 g Benzophenon, gelöst in 40 ccm Aether. Nachdem die eiskühlte Flüssigkeit mit Schwefeldioxyd, getrocknet mit Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorpenoxyd, nahezu gesättigt war, wurde über Nacht in sehr langsamem Strom noch weiter Schwefeldioxyd eingeleitet. Eine hintergeschaltete Waschflasche mit konz. Schwefelsäure zeigte an, in welchem Maße das Schwefeldioxyd absorbiert wurde. Anfänglich war häufiges Umschütteln erforderlich. Am Schluß war eine klare Lösung entstanden, aus der sich nach dem Verjagen der Hauptmenge des Schwefeldioxydes auf dem Wasserbad eine zähe Masse ausschied. Nach dem Versetzen mit Eis und verd. Schwefelsäure lag ein Brei vor, der sich auch nach Zugabe von mehr Aether nicht schichtete und auf dem Büchner-Trichter abgesaugt wurde. Nach dem Trocknen wurde die weiße Masse durch Verreiben mit Aether von ätherlöslichen Produkten befreit, zweimal aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert und im Vakuumexsikkator getrocknet. 0,5 g der weißen Blättchen wurden im Metallbad auf 190–230° erhitzt. Das entweichende Schwefeldioxyd wurde außer am Geruch noch wahrgenommen durch die Schwärzung von Mercuronitratpapier. Als die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde der Rückstand mit verd. Schwefelsäure gekocht. Nach dem

Erkalten wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Es blieb eine feste, weiße Substanz zurück, die sich nach dem Umkristallisieren aus Ligroin durch den Schmelzpunkt 159° und durch den Mischschmelzpunkt 159° als Triphenylcarbinol erwies. Eine Probe des Triphenylmethyloxysulfinsäuren Magnesiums wurde zur Analyse bei 56° (Aceton) und 11 mm getrocknet.

0,3933 g Subst.	:	0,0642 g Mg SO ₄
C ₃₈ H ₃₀ O ₆ S ₂ Mg	Ber. Mg	3,3
	Gef. „	3,3

Nach Adolf v. Baeyer wurde nun aus Triphenylcarbinol und Natriumbisulfit das Produkt dargestellt, das v. Baeyer für triphenylmethylsulfonsaures Natrium hielt. Die heiße Lösung dieses Salzes gab mit Magnesiumchloridlösung eine Fällung von feinen Blättchen, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 186° unter Schwefeldioxydentwicklung schmolzen und sich dadurch, sowie durch den Mischschmelzpunkt 186° als identisch erwiesen mit den triphenylmethyloxysulfinsäuren Magnesium.

2. (C₆H₄)₂C₆H₅COMg Br und Schwefeldioxyd.

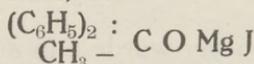
Eine Phenylmagnesiumbromidlösung aus 1,4 g Mg + 9,0 g Brombenzol + 40 ccm Äther wurde umgesetzt mit 10 g Fluorenon, gelöst in 100 ccm Aether. Der Ansatz wurde, wie oben angegeben, mit Schwefeldioxyd behandelt. Nach beendeter Reaktion wurde der Aether auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand mit nicht zu viel Wasser versetzt. Es bildeten sich 3 Schichten, unten die wässrige Lösung und oben die Aetherreste mit den ätherlöslichen Produkten. Die mittlere Schicht erstarrte nach einiger Zeit. Das feste Produkt wurde auf dem Büchnertrichter mit Aether ausgewaschen und zweimal aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, wobei sich das biphenylenphenylmethyloxysulfinsäure Magnesium

in feinen Blättchen ausschied. Trocknung bei 56° (Aceton) und 11 mm.

0,3243 g Subst.	:	0,0544 g Mg SO ₄
C ₃₈ H ₂₆ O ₆ S ₂ Mg		Ber. Mg 3,6
		Gef. „ 3,4

3. (C₆H₅)₂ CH₃ CO Mg J und Schwefeldioxyd.

1,3 g Mg + 7,8 g Methyljodid wurden in 30 ccm Aether zu Methylmagnesiumjodid gelöst, das mit 10 g Benzophenon, gelöst in 70 ccm Aether, zu



umgesetzt wurde. Nach der Schwefeldioxydbehandlung wurde der Aether auf dem Wasserbad abdestilliert. Die letzten Aetherreste wurden durch Evakuieren entfernt. Da sich die im Aether gelösten Substanzen auf der dunklen, rotbraunen Masse niedergeschlagen hatten und den Angriff des Wassers erschwerten, wurde die Zersetzung mit heißem Wasser vorgenommen. Eine vor dem Verdampfen des Aethers entnommene Probe der ungelösten Masse brauste mit kaltem Wasser ebenso lebhaft auf. Nachdem die ätherfreie Hauptmenge nach der Zersetzung wieder erkaltet und dabei fest geworden war, wurde sie zweimal mit Wasser ausgekocht, auf Ton getrocknet und dann aus Aether umkristallisiert. F. 113–114°. Bei 2 stündigem Erhitzen in der Trockenpistole auf 56° (Aceton) an der Wasserstrahlpumpe verlor das rein weiße Kristallpulver nichts an Gewicht.

0,1847 g Subst.	:	0,6321 g CO ₂ ,	0,1086 g H ₂ O.
C ₂₈ H ₂₄		Ber. C 93,3	H 6,7
		Gef. „ 93,3	„ 6,6

0,3151 g Substanz gaben in 21,98 g Benzol eine Depression von 0,224°. C₂₈ H₂₄. Ber. 360. Gef. 325.

Der Mischschmelzpunkt mit dem nach Schlenk und Bermann¹⁾ dargestellten 1,1,3,3-Tetraphenylbuten –1 lag bei 112–113°.

¹⁾ Ann. 463, 240 (1928).

4. $(C_6H_4)_2CH_3COMgJ$ und Schwefeldioxyd.

1,4 g Mg + 8,2 g Methyljodid + 40 ccm Aether. Dazu 9 g Fluorenon + 100 ccm Aether. Behandlung mit SO_2 in gewohnter Weise. Es bildete sich wie bei Versuch 3 eine dunkle, rotbraune Masse, die bei Zusatz von Wasser unter Schwefeldioxydentwicklung aufbrauste unter Hinterlassung eines farblosen, amorphen Pulvers, das mehrere Male mit Wasser verrieben, getrocknet und dann in gleicher Weise wiederholt mit Aether ausgewaschen wurde. Das allerdings nicht analysenreine Produkt war frei von Magnesium, Halogen und Schwefel. Wahrscheinlich lag polymeres Biphenylenäthylen, $[(C_6H_4)_2C=CH_2]_x$,¹⁾ vor.

$(C_6H_5)_2CH_3COMgJ$ + Kohlendioxyd.

Ansatz $(C_6H_5)_2CH_3COMgJ$ wie bei Versuch 3. Die Suspension wurde 15 Stunden unter Eiskühlung mit Kohlendioxyd behandelt, welches getrocknet wurde mit Schwefelsäure und Chlorcalcium. Es war aber keine Einwirkung zu bemerken. Zersetzt wurde mit Eis ohne Schwefelsäure. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde aus Ligroin umkristallisiert. Es lag Diphenylmethylcarbinol vor. F. 81°. Das Kohlendioxyd hatte also nicht reagiert.

Versuche mit Brom und Jod:

1. $(C_6H_5)_3COMgBr$ und Brom in Aether.

1,3 g Mg + 8,6 g Brombenzol + 40 ccm Aether. Dazu 10 g Benzophenon + 40 ccm Aether. Die Suspension des gebildeten $(C_6H_5)_3COMgBr$ wurde mit 8,5 ccm Brom versetzt. Lebhaftige Reaktion, kennlich an etwa 15 Minuten langem Sieden des Aethers. 3 Stunden gekocht. Mit Wasser zersetzt. Die ätherische Lösung wurde mit Natrium-

¹⁾ Wieland, B. 55, 3313 (1922).

sulfat getrocknet und verdampft. Aus dem hinterbleibenden Oel schieden sich schöne Kristalle ab, die nach dem Absaugen und dem Abpressen auf Ton zweimal aus Ligroin umkristallisiert wurden. F. 93° . Der Mischschmelzpunkt mit ganz reinem Triphenylmethan vom Schmelzpunkt 93° lag ebenfalls bei 93° .

2. $(C_6H_5)_3COMgBr$ und Jod in Aether.

Ansatz $(C_6H_5)_3COMgBr$ wie bei vorstehendem Versuch. Zugegeben wurden 40,7 g Jod. Erst nach längerer Zeit trat sehr gelinde Erwärmung ein. 3 Stunden gekocht. Mit Eis zersetzt. Das überschüssige Jod wurde mit 5%iger Natronlauge ausgewaschen. Die ätherische Lösung wurde abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Der Rückstand erstarrte zu einem Kristallbrei. Nach dem Absaugen und dem Abpressen auf Ton wurden die Kristalle aus Benzol umkristallisiert und dann durch Erhitzen auf dem Wasserbade von Kristallbenzol befreit. Der geschmolzene Rückstand wurde nochmals aus Alkohol umkristallisiert. F. 93° . Mischprobe mit Triphenylmethan ebenfalls F. 93° .

3. Triphenylcarbinol und Brom in Aether.

Entsprechend den Mengenverhältnissen des Versuches $(C_6H_5)_3COMgBr + Brom + Aether$ wurden zusammengegeben: 10 g Triphenylcarbinol + 55 ccm Aether + 6 ccm Brom. Dem Augenschein nach war die Reaktion bei weitem nicht so heftig wie bei dem entsprechenden Versuch mit $(C_6H_5)_3COMgBr$. 3 Stunden gekocht. Alsdann wurde die klare Lösung eingedampft, wobei ein Oel hinterblieb, das sehr bald zu einem Kristallbrei erstarrte. Nach dem Absaugen wurden die Kristalle zweimal aus Ligroin umkristallisiert. Es schieden sich die schönen, hellgelben Kristalle von Triphenylbrommethan ab, das, völlig rein, den richtigen Schmelzpunkt 151° hatte.

4. Triphenylcarbinol und Jod in Aether.

Entsprechend dem Versuch $(C_6H_5)_3COMgBr + Jod + Aether$ wurden zusammengegeben: 10 g Triphenylcarbinol + 55 ccm Aether + 28,5 Jod. 3 Stunden gekocht. Darauf wurde die ätherische Lösung durch Natriumthiosulfatlösung von Jod befreit, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand war reines Triphenylcarbinol. F. 159^0 . Man könnte hier den Einwand machen, daß sich $(C_6H_5)_3CJ$ gebildet hat, welches dann durch Wasser unter Regeneration von Triphenylcarbinol zerlegt worden ist. Das kann aber deshalb nicht der Fall sein, weil die Lösung vor dem Behandeln mit Thiosulfatlösung ausgiebig mit dem Luftsauerstoff in Berührung gebracht wurde. Wäre nun $(C_6H_5)_3CJ$ vorhanden gewesen, so hätte es nach Gomberg¹⁾ mit dem Sauerstoff Triphenylmethylsuperoxyd geben müssen.

5. Triphenylcarbinol, Magnesiumbromid und Brom in Aether.

In Analogie mit den Versuchen 1 und 3 wurden zusammengegeben: 10 g Triphenylcarbinol + 55 ccm Aether + 0,91 g Mg + 7,9 g Brom. Trotz Eiskühlung siedete der Aether lebhaft, da in diesem Falle ja auch noch die Bildungswärme von Magnesiumbromid hinzukommt. Als das Sieden aufhörte, wurde noch 3 Stunden gekocht. Unter der ätherischen Lösung war eine Schicht von flüssigem Magnesiumbromid-Aetherat, welches im Scheidetrichter abgetrennt wurde. Der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung wurde auf Ton abgepreßt und aus Ligroin umkristallisiert. Nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade und nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das Produkt bei 93^0 und erwies sich dadurch, sowie durch die Mischprobe (F. 93^0) als Triphenylmethan.

¹⁾ B. 35, 1836 (1902).

6. Triphenylcarbinol, Magnesiumjodid und Jod in Aether.

In Uebereinstimmung mit den Versuchen 2 und 4 wurden zusammengegeben: 10 g Triphenylcarbinol + 55 ccm Aether + 0,91 g Mg + 38,0 g Jod. Als die erste heftige Einwirkung, die wieder durch Eiskühlung gemäßigt wurde, vorbei war, wurde in gewohnter Weise 3 Stunden gekocht. Darauf wurden Jod und Magnesiumjodid mit Natriumthiosulfatlösung ausgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Verdampfen Triphenylmethan, das, gereinigt wie bei Versuch 2, durch Schmelzpunkt (93°) und Mischschmelzpunkt (93°) identifiziert wurde.

Ueber arylsubstituierte aliphatische Kohlenwasserstoffe.

1. Tetraphenyläthylen, Dibiphenylenäthen,
Triphenyläthylen, Benzalfluoren und Schwefel.

Es wurden hergestellt:

1. Tetraphenyläthylen nach einer Vorschrift von Schlenk und Bergmann¹⁾,
2. Dibiphenylenäthen einerseits nach Graebe und Stindt²⁾,
andererseits nach Schmidt und Wagner³⁾,
3. Triphenyläthylen in Anlehnung an Klages und Heilmann⁴⁾,
4. Benzalfluoren nach Thiele und Henle⁵⁾.

Das Schmelzen der Substanzen mit Schwefel wurde in einer Kohlendioxydatmosphäre im Metallbad ausgeführt. Die Temperatur mußte auf 250⁰ und höher gesteigert werden, wobei dann die durchgreifende Zersetzung eintrat. Die Zusammensetzung der Schmelzflüsse war: 1 g Tetraphenyläthylen + 5 g Schwefel, 0,5 g Dibiphenylenäthen + 0,5 g Schwefel, 1 g Triphenyläthylen + 0,6 Schwefel, 1 g Benzalfluoren + 0,3 g Schwefel. Während die sich zer-

¹⁾ Ann. 463, 15 (1928).

²⁾ Ann. 291, 1 (1896).

³⁾ B. 43, 1796 (1910).

⁴⁾ Schlenk und Bergmann, Ann. 463, 44 (1928).

⁵⁾ Ann. 347, 296 (1906).

setzenden Schmelzen vom Teträphenyläthylen und vom Triphenyläthylen grün aussahen, waren die Schmelzen vom Dibiphenylenäthen und vom Benzalfluoren rot.

Zu den Spaltungsversuchen mit einer Schwefel-Schwefelkohlenstofflösung wurden je 0,5 g der vier Substanzen mit 1 g Schwefel und 3 ccm Schwefelkohlenstoff in ein Einschmelzrohr eingeschlossen und im Schießofen erhitzt. Nach 4 stündigem Erhitzen auf 134–138° war aus der Teträphenyläthylenlösung beim Erkalten das Teträphenyläthylen wieder unverändert auskristallisiert. Es wurde nach dem Waschen mit etwas kaltem Schwefelkohlenstoff durch seinen Schmelzpunkt 222° identifiziert.

Ein gleichzeitig ausgeführter Versuch mit dem Dibiphenylenäthen führte zu demselben negativen Ergebnis. In diesem Falle wurde der Schwefelkohlenstoff verdampft, der Rückstand ausgeäthert, die ätherische Lösung wieder eingedampft und der nunmehr verbleibende Rückstand mit Chloroform ausgezogen. Aber auch der Verdampfungsrückstand des Chloroforms gab noch nicht den wohlstimmenden Schmelzpunkt des Dibiphenylenäthens infolge geringer Beimengungen von Schwefel. Daß es sich aber um den unveränderten roten Kohlenwasserstoff und nicht um ein Thiofluorenon handelte, ging daraus hervor, daß die Substanz beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge ihre Farbe nicht veränderte.

Die Ansätze mit dem Triphenyläthylen und dem Benzalfluoren wurden 9 Stunden auf 120° erhitzt. Daß aber auch hierbei keine Thioketonbildung eingetreten war, zeigte schon das Aussehen der Lösungen, die bei Gegenwart von Thioketonen blau bezw. rot hätten aussehen müssen.

2. Benzalfluoren, Triphenyläthylen und Kalilauge.

Eine Lösung von 3 g Benzalfluoren in 15 ccm heißem Alkohol wurde, mit einer Lösung von 7 g Kaliumhydroxyd in 35 ccm Alkohol versetzt, 5 Stunden gekocht. Die Lösung nahm eine rötlichbraune Färbung an. Beim Erkalten schied

sich ein sehr zähes, rötliches Oel ab, das über Nacht zu einer rötlichen Masse erstarrte. Nach dem Abgießen des Alkohols wurde in Aether gelöst, die Lösung im Scheidetrichter mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Der Rückstand schmolz nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 75° , bestand also aus unverändertem Benzalfluoren.

Entsprechend diesem Versuch wurden 1 g Triphenyläthylen + 5 ccm Alkohol + 12 ccm gleichkonzentrierter alkoholischer Kalilauge 8 Stunden gekocht. Beim Eingießen in Wasser schied sich das Triphenyläthylen unverändert ab, kenntlich am Schmelzpunkt 68° .

3. $(C_6H_5)_3COMgBr$ und Triphenylchlormethan.

Ein Ansatz $(C_6H_5)_3COMgBr$ aus 0,44 g Mg + 1,9 ccm Brombenzol + 20 ccm Aether und 3,27 g Benzophenon + 20 ccm Aether wurde mit 4,8 g Triphenylchlormethan, gelöst in 45 ccm Aether, 3 Stunden gekocht und verschlossen über Nacht stehen gelassen. Die Lösung färbte sich grün, und die in Aether unlösliche Masse nahm eine blauviolette Färbung an. Die Zersetzung wurde mit Eis ohne Zusatz von Schwefelsäure ausgeführt. Das Magnesiumhydroxyd wurde abfiltriert und als solches identifiziert. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb ein violetter Rückstand, der aus Ligroin umkristallisiert wurde. Es lag nunmehr ein rein weißes Produkt vor, das sich durch den Schmelzpunkt 161° und durch den Mischschmelzpunkt 161° als Triphenylcarbinol erwies.

4. Fluorenondichlorid u. Phenylmagnesiumbromid.

8 g Fluorenondichlorid, gelöst in 50 ccm Aether, wurden auf einmal hinzugegeben zu einer Phenylmagnesiumbromidlösung aus 2,5 g Mg + 18,0 g Brombenzol + 80 ccm Aether. Nach 5 Minuten begann der Aether sich merklich zu erwärmen. Die Wärmeentwicklung nahm derart zu,

daß der Aether 15 Minuten lang lebhaft siedete. Dabei färbte sich die Lösung dunkelrot. Aber schon das erste Produkt, daß die Aufarbeitung lieferte, war eine braune, undefinierte Substanz, die nach dem Versetzen mit Eis-Schwefelsäure zwischen der verdünnten Schwefelsäure und dem Aether schwamm. Das Produkt zersetzte sich zwischen 280 und 300°. Was die ätherische Lösung anlangt, so zeigten sich zunächst nach dem Filtrieren auf dem Faltenfilter weiße, schimmernde Blättchen, die sich durch den Schmelzpunkt 71° als Biphenyl erwiesen. Der rote Verdampfungsrückstand des Aethers wurde nach dem Verreiben mit Ligroin fest. Die Lösung in Chloroform wurde in der Hitze bis zum Auftreten eines bleibenden Niederschlages mit Alkohol und dann wieder mit einigen Tropfen Chloroform versetzt. Beim langsamen Erkalten kristallisierte eine rote Verbindung aus, die aber sehr unscharf gegen 210° schmolz und auch nach zweimaligem und dritt-maligem Behandeln in gleicher Weise keinen wohldefinierten Schmelzpunkt hatte. Die beim Waschen des Aether-Verdampfungsrückstandes erhaltene Ligroinlösung hinterließ beim Verdampfen ein Oel, das, mit Alkohol ausgekocht, fest wurde. Die Substanz schmolz unter starker Gasentwicklung bei 79–80°. Diese Mitteilungen genügen, um ein Bild von der Kompliziertheit der Reaktion zu geben.

5. Biphenylenphenylchlormethan und Phenylmagnesiumbromid.

In eine Phenylmagnesiumbromidlösung aus 0,4 g Mg + 2 ccm Brombenzol + 20 ccm Aether wurden 3 g Biphenylenphenylchlormethan¹⁾, gelöst in 20 ccm Aether, eingetragen, wobei sofort eine Abscheidung eintrat und der Aether sich orange färbte. Nach 3 stündigem Kochen wurde noch über Nacht stehen gelassen und dann mit Eisstücken und verd. Schwefelsäure versetzt. Das Reaktionsprodukt

¹⁾ Gomberg, B. 39,2967 (1906).

schwamm zwischen der verdünnten Schwefelsäure und dem Aether. Nachdem die anhaftende Schwefelsäure durch wiederholtes Waschen mit Wasser im Scheidetrichter beseitigt war, wurde die Substanz abgesaugt und mit Aether ausgewaschen. Das Reaktionsprodukt zeigte die folgenden von W. Schlenk¹⁾ angegebenen Eigenschaften des Dibiphenylendiphenyläthans: Blaue Fluoreszens der benzolischen Lösung. Die heiße benzolische Lösung sah violett aus. Verschwinden der Farbe beim Erkalten. Beim Erhitzen in Anisol oder in Benzoesäureäthylester trat eine intensiv rote Färbung auf infolge Radikaldissoziation. Keine Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure. Die benzolische Lösung färbte sich beim Verdunsten an der Luft rot; es schieden sich weiße Kristalle ab von Biphenylenphenylmethylsuperoxyd. Das Superoxyd wurde mit Aether gewaschen, zweimal aus Benzol umkristallisiert und bei 100⁰ und 12 mm Druck getrocknet. F. 192⁰.

0,1644 g Subst. :	0,5377 g C O ₂ ,	0,0695 g H ₂ O.
C ₃₈ H ₂₆ O ₂	Ber. C 88,7	H 5,1
	Gef. C 89,2	H 4,7.

¹⁾ B. 43, 1753 (1910).



L e b e n s l a u f.

Ich, Wilhelm Schmidt-Nickels, wurde geboren am 15. Juni 1901 in Husum als Sohn des jetzigen Reichsbahn-Oberinspektors Theodor Schmidt und seiner Ehefrau Eline, geb. Nickels. Die Schule besuchte ich in Hamburg, wo ich Ostern 1921 an der „Oberrealschule in Eppendorf“ die Reifeprüfung bestand. Nachdem ich drei Semester als Student der Chemie an der Universität in Hamburg Vorlesungen gehört hatte, begann ich im Oktober 1922 mit der Laboratoriumsarbeit im I. Chemischen Institut der Universität in Berlin, wo ich am 13. Januar 1926 das Verbandshauptexamen bestand. Am 22. Mai 1928 promovierte ich an der Universität in Berlin zum Dr. phil. mit einer Arbeit, die ich bei Herrn Hofrat Prof. Dr. Schlenk ausgeführt habe. Seit 1. November 1927 bin ich Unterrichtsassistent am Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule in Danzig.





38814

Politechniki Gdańskiej

Lebenslauf

Ich, Wilhelm Schmidt-Nickels, wurde geboren am 15. Juni 1901 in Husum als Sohn des jetzigen Reichsbahn-
 Öberinspektors Theodor Schmidt und seiner Ehefrau Elise geb. Nickels. Die Schule besuchte ich in Hamburg, wo ich
 Ostern 1921 an der „Oberschule in Eppendorf“ die
 Reifeprüfung bestand. Nachdem ich drei Semester als
 Student der Chemie an der Universität in Hamburg Vor-
 lesungen gehört hatte, begann ich im Oktober 1922 mit der
 Laboratoriumsarbeit im I. Chemischen Institut der Universität
 in Berlin, wo ich am 13. Januar 1926 das Verbandshaupt-
 examen bestand. Am 22. Mai 1928 promovierte ich an der
 Universität in Berlin zum Dr. phil. mit einer Arbeit, die ich
 bei Herrn Hofrat Prof. Dr. Schlenk ausgearbeitet habe. Seit
 1. November 1927 bin ich Unterrichtsassistent am An-
 organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule
 in Danzig.

