

### 39. W. Hemilian: Synthese des Diphenylenphenylmethans und des Diphenyltolylmethans.

(Eingegangen am 18. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich auf Veranlassung des Herrn Baeyer in seinem Laboratorium aus einem Gemische von Benzhydrol und Benzol resp. Toluol durch Wasserentziehung die Kohlenwasserstoffe  $(C_6H_5)_3CH$  und  $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.CH_3$  dargestellt und einige Derivate derselben beschrieben.<sup>1)</sup>

Nach einer längeren Unterbrechung habe ich das Studium des Wasserentziehungsprozesses aus Gemischen von aromatischen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen wieder aufgenommen und erlaube mir hiermit zunächst über die Synthese zweier neuen Kohlenwasserstoffe, welche durch Wasserabspaltung aus je einem Molecül Fluorenalkohol und Benzol resp. Toluol entstehen, vorläufig mitzuthemen.

Bekanntlich färbt sich der von Barbier<sup>2)</sup> und von Friedländer<sup>3)</sup> untersuchte Fluorenalkohol mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid intensiv blau und liefert den unkrystallischen, bei circa 290° schmelzenden Fluorenäther  $(C_{13}H_9)_2O$ . Ganz anders verhält sich eine Lösung des Alkohols in Benzol. Schon beim gelinden Erwärmen mit  $H_2SO_4$  oder  $P_2O_5$  nimmt sie eine kirschrothe Farbe an und es entsteht eine dunkelrothe, harzige Masse, aus der man leicht einen krystallinischen Kohlenwasserstoff isoliren kann. Die Ausbeute an Letzterem hängt jedoch wesentlich von der angewandten Temperatur ab und es hat sich nach vielen Versuchen folgendes Verfahren als das zweckmässigste zur Darstellung erwiesen.

Ein Gemisch von 12 Gr.  $P_2O_5$  mit einer gesättigten Lösung von 10 Gr. Fluorenalkohol in reinem Benzol wird 5 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 140–150° erwärmt, die Reaktionsmasse nach dem Erkalten mit Wasser abgewaschen und das überschüssige Benzol auf dem Wasserbade verdunstet. Man erhält so eine dunkelrothe, harzige Masse, die mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und aus einer Retorte direct über freiem Feuer destillirt wird. Bei einer weit über 360° liegender Temperatur geht eine hellgelbe Flüssigkeit über, welche sofort zu einer harten Krystallmasse erstarrt und in der Retorte bleibt zuletzt eine bedeutende Quantität eines kohligten Rückstandes übrig. Das Destillat wird am besten aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Schon nach zweimaliger Krystallisation aus Eisessig erhält man so feine, lange, seideglänzende Nadeln, welche constant bei 145.5° schmelzen und ohne Zersetzung flüchtig sind. Zwei mit  $CuO$  ausgeführte Verbrennungen lieferten auf die Zusammensetzung  $C_{19}H_{14}$  gut stimmende Zahlen

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1203.

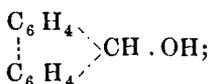
<sup>2)</sup> Ebend. VIII, 829.

<sup>3)</sup> Ebend. X, 535.

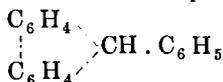
	Berechnet für $C_{19}H_{14}$ .	Gefunden.	
C	94.21	94.45	94.21
H	5.79	5.82	5.87

Zur Controle wurde nach dem vorzüglichen Verfahren von Victor Meyer<sup>1)</sup> die Dampfdichte im Schwefeldampf bestimmt. Dieselbe wurde gleich 8.40 gefunden, während die Formel  $C_{19}H_{14}$  die Dichte 8.38 erfordert.

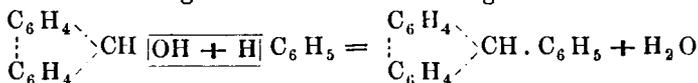
Betrachtet man den Fluorenalkohol als Diphenylencarbinol



so ist der neue Kohlenwasserstoff das Diphenylenylmethan



und seine Entstehung wird durch die Gleichung.



auszudrücken sein.

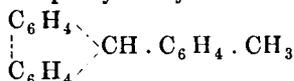
Das Diphenylenphenylmethan ist schwer löslich in Alkohol und Aether, löst sich dagegen leicht in siedendem Eisessig und in Benzol. Mit Pikrinsäure verbindet er sich nicht. Das Studium der Derivate konnte bis jetzt aus Mangel an Material noch nicht beendet werden; ich hoffe aber darüber bald Näheres mittheilen zu können.

Nimmt man bei der beschriebenen Synthese statt Benzol reines Toluol, so verläuft die Reaction ganz analog; nur erhält man in diesem Falle, statt einer rothen, eine dunkelbraune, harzige Masse, aus der durch Destillation und Krystallisation aus Eisessig ein bei  $128^{\circ}$  constant schmelzender Kohlenwasserstoff resultirt. Die Ausbeute ist hier viel reichlicher und es genügt schon die Reactionsmasse am Rückflusskühler zu erwärmen. Zwei Verbrennungen des mehrmals umkrystallisirten Productes gaben auf die Formel  $C_{20}H_{16}$  stimmende Zahlen:

	Berechnet für $C_{20}H_{16}$ .	Gefunden.	
C	93.75	93.68	94.03
H	6.25	6.24	6.17

Eine Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampf lieferte die Dichte 8.75, während sich aus der Formel  $C_{20}H_{16}$  die Dichte 8.86 berechnet.

Das so dargestellte Diphenylentolylmethan



<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1216.

krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln und ist nach dem Aussehen und Verhalten zu den Lösungsmitteln dem Diphenylenphenylmethan täuschend ähnlich, schmilzt aber um  $17^{\circ}.5$  niedriger, als Letzteres. Es verbindet sich gleichfalls nicht mit Pikrinsäure. Bei der Oxydation mit  $K_2Cr_2O_7$  und  $H_2SO_4$  liefert es eine feste Säure, deren Barium- und Silbersalze in Wasser leicht löslich sind.

Bei den beschriebenen Versuchen verhält sich der Fluorenalkohol ganz analog dem Benzhydrol, indem er seine OH-Gruppe gegen die Reste  $C_6H_5$ , resp.  $C_7H_7$  austauscht. Die Reaction verläuft aber lange nicht so glatt, wie mit Benzhydrol, da hier stets ausser den krystallinischen Kohlenwasserstoffen bedeutende Quantitäten harziger Produkte entstehen.

In der That erhielt ich aus den Mutterlaugen von der Krystallisation von  $C_{19}H_{14}$  und  $C_{20}H_{16}$  nicht unbeträchtliche Mengen eines krystallinischen Kohlenwasserstoffgemenges, welches sich leicht in Alkohol und Aether löste, aber keinen constanten Schmelzpunkt zeigte. Verschiedene Portionen schmolzen zwischen  $95$  und  $120^{\circ}$ . Es lag hier augenscheinlich ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen vor, welche voraussichtlich bei der Destillation des Rohproduktes durch Zersetzung der öfters erwähnten harzigen Produkte entstehen. Mit der Untersuchung dieser Kohlenwasserstoffe bin ich gegenwärtig noch beschäftigt.

Warschau, Universitäts-Laboratorim, 17. Januar 1878.

#### 40. A. Horstmann: Ueber A. Naumann's neue Methode der Dampfdichtebestimmung und die Dampfdichte der Essigsäure.

(Eingegangen am 19. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. A. Naumann begründet in den letzten Heften dieser Berichte eine Methode der Dampfdichtebestimmung, welche auf der einfachen Beziehung beruht, die zwischen der Dampfdichte, der Dampfspannung und der Menge einer Flüssigkeit, welche mit der Volumeneinheit eines Dampf- oder Gasstroms überdestillirt, bestehen muss, wenn der Gasstrom, bei unveränderten Dampfspannungen, mit dem Dampf der untersuchten Flüssigkeit gesättigt ist. Hr. Naumann hat ohne Zweifel das Verdienst, die Brauchbarkeit dieser Methode bei Anwendung von Wasserdampf bewiesen zu haben, und es ist dadurch der Weg geebnet, die Methode in vielen andern Fällen mit Nutzen zu verwerthen. Aber die erwähnte zu Grunde liegende Beziehung ist längst bekannt und auch schon vor Naumann zur Dampfdichtebestimmung benutzt worden. Ich sehe mich zu dieser Bemerkung veranlasst, weil Hr. Naumann nach seiner Methode Versuche in Angriff zu nehmen verspricht, die ich bereits vor 7 Jahren nach dem-