

schon erwähnten Produkten zu einem krystallinischen Körper, dessen Untersuchung mich noch beschäftigt.

Später hoffe ich der Gesellschaft weitläufigere Notizen über diesen Gegenstand mittheilen zu können.

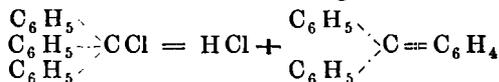
Amsterdam, April 1878.

Universitäts-Laboratorium.

**210. W. Hemilian: Ueber die Constitution des aus Triphenylmethanchlorid durch HCl-Abspaltung entstehenden Kohlenwasserstoffes**

(Eingegangen am 20. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor längerer Zeit habe ich durch Erwärmen von Triphenylmethanchlorid (aus Triphenylcarbinol und  $\text{PCl}_5$ ) über  $200^\circ$  einen nach der Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}$  zusammengesetzten Kohlenwasserstoff erhalten und das Entstehen desselben vermuthungsweise durch die Gleichung



ausgedrückt.<sup>1)</sup>

Die geringe Menge mir damals zu Gebote stehenden Materials verhinderte ein genaueres Studium dieses Körpers. Ich habe deshalb seine Untersuchung wieder aufgenommen, um den Kohlenwasserstoff mit dem von mir vor Kurzem<sup>2)</sup> dargestellten Diphenylenphenylmethan, dessen Zusammensetzung gleichfalls der Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}$  entspricht, zu vergleichen. Diese Untersuchung hat die Identität beider Kohlenwasserstoffe erwiesen.

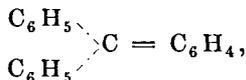
Bringt man zu 1 Mol. Triphenylcarbinol etwas mehr als 1 Mol.  $\text{PCl}_5$ , so erwärmt und verflüssigt sich das Gemisch von selbst; es entweicht HCl und es destillirt freiwillig  $\text{POCl}_3$ . Nach dem Verreiben des Letzteren in einem trockenen Luftstrome erstarrt die zurückbleibende Flüssigkeit beim Erkalten zu einer hellgelben Krystallmasse des entstandenen Triphenylmethanchlorids, welches beim Erwärmen über  $200^\circ$  sich bräunt und HCl entwickelt. Diese Zersetzung wird durch ein eingeworfenes Körnchen Zink schon bei niedrigerer Temperatur eingeleitet und vollzieht sich hierbei unter regelmässiger HCl-Entwicklung. Unterwirft man den dunkelbraunen Rückstand der Destillation, so geht bei einer sehr hohen Temperatur ein sofort erstarrendes, hellgelbes Oel über, während in der Retorte ziemlich viel kohlige Substanz zurückbleibt. Durch wiederholte Krystallisation aus Eisessig und zuletzt aus Alkohol erhält man feine, seide-

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

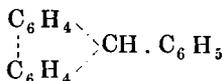
<sup>2)</sup> Ebendasselbst XI, 202.

glänzende Nadeln, welche bei  $145.5^{\circ}$ <sup>1)</sup> schmelzen und in allen Eigenschaften mit Diphenylenphenylmethan identisch sind. An demselben Thermometer schmelzen beide im Cappillarröhrchen gleichzeitig bei  $145.5^{\circ}$ , das Aussehen der Krystalle und die Löslichkeit in verschiedenen Flüssigkeiten sind für beide dieselben. Die Identität beider Kohlenwasserstoffe wurde auch durch gleiches Verhalten zu verschiedenen Reagentien bestätigt.

Die Bildung identischer Körper  $C_{19}H_{14}$  aus Triphenylmethanchlorid durch HCl-Abspaltung einerseits, und aus Fluorenalkohol und Benzol durch Wasseraustritt andererseits, ist nur als Folge einer intramolecularen Umlagerung möglich, da bei der ersten Reaction ein Körper

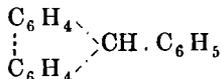


bei der zweiten dagegen



entstehen muss.

Das Verhalten von  $C_{19}H_{14}$  bei der Oxydation hat für die Constitutionsformel



entschieden, da der Kohlenwasserstoff hierbei glatt, neben  $CO_2$ , die von Zincke und Plaskuda entdeckte<sup>2)</sup> und von Plaskuda<sup>3)</sup> näher untersuchte  $\beta$  (ortho) Benzoylbenzoësäure liefert.

Erwärmt man den fein zerriebenen Kohlenwasserstoff mit einer Mischung von  $K_2Cr_2O_7$  und  $H_2SO_4$  (nach Fittig's Vorschrift) so entweicht unter Aufschäumen viel  $CO_2$ , die Flüssigkeit färbt sich grün und man erhält eine dunkle, bröckelige Masse des Oxydationsproduktes. Dieselbe wurde mit Wasser ausgewaschen, mit  $Na_2CO_3$  ausgekocht und aus der Lösung die gebildete Säure, nach dem Ansäuern mit  $H_2SO_4$ , mit Aether ausgeschüttelt. Zur weiteren Reinigung wurde die Säure mehrere Male aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten der wässerigen Lösungen trüben sich dieselben zuerst milchig und scheiden dann lange, breite, aus prismatischen Krystallen bestehende Nadeln aus, welche häufig das ganze

<sup>1)</sup> Der von mir früher bei  $138^{\circ}$  angegebene Schmelzpunkt erwies sich, wegen nur schwer zu beseitigenden Verunreinigungen, als unrichtig. In der That ist das Rohdestillat kein einheitliches Produkt und ich erhielt beim Eindampfen der Mutterlaugen niedriger schmelzende Krystallisationen, aus denen, neben anderen Produkten, eine geringe Menge von Triphenylmethan (Schmelzpunkt  $92^{\circ}$ ) isolirt wurde.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 906.

<sup>3)</sup> Ebendaselbst VII, 986.

Krystallisationsgefäß durchsetzen. Die so gereinigte Säure schmilzt lufttrocken bei 93—94°, <sup>1)</sup> verliert aber dabei unter Erhöhung des Schmelzpunktes Krystallwasser. Nach dem Trocknen bei 110° wurde der Schmelzpunkt constant bei 127° gefunden. Eine Verbrennung der bei 110° getrockneten Säure führte zu auf die Formel  $C_{14}H_{10}O_3$  stimmenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	74.34	74.25
H	4.42	4.54.

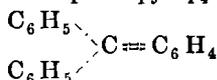
Die Barium- und Calciumsalze der Säure sind sehr leicht löslich und krystallisiren schwierig; das Silbersalz ist schwer löslich und krystallisirt in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln.

	Berechnet für $C_{14}H_9AgO_3$	Gefunden
C	50.45	50.32
H	2.70	2.69
Ag	32.43	32.35.

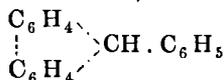
Um die so erhaltene Säure endgültig mit der  $\beta$  Benzoylbenzoësäure zu identificiren habe ich erstere, nach der Angabe von A. Behr und van Dorp, <sup>2)</sup> mit einem Ueberschusse von  $P_2O_5$  auf circa 180° erwärmt und dabei eine sehr beträchtliche Menge von reinem Anthrachinon erhalten. Letzteres wurde durch seine Sublimirbarkeit, durch den Schmelzpunkt (273°) und durch Ueberführung in Alizarin charakterisirt.

Orthobenzoylbenzoësäure und  $CO_2$  sind die einzigen Oxydationsprodukte des bei 145.5° schmelzenden Kohlenwasserstoffes und die Ausbeute an ersterer fällt nahe mit der theoretischen Ausbeute zusammen.

Es ist somit für den Körper  $C_{19}H_{14}$  die Constitutionsformel



ausgeschlossen, da eine solche Verbindung bei der Oxydation  $CO_2$  und Benzophenon, resp. Benzoësäure, liefern würde. Mit der Formel

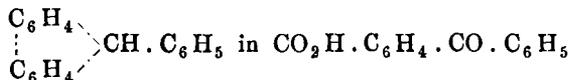


stehen dagegen die Versuchsergebnisse vollkommen im Einklange: bei der Oxydation wird der eine  $C_6H_4$ -Rest zu  $CO_2H$  und die Gruppe  $CH \cdot C_6H_5$  in  $CO \cdot C_6H_5$  umgewandelt. Die entstehende Säure,

<sup>1)</sup> Plaskuda giebt für die wässrige  $\beta$  Benzoylbenzoësäure den Schmelzpunkt bei 85—87° an. Denselben Schmelzpunkt fand auch ich bei frisch erhaltenen, mit Fliesspapier getrockneten Krystallen; zerreibt man aber dieselben zu Pulver und lässt bis zum constantem Gewicht an der Luft trocknen, so steigt der Schmelzpunkt auf 93—94°.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 578.

$\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  gehört zu der Orthoreihe; wodurch die Orthostellung der Bindungsstelle beider Phenylreste zu den Seitenketten im Diphenylenphenylmethan, und folglich auch in den übrigen Phenanthrenderivaten, eine neue Bestätigung findet. Der Uebergang von



ist analog mit der vor Kurzem von Anschütz und Japp<sup>1)</sup> ausgeführten Oxydation des Diphenylenketons und der Diphensäure zu Phtalsäure. In allen diesen Versuchen bleibt die Bindungsstelle der beiden Phenylreste unangegriffen und es gelingt nicht diese Bindung zu sprengen. Dementsprechend üben auch reducirende Agentien keine Wirkung auf Verbindungen, welche die Diphenylengruppe enthalten; weder durch Natriumamalgam, noch durch Zn und HCl wird das Diphenylenphenylmethan verändert. Auch bei mehrstündigem Erhitzen mit rauchender HJ-Lösung und Phosphor auf 220° wurde dasselbe nicht angegriffen und gab keine nachweisbaren Mengen von Triphenylmethan.

Die vorstehend bewiesene Entstehung von Diphenylenphenylmethan, statt des zu erwartenden Diphenylphenylenmethans bei der HCl-Abspaltung aus Triphenylmethanchlorid scheint die von Kekulé<sup>2)</sup> vor längerer Zeit theoretisch abgeleitete Unmöglichkeit einer an ein und dasselbe Elementaratom gebundenen  $\text{C}_6\text{H}_4$ -Gruppe zu bestätigen und spricht gleichfalls zu Gunsten des besonderen Bestrebens, mit dem sich die Phenylgruppen bei hoher Temperatur gegenseitig zu verbinden suchen, um Diphenylderivate zu bilden.

Nachtrag. Vorstehende Zeilen waren bereits niedergeschrieben, als wir im letzten Hefte dieser Berichte (XI, 612) die Notiz der HH. Emil Fischer und Otto Fischer zu Gesichte kam. Ich glaube dennoch meine Publikation nicht vorenthalten zu müssen, weil sie den Beweis für die Constitution des Kohlenwasserstoffes,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}$ , liefert, und die von den genannten Chemikern ausgesprochene Vermuthung bestätigt.

Warschau, Univ.-Laborat., 17. April 1878.

### 211. C. Böttiger: Ueber eine Base $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2$ .

(Eingegangen am 19. April; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da ich in Folge verschiedenerlei Verhältnisse genöthigt bin, die experimentellen Arbeiten für die nächste Zeit einzustellen, so sehe ich mich im Interesse der Wissenschaft veranlasst, einige seither in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 211.

<sup>2)</sup> Lehrbuch III, S. 5.