

Aethers zurückbleibt, besitzt einen höchst penetranten Geruch, ist leicht in Aether, in Alkohol schwer löslich und lässt sich wegen Zersetzung nicht destilliren. Da es nicht möglich war, das Oel von dem darin gelösten festen Sulfide vollständig zu trennen, wurde die Darstellung einer Quecksilberverbindung versucht. Mit Quecksilberoxyd zusammen gebracht, tritt sofort Reaction ein, ebenso geben sowohl die alkoholischen als auch die ätherischen Lösungen mit Quecksilberchlorid weisse Niederschläge. Der aus ätherischer Lösung mit ätherischer Quecksilberchloridlösung erhaltene gut gewaschene Niederschlag ergab bei der Analyse 33.78 pCt. Hg. Die Verbindung  $[(C_6H_5)_2CH \cdot S]_2Hg$  verlangt 33.44 pCt. Hg.

In Berücksichtigung der oben mitgetheilten Resultate würde es sich vielleicht lohnen, zu untersuchen, ob nicht in einem der drei bis jetzt dargestellten Thiobenzaldehyde ein dem pinakonartigem Sulfid analoger Körper, vielleicht ein Phenylmethyldisulfid  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2S_2$  vorliegt. Dem Verhalten der von Klinger<sup>1)</sup> näher untersuchten  $\alpha$  und  $\beta$  Thiobenzaldehyde nach, aus welchen sich mit Kupfer leicht Stilben bilden lässt, sind dieselben als wirkliche Thialdehyde zu betrachten. Dagegen wäre noch zu untersuchen, ob nicht der von Fleischer<sup>2)</sup> dargestellte  $\gamma$ -Thiobenzaldehyd, als ein pinakonartiger Körper aufzufassen ist.

### 234. C. Engler: Neue Darstellungsweisen und einige Eigenschaften des Tetraphenyläthans.

(Eingegangen am 27. April; verlesen in der Sitzung von A. Pinner.)

Das Tetraphenyläthan ist bis jetzt nach vier Methoden erhalten worden: von Staedel<sup>3)</sup> durch Reduction des Benzophenons mit Zinkstaub, von Gräbe<sup>4)</sup> aus dem Benzpinakon mit Jodwasserstoff und Phosphor, von Zagoumeny<sup>5)</sup> bei Einwirkung von Salzsäure und Zink auf in Eisessig gelöstes Benzhydrol und neuerdings von Thörner und Zincke<sup>6)</sup> aus Benzpinakolin mit Phosphor und Jodwasserstoff. Ich kann diesen Bildungsreihen zwei neue hinzufügen, von welchen sich insbesondere die erstere zur Darstellung grösserer Mengen empfiehlt.

1) Tetraphenyläthan aus dem pinakonartigen Sulfid des Benzophenons. Löst man das bei  $151^{\circ}$  schmelzende Schwefelderivat des Benzophenons, welches nach der in vorhergehender Mittheilung

1) Diese Berichte IX, 1895 und X, 1877.

2) Ann. Chem. Pharm. 140, X, 234.

3) Diese Berichte VI, 1401.

4) Ibid. VIII, 1055.

5) Ibid. IX, 277 und Annal. d. Chem. u. Pharm. 184, 174.

6) Diese Berichte XI, 67.

lung beschriebenen Methode ohne Schwierigkeit in beliebigen Mengen aus Benzophenon zu erhalten ist, bis zur Sättigung in kochendem Alkohol, trägt in die Lösung einen Ueberschuss von Kupfer (erhalten durch Fällung aus Kupfervitriol mit Zink) ein und kocht das Ganze während mehrerer Stunden am aufrecht stehenden Kühler, so ist unter Bildung von Schwefelkupfer die ganze Menge des Sulfides in Tetraphenyläthan umgewandelt. Man filtrirt heiss ab und erhält aus dem Filtrat den Kohlenwasserstoff sofort in nadelförmigen Kryställchen, die in den meisten Fällen schon vollkommen rein sind. Ein eventuell geringer Schwefelgehalt giebt sich an der intensiv blauen Färbung des über seinen Schmelzpunkt erhitzten Kohlenwasserstoffs zu erkennen. Die Ausbeute ist sehr gut; es wurden aus 124 Gr. des Sulfides 98 Gr. Tetraphenyläthan erhalten. Der Theorie nach hätten 104 Gr. entstehen sollen.

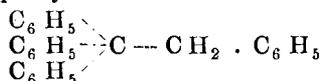
Auch beim Erhitzen des pinakonartigen Sulfides mit Kupfer im trockenen Zustande bildet sich Tetraphenyläthan. Einige Gramm des Sulfides werden mit der zehnfachen Gewichtsmenge reducirter Kupferfeile gemischt und in einer weithalsigen Glasretorte der trockenen Destillation unterworfen. Im Hals der Retorte setzt sich der Kohlenwasserstoff in krystallinischen Krusten fest, die schon nach einmaligem Umkrystallisiren reines Tetraphenyläthan liefern. Die Ausbeute ist auch hierbei eine recht gute.

2) Tetraphenyläthan aus dem Chlorid des Benzophenons (Diphenylchlormethan)  $(C_6H_5)_2CHCl$ . Man erhält die letztere Verbindung leicht durch Einleiten von trockener Salzsäure in kaltgehaltenes Benzhydrol, wobei das letztere zu einer hellgelben, in der Winterkälte erstarrenden Flüssigkeit zerfliesst, mit deren Reindarstellung ich mich weiter nicht befasste. Man löst im Benzol, trägt Natrium ein und kocht circa 4 Stunden am aufrecht stehenden Kühler, filtrirt heiss und erhält, wenn nicht zu viel Benzol zur Lösung genommen war, beim Erkalten den Kohlenwasserstoff sofort in guten Krystallen. Andernfalls wird verdampft und aus Alkohol umkrystallisirt (Gefunden: C=92.89, 92.88, 93.41; N=6.70, 6.73, 6.77). Die Mutterlauge bildet nach dem Verjagen des Benzols einen röthlichen Syrup, aus dem sich durch fractionirtes Destilliren noch ein beträchtliches Quantum des bei  $261^\circ$  siedenden, bei  $26^\circ$  schmelzenden Diphenylmethans isoliren liess, (Gefunden: C = 92.30, H = 7.09). Die Bildung des letzteren Kohlenwasserstoffs rührt wohl daher, dass noch etwas Wasser von der Darstellung des Chlorides aus Benzhydrol zugegen war.

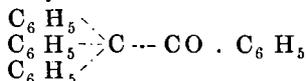
Das nach den beschriebenen beiden Methoden erhaltene Tetraphenyläthan zeigt in allen Eigenschaften vollkommene Uebereinstimmung mit Ausnahme des Schmelzpunktes, als welcher bei dem aus Sulfid dargestellten immer  $206^\circ$ , bei dem aus Diphenylchlormethan

207° gefunden wurde. Trotz mehrmaligen Umkrystallisirens, selbst Sublimirens ergab sich hierin keine vollkommene Uebereinstimmung, gewiss doch nur die Folge einer hartnäckig anhaftenden Spur von Verunreinigung. In Alkohol, besonders in kaltem löst sich der Kohlenwasserstoff nnr schwer, leichter in Aether und Benzol, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform und scheidet sich besonders aus letzterer Lösung bei langsamem Verdunsten in schönen, grossen Krystallnadeln ab. Die von Zagoumeny erwähnte Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Benzol hat Hr. Goldmann, der mich bei Ausführung dieser Arbeit in dankenswerther Weise unterstützte, schon vor ihm wargenommen<sup>1)</sup>. Die Verbindung scheidet sich beim langsamem Verdunsten einer Lösung des Tetraphenyläthans in Benzol in wohlausgebildeten, klaren Tafeln aus, die jedoch beim Liegen an der Luft trüb werden und allmählig ganz verwittern. 0.360 Gr. der klaren unter der Luftpumpe rasch getrockneten Krystalle ergaben bei zwei-stündigem Erwärmen auf 100° einen Gewichtsverlust von 0.0693 Gr. = 19.25 pCt. Die Verbindung  $C_{26}H_{22}$ ,  $C_6H_6$  enthält 18.93 pCt. Benzol.

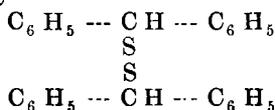
Thörner und Zincke<sup>2)</sup> betrachten das Tetraphenyläthan als das unsymmetrisch phenylirte Aethanderivat:



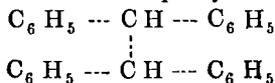
auf Grund der Bildung desselben aus dem  $\beta$ -Benzpinakolin mit Phosphor und Jodwasserstoff, und da sie schon früher<sup>3)</sup> nachgewiesen haben, dass dem  $\beta$ -Benzpinakolin die Formel:



zukommt, hat diese Anschauung gewiss ihre Berechtigung. Es lassen sich aber mit dieser Auffassung die von mir mitgetheilten Bildungsweisen des Tetraphenyläthans aus dem Sulfide



durch Erhitzen mit Kupfer und aus dem Chloride des Benzhydrols ( $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$ ) mit Na so schwer vereinigen, dass mir die symmetrische Constitution des Tetraphenyläthans, also

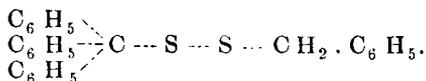


<sup>1)</sup> Siehe dessen Inaugural-Dissertation, Halle bei Schwenske 1875, S. 23.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 67.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst X, 1475.

die zwingenderen Gründe für sich zu haben scheint. Es sprechen dafür auch die anderen Entstehungswegen des Tetraphenyläthans aus Benzophenon mit Zinkstaub und aus Benzhydrol mit Zink und Salzsäure. Demnach müsste dann bei der Einwirkung von Phosphor und Jodwasserstoff auf das Pinakolin eine Umlagerung der Phenylgruppen eingetreten sein, oder unter Bildung anderweitiger Nebenprodukte eine weitergehende Zersetzung des Pinakolins stattgefunden haben. Ich bin mir zwar bewusst, dass dem als pinakonartiges Sulfid beschriebenen Körper auch eine andere Structur ertheilt werden kann, z. B.



Die Bildung dieses Körpers jedoch aus Benzophenon mit Schwefelwasserstoff, aus Benzophenonchlorid, auch aus dem Chlorid des Benzhydrols mit Schwefelalkalium machen die Richtigkeit einer solchen Annahme sehr unwahrscheinlich. Angenommen jedoch auch, diese Entstehungsart käme auch als Beweismittel für ein symmetrisches Tetraphenyläthan in Wegfall, so bleibt doch immer noch die Bildung des Kohlenwasserstoffes aus dem Chlorid des Benzhydrols mit Na unaufgeklärt, wenn man die unsymmetrische Bindung der Phenylgruppen annimmt.

Die nachfolgenden Resultate von Untersuchungen über das Tetraphenyläthan, die theilweise durch die HHrn. Lauenstein und Kloz unter meiner Leitung ausgeführt wurden, übergebe ich, obgleich sie noch nicht abgeschlossen sind, der Oeffentlichkeit nur, weil es mir zur Zeit nicht möglich ist, mich weiter mit diesem Gegenstande zu befassen, die gemachten Erfahrungen aber doch schon brauchbare Anhaltspunkte bei weiteren Untersuchungen über das Tetraphenyläthan bieten können.

Eine Sulfosäure des Tetraphenyläthans erhält man durch Auflösen des Kohlenwasserstoffes im 8-fachen seines Gewichtes an englischer Schwefelsäure, die dabei auf dem Sandbade vorsichtig erwärmt werden muss. Das Barytsalz der Säure ist in Wasser leicht löslich und kann nur in krystallinischen Massen erhalten werden. Bei 110° getrocknet ergab es von vier verschiedenen Darstellungen 27.98, 27.33, 28.14, 29.13, 29.16 pCt. Ba. Da das Barytsalz der Tetrasulfosäure (C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ba<sub>2</sub> 29.17 pCt. Ba, das der Trisulfosäure nur 26.47 pCt. Ba enthielt, liegt hier offenbar die Tetrasulfosäure vor. Auch andere Metalle wie K, Na, Zn, Pb und Cu ergaben keine krystallisirbare Salze. Die freie Sulfosäure, aus dem Barytsalz mittelst Schwefelsäure abgeschieden, ist in Wasser und in Alkohol löslich, kaum in Aether und in Chloroform. Aus Alkohol scheidet sie sich beim Verdunsten im Vacuum häufig als eine prächtige

krystallinische Masse ab, die aber beim weiteren Eintrocknen zu einem amorphen, gelblich gefärbten Pulver zerfällt, das an der Luft wieder rasch zerfließt.

Aus der Sulfosäure entsteht beim Schmelzen mit Kalihydrat ein Phenol. Dasselbe fällt beim Verdünnen der gelösten Schmelze mit Wasser in Form brauner Flocken, die nach Entfärben mit Thierkohle aus einer mit Wasser bis zum eintretenden Opalisiren versetzten alkoholischen Lösung und bei ganz langsamem Verdunsten in fast farblosen, schuppenförmigen Blättchen erhalten wurden. Diese ergaben  $C = 78.92$  und  $78.38$ ,  $H = 5.52$  und  $5.56$ , wonach also, entsprechend der Zusammensetzung der Sulfosäure sich hier ein Tetrahydroxyl-Tetraphenyläthan, welches  $78.39$  C und  $5.53$  pCt. H verlangt, gebildet hat. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, konnte jedoch nur auf oben beschriebene Art krystallisirt erhalten werden. Die übrigens immer noch schwach gefärbten, Krystallblättchen schmelzen bei  $248^{\circ}$ .

Auch ein Nitroprodukt lässt sich nach der gewöhnlichen Methode des Nitrirens in der Kälte leicht darstellen. Dasselbe kann aus Anilin in Krystallnadelchen erhalten werden und ergab:  $C = 60.29$ ,  $60.64$ ,  $60.61$ ;  $H = 3.67$ ,  $3.96$ ,  $3.47$ . Das Tetranitroprodukt  $C_{26}H_{18}(NO_2)_4$  enthält  $60.70$  pCt. C und  $3.50$  pCt. H. Mit Zinn und Salzsäure bildet sich daraus ein Amidoderivat, das mit Salzsäure ein aus wässriger Lösung in hygroskopischen Krystallen zu erhaltendes Salz bildet. Mit Chlorzinn bildet dieses Salz eine gut krystallisirende Doppelverbindung.

Bei der Einwirkung von Brom ergaben sich noch keine glatten Resultate.

### 235. C. Engler: Ueber einige Derivate des Acetophenons.

(Eingegangen am 27. April; verlesen in der Sitzung von A. Pinner.)

Auf analoge Weise wie in einer der vorhergehenden Mittheilungen gezeigt worden ist, lässt sich auch in das Acetophenon Schwefel einführen, nur geht dieser Eintritt etwas langsamer und schwieriger von statten.

Acetophenon und Schwefelammonium. Zu 250 Gr. Acetophenon wurde die 15-fache Menge einer gesättigten alkoholischen Lösung von  $NH_4SH$  gesetzt und die Mischung 6 Wochen unter zeitweisem Nachleiten von Schwefelwasserstoff stehen gelassen. Es schieden sich Krystalle von Schwefel ab, von welchem die Flüssigkeit abgegossen, alsdann mit viel Wasser vermischt wurde. Das abgeschiedene Oel zeigte keinen constanten Siedepunkt, ergab jedoch über  $200^{\circ}$ , nachdem vorher beträchtliche Mengen Acetophenon und anderer penetrant riechender Flüssigkeiten übergegangen waren, ein Destillat,