

Mittheilungen.

133. J. H. Ziegler: Ueber eine neue Synthese des Tetraphenyl-äthylens.

(Eingegangen am 1. März.)

In den letzten 20 Jahren ist die Einwirkung des Schwefels auf organische Verbindungen wiederholt studirt worden. Die neuste diesbezügliche Arbeit von R. Möhlau und C. W. Krohn ¹⁾: Ueber die Umwandlungen des Dimethylanilins und Monomethylanilins unter dem Einflusse des Schwefels giebt eine Uebersicht über die bis jetzt auf diesem Gebiete vorliegenden Untersuchungen, weshalb ich hier nur kurz auf dieselbe verweisen möchte. Es beschränken sich nach ihr jene Untersuchungen ausschliesslich auf die Einwirkung des Schwefels auf organische Stickstoffverbindungen, während nichts von einer Einwirkung derselben auf Kohlenwasserstoffe erwähnt wird. Allerdings finden sich in der Litteratur auch hierüber einige Angaben, welche zeigen, dass auch in dieser Richtung Versuche gemacht worden sind, ohne dass sie jedoch zu nennenswerthen Resultaten geführt hätten. Merz und Weith ²⁾ führen in ihrer Abhandlung über das Thioanilin an, dass bereits im Jahre 1838 Reinsch ³⁾ die Beobachtung machte, dass sich beim Schmelzen von Rindertalg und Schwefel reichliche Mengen Schwefelwasserstoff entwickeln; sie selbst machten beim Benzol, Naphtalin und Glycerin die gleiche Wahrnehmung, aber, da keine weiteren Angaben gemacht werden — sieht man von der Gewinnung von Diphenyl aus Benzol und fünffach Schwefelphosphor ab — so gelang es jenen Forschern offenbar nicht, fassbare Reactionsproducte zu isoliren. Das nämliche gilt von Versuchen Schultze's ⁴⁾, welcher Benzol und Schwefel in geschlossenen Röhren hohen Temperaturen aussetzte. Es liegen somit hier noch keine bemerkenswerthen Beobachtungen vor.

Ende des vorigen Jahres habe ich die Einwirkung des Schwefels auf Diphenylmethan untersucht und bin dabei zu einem Resultate ge-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 51.

Leider ist mir jene Abhandlung wegen verspäteter Uebersendung der Berichte erst Ende Februar zu Gesicht gekommen, da sonst die vorliegende Mittheilung schon früher hätte gemacht werden können.

²⁾ Diese Berichte IV, 384.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 1838, 142.

⁴⁾ Diese Berichte IV, 33.

langt, welches sich von den Ergebnissen der Arbeiten von Merz und Weith, A. W. Hofmann, Bernthsen und den neusten Versuchen von R. Möhlau und Krohn insofern wesentlich unterscheidet, als dort der Schwefel substituierend in die Verbindung eintritt, während hier lediglich die Wasserstoffatome der Methylengruppe in Reaction treten und zwar werden dieselben, wenn man das Endproduct ins Auge fasst, einfach wegsulfidirt, während die Kohlenwasserstoffreste dabei zu einem kohlenstoffreicheren Complex zusammentreten.

Erwärmt man äquivalente Mengen Schwefel und Diphenylmethan zusammen, so löst sich der erstere bei einer Temperatur über 110° nach und nach im Diphenylmethan auf. Bei 150° ist die Lösung eine vollständige und aus der kaum gelblichen Flüssigkeit krystallisirt der Schwefel beim Erkalten in prächtigen Krystallen unverändert aus. Steigert man aber die Temperatur, so fängt die Lösung über 200° an, sich langsam dunkler zu färben, indem gleichzeitig Schwefelwasserstoff entweicht. 20 g Diphenylmethan wurden mit 8 g Schwefel im Oelbad auf $240-250^{\circ}$ erwärmt. Nachdem sich nach einigen Stunden die erst sehr lebhaft entwickelte Schwefelwasserstoffentwicklung verlangsamt hatte, wurde die Temperatur noch mehrere Stunden auf 170° (Temperatur der Flüssigkeit) gehalten. Dabei entweichen noch beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff, ohne dass jedoch die Flüssigkeit (Siedepunkt des Diphenylmethans = 263°) mehr ins Sieden geräth. Nach zehnstündigem Erhitzen hatte die Gasentwicklung fast vollständig aufgehört und war die Schmelze, deren Temperatur in der letzten Stunde noch auf 290° gesteigert wurde, beendet. Dieselbe erstarrte beim Erkalten zu einem schwarzbraunen krystallinischen Kuchen. Zur Reinigung wurde sie mit 50 ccm Aether in einer Reibschale zerrieben. Dabei gehen eine geringe Menge von unverändertem Diphenylmethan und die braunen Schmierer in Lösung. Die zurückbleibenden Krystalle wurden abgesaugt und mit etwas Aether nachgewaschen. Das Product stellte so ein grauweisses krystallinisches Pulver dar, dessen Menge 15 g betrug. Sein Schmelzpunkt wurde bei 216° beobachtet. Für die Analyse wurde es einmal aus Schwefelkohlenstoff, in dem es in der Wärme sehr leicht, in der Kälte wenig löslich ist und zweimal aus Benzol umkrystallisirt. So gereinigt bildet es schneeweisse Nadeln, die bei 221° schmelzen, vollkommen schwefelfrei sind und sich in Aether nur wenig lösen, reichlich dagegen in warmem Benzol und Schwefelkohlenstoff. Diese Eigenschaften, sowie die Analyse liessen den Körper als das bereits auf verschiedenen Wegen dargestellte Tetraphenyläthylen erkennen.

Ber. für $C_{26}H_{20}$		Gefunden	
		I.	II.
C	94.01	93.58	93.65 pCt.
H	5.99	5.99	5.93 »

Die beste unter den bis jetzt bekannten Darstellungsweisen für das Tetraphenyläthylen war diejenige von Behr¹⁾, nach welcher man es durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit molekularem Silber bereitet, eine Methode, welche Anschütz²⁾ noch vor 2 Jahren wegen eines Constitutionsbeweises benutzt hat. Es kann nicht auffallen, dass bei ihrer Umständlichkeit das Tetraphenyläthylen nicht eingehender untersucht worden ist und dass man von ihm noch keine Derivate kennt, während diese in gewisser Beziehung nicht ohne Interesse sind. Da die neue Synthese der Gewinnung der bis dahin unter die köstlichen Körper gehörigen Substanz keine Hindernisse mehr in den Weg legt, so habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. Maass, dem ich an dieser Stelle die II. Analyse bestens verdanke, diese Lücke auszufüllen gestrebt. Wir haben bis jetzt Nitro- und Amidoderivate untersucht und behalten uns vor, darüber später zu berichten.

Es ist schon darauf hingewiesen worden, dass sich die Einwirkung des Schwefels auf Diphenylmethan von derjenigen auf die bisher untersuchten Körper dadurch unterscheidet, dass derselbe nicht substituierend in den Complex des Moleküls eintritt. Durch einen zufällig im Anfang der Reaction unterbrochenen Versuch wurde die Einsicht in den Verlauf derselben einigermaassen gefördert. Durch Umkrystallisiren der Reactionsproducte aus Benzol wurden in diesem Falle Krystalle erhalten, welche sich auf den ersten Blick von den früheren durch ihre Form und Grösse unterschieden. Sie verwitterten an der Luft, gaben bei schwachem Erhitzen Benzol ab und schmolzen bei 209°. Diese Eigenschaften kommen dem Tetraphenyläthylen zu. Dass dieses Product intermediär entsteht, wurde durch einen Controllversuch bestätigt, bei dem nur ein Atom Schwefel auf zwei Moleküle Diphenylmethan einwirkte. Auch in diesem Falle wurden die bei 209° schmelzenden Krystalle erhalten.

Am Schlusse möchte ich, um Collisionen zu vermeiden, bemerken, dass wir gemeinschaftlich das Studium der Einwirkung des Schwefels auf die Homologen und einige Derivate des Diphenylmethans ausgedehnt haben. Ebenso haben wir Körper wie Triphenylmethan, Dibenzyl, Diphenyl in den Kreis dieser Untersuchung gezogen, ferner Substanzen, bei denen ähnlich wie beim Diphenylmethan, eine Methylengruppe zwischen zwei negativen Complexen steht, wie Fluoren, Phenyllessigsäure, Desoxybenzoin. Die betreffenden Versuche, die zum Theil bereits ausgeführt sind, haben, wie in einer späteren Mittheilung gezeigt werden soll, theilweise zu unerwarteten Resultaten geführt.

Zürich, den 29. Februar 1888.

Laboratorium des Prof. Hantzsch.

¹⁾ Diese Berichte III, 752.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 235, 221.