

10 g derselben, in 200 ccm Alkohol gelöst, verbrauchten bis zum ersten Auftreten einer rothen Färbung in der Wärme 41.9 ccm alkoholischer Normallauge, bis zur Entwicklung der richtigen Farbstärke 42.25 ccm. Das Molekulargewicht des Stearins berechnet sich danach im ersten Falle zu 238.5, im zweiten zu 236.7.

#### 480. F. Ullmann und W. Borsum: Zur Kenntniss des Hexaphenyläthans.

(Eingegangen am 21. Juli 1902).

Gelegentlich der Darstellung von reinem Triphenylmethan konnten wir uns überzeugen, dass die bekannte Umsetzung von Benzol mit Chloroform und Aluminiumchlorid keine sehr befriedigenden Ausbeuten giebt und zudem ein Product liefert, das erst durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden muss. Das Triphenylmethan ist übrigens, wie J. F. Norris und G. M. Leod<sup>1)</sup> nachgewiesen haben, nicht das directe Einwirkungsproduct von Aluminiumchlorid auf Benzol und Chloroform, sondern bildet sich erst bei der Destillation des Reactionsproductes. Hierdurch erklärt sich auch die Bildung von Diphenylmethan, Anthracen und Biphenylenphenylmethan, sowie das Auftreten der grossen Mengen Salzsäure bei der Fractionirung des Rohproductes.

Da nun in Folge der Arbeiten von Gomberg<sup>2)</sup> das Triphenylchloromethan sowie das Triphenylcarbinol sehr leicht zugängliche Körper geworden sind, so versuchten wir, ob man durch Reduction genannter Substanzen nicht auf einfachem Wege zum Triphenylmethan gelangen kann.

Die ersten Versuche wurden durch Behandeln einer siedenden Lösung von Triphenylchloromethan in 95-procentiger Essigsäure mit Zinkstreifen ausgeführt unter Zusatz geringer Mengen Salzsäure. Hierbei färbt sich die Lösung erst gelb und allmählich schieden sich aus der siedenden Flüssigkeit geringe Mengen Krystalle ab, die gegen 225° schmelzen und die wir für das von Gomberg beschriebene Triphenylperoxyd<sup>3)</sup> hielten. Aus der essigsäuren Lösung konnten wir geringe Mengen Triphenylmethan gewinnen. Wir versuchten nun weiter, die Bildung des vermeintlichen Nebenproductes zu vermeiden und die Ausbeute an Triphenylmethan zu verbessern, und verwendeten zu diesem Zwecke ein Gemenge von Stannochlorid und Zink zur

<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. 26, 499 [1901].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 3147 [1900].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 3154 [1900].

**Reduction.** Hierbei stieg aber die Ausbeute an der bei  $225^{\circ}$  schmelzenden Substanz auf 60—70 pCt. der Theorie.

10 g Triphenylchlormethan werden in einem Kolben mit 5 g Zinkstreifen vermischt, mit 80 ccm Eisessig übergossen und gelinde erwärmt, bis das Triphenylchlormethan in Lösung gegangen ist. Hierauf setzt man 5 g Stannochlorid hinzu, wobei sich die Lösung erst gelb, dann allmählich immer dunkler färbt und das Stannochlorid sich vollständig auflöst. (Bildung eines Doppelsalzes). Nachdem 5 ccm Salzsäure in kleinen Portionen hinzugefügt sind, wird die Lösung am Rückflusskühler weiter erwärmt, und es beginnt sofort eine lebhafte Wasserstoffentwicklung. Nach kurzem Sieden wird die Lösung heller, und es beginnen sich farblose, glänzende Krystalle abzuscheiden, die sich rasch vermehren. Nach weiteren 20—30 Minuten werden die Krystalle heiss abgesaugt, von unangegriffenem Zink mechanisch getrennt, erst mit Eisessig und dann mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 6.05 g, Schmp.  $225^{\circ}$ .

Zur gelben essigsäuren Mutterlauge wird neues Zink hinzugefügt und noch ungefähr eine Stunde gekocht, wobei noch 0.5 g vorstehender Substanz gewonnen werden.

0.1673 g Sbst.: 0.5738 g  $\text{CO}_2$ , 0.0961 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}$ . Ber. C 93.83, H 6.17.

Gef. » 93.54, » 6.38.

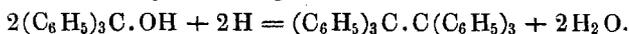
Aethylenbromid: 10.868 g. — Sbst.: 0.0862 g. — Gefrierpunkterniedrigung  $0.19^{\circ}$ .

Mol.-Gewicht Ber. 486. Gef. 496.

Bei der näheren Untersuchung der neuen Substanz zeigte es sich bald, dass wir es nicht mit dem sog. Triphenylperoxyd von Gomberg zu thun haben, sondern mit einem Kohlenwasserstoff, der eine Molekulargrösse von ca. 490 hat und der allen seinen Eigenschaften nach zu schliessen, nichts anderes ist, als das so lange vergeblich gesuchte Hexaphenyläthan.

Das Triphenylchlormethan verwandelt sich, wie wir später gefunden haben, beim Kochen mit 90-procentiger Essigsäure sehr leicht in Triphenylcarbinol, sodass eigentlich das Hexaphenyläthan durch Reduction des intermediär gebildeten Triphenylcarbinols entsteht.

Es ist daher nicht auffallend, wenn durch Reduction des Triphenylcarbinols genau der gleiche Kohlenwasserstoff entsteht.



2 g Triphenylcarbinol, 4 g Zink, 30 ccm Eisessig und 3 g Stannochlorid werden unter Rückfluss erhitzt, bis das Carbinol völlig in Lösung gegangen ist, und dann in kleinen Portionen 2 ccm reine Salzsäure zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich erst dunkelgelb, dann rothgelb, und nach einigen Minuten scheiden sich farblose, glänzende Krystalle des Hexaphenyläthans aus, die von der siedenden Lösung getrennt, gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute 1.4 g. Aus der Mutterlauge konnte nach Hinzugabe von Zink, 1 g Stannochlorid und 1 ccm Salzsäure durch einstündiges Kochen noch 0.1 g Kohlenwasserstoff gewonnen werden.

0.1562 g Sbst.: 0.5367 g CO<sub>2</sub>, 0.0905 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>. Ber. C 93.83, H 6.17.

Gef. » 93.71, » 6.43.

Benzol: 5.0198 g. — Substanz: 0.0960 g. — Gefrierpunktserniedrigung 0.20<sup>0</sup>.

Mol.-Gewicht Ber. 486. Gef. 476.

Das nach beiden Methoden dargestellte Hexaphenyläthan ist, wie die Analysen zeigen, sehr rein. Zu seiner völligen Reinigung wendeten wir dasselbe Verfahren an, das dem Einen<sup>1)</sup> von uns bei der Reinigung des Triphenylmethans gute Dienste geleistet hat. Wir lösten 2.5 g rohes Hexaphenyläthan in 30—40 ccm Benzol auf und schüttelten die Lösung wiederholt, ungefähr viermal, mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure, bis dieselbe sich nicht mehr intensiv färbte und die anfangs gelbroth gewordene Benzollösung nur noch schwach gelb gefärbt erschien. Nach dem Abtrennen von der Säure fügt man zur Benzollösung festes Kali hinzu, sowie etwas Thierkohle und kocht während einer halben Stunde unter Rückfluss. Nach dem Filtriren ist die Benzollösung völlig farblos und wasserhell und scheidet bei genügender Concentration, besonders auf Zusatz von Ligroïn, kleine farblose Krystalle des Hexaphenyläthans aus (2.1 g).

0.1585 g Sbst.: 0.5452 g CO<sub>2</sub>, 0.0869 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>. Ber. C 93.83, H 6.17.

Gef. » 93.81, » 6.09.

Das Hexaphenyläthan schmilzt bei 231<sup>0</sup> (corr.) und siedet bedeutend höher als Schwefel. Es löst sich reichlich in warmem Benzol und Toluol auf. Siedender Eisessig löst es sehr schwierig (1:150); aus der Lösung scheidet sich der Kohlenwasserstoff in glänzenden Krystallen aus. In siedendem Alkohol ist die Substanz noch viel schwieriger löslich, und Aether sowie Ligroïn lösen überhaupt nicht.

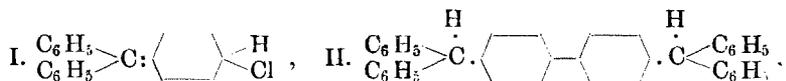
Der Kohlenwasserstoff bildet sich, wie aus den weiteren Versuchen hervorgeht, nur unter ganz bestimmten Bedingungen, und zwar scheinen gewisse Mengen von Wasser und Salzsäure zum Gelingen der Reaction nothwendig zu sein. Beim Erhitzen von Triphenylcarbinol z. B. mit 90-procentiger Essigsäure und Zinkstreifen färbt sich die Lösung zwar gelb, und es entwickelt sich Wasserstoff, aber beim Erkalten der Lösung scheidet sich schwach gelb gefärbtes Carbinol wieder aus.

Bei einem anderen Versuche, bei dem das Wasser vollständig ausgeschlossen war, erhielten wir nur Triphenylperoxyd. Wir lösten zu diesem Zwecke Triphenylchlormethan in Aether auf und fügten etwas Acetylchlorid und Zink hinzu. Die Lösung färbte sich beim Erhitzen unter lebhafter Wasserstoffentwicklung intensiv gelb, und alsbald schieden sich die charakteristischen Krystalle des bei 185<sup>0</sup> schmelzen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1812 [1902].

den Peroxydes aus, die alle von Gomberg angegebenen Eigenschaften besitzen.

Für den durch Reduction des Triphenylchlormethans entstehenden Kohlenwasserstoff könnte auch eventuell Formel II in Betracht kommen,



wenn man das Triphenylchlormethan nach Kehrmanchinoid (Formel I) schreibt. Es würde hierbei also ein Biphenylderivat entstehen. Aber das Verhalten des Körpers bei der Oxydation spricht entschieden gegen diese Formel, denn eine derartige Substanz sollte mit derselben Leichtigkeit wie Triphenylmethan<sup>1)</sup> sich zu dem entsprechenden Carbinol mittels Natriumbichromat und Eisessig oxydiren lassen. Das Hexaphenyläthan dagegen ist und sollte auch sehr beständig gegen vorstehendes Oxydationsmittel sein.

1 g Hexaphenyläthan, 1 g Natriumbichromat (die Theorie verlangt 0.41 g) und 6.5 ccm Eisessig werden während 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wird die grüne Flüssigkeit filtrirt, der Rückstand mit Eisessig gewaschen und getrocknet (1 g). Derselbe zeigt den Schmelzpunkt 227—228°, während das Ausgangsmaterial bei 231° schmilzt. Durch Auflösen in Benzol, Schütteln mit Schwefelsäure konnten 0.9 g reines, unverändertes, bei 231° schmelzendes Hexaphenyläthan wiedergewonnen werden.

Aus der schwefelsauren Lösung schieden sich beim Verdünnen mit Wasser geringe Mengen einer Substanz aus, die unscharf zwischen 140° und 150° schmolz, und die, ihren Reactionen nach zu schliessen, Triphenylcarbinol ist.

Durch zehnstündiges Kochen von Hexaphenyläthan mit Chromsäure und Eisessig gelingt es, den Kohlenwasserstoff theilweise (50 pCt.) zu zerstören, und unter den harzigen Reactionproducts konnte Triphenylcarbinol nachgewiesen werden.

Die Bildung von Hexaphenyläthan durch Reduction von Triphenylcarbinol oder Triphenylchlormethan scheint unserer Ansicht nach entschieden für die von A. von Baeyer und V. Villiger<sup>2)</sup> vertretene Constitution des Triphenylcarbinols zu sprechen.

Das Hexaphenyläthan hat vollständig den Charakter einer gesättigten Verbindung, die weder Brom noch Jod addirt und nicht die geringste Aehnlichkeit mit dem leicht zersetzlichen Triphenylmethyl Gomberg's zeigt. Es ist vielmehr, genau wie es Gomberg vorausgesagt hat, eine ausserordentlich beständige Verbindung, die sich auch relativ glatt nitiren lässt. Es bildet sich hierbei ein Hexanitro-

<sup>1)</sup> Aus 1 g Triphenylmethan, 6.5 ccm Eisessig und 0.9 g Natriumbichromat konnte durch 4-stündiges Erwärmen 0.9 g Triphenylcarbinol gewonnen werden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 1195 [1902].

derivat, das durch Auskochen mit Eisessig gereinigt wurde. Sein Schmelzpunkt liegt gegen  $265^{\circ}$ .

0.0851 g Sbst.: 9 ccm N ( $25^{\circ}$ , 732 mm).

$C_{18}H_{24}O_2N_6$ . Ber. N 11.11. Gef. N 11.34.

Die Untersuchung, der Reductionsproducte anderer secundärer und tertiärer Carbinole ist in Angriff genommen und wird weitergeführt.

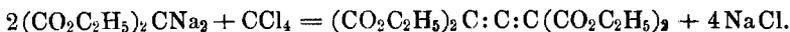
Genf, Juli 1902. Universitätslaboratorium.

#### 481. Otto Dimroth: Ueber die Condensation von Tetrachlorkohlenstoff mit Malonsäureester und Cyanessigester.

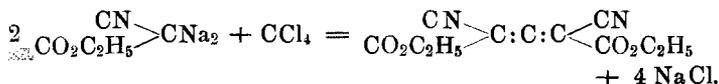
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. Juli 1902.)

Vor längerer Zeit theilten Zelinsky und Doroschewsky<sup>1)</sup> mit, dass durch Condensation von Dinatriummalonsäureester mit Tetrachlorkohlenstoff nach der Gleichung:



Allentetracarbonsäureester erhalten werden könne. In der Absicht, die noch sehr wenig untersuchten Allenverbindungen eingehender zu studiren, wurde versucht, Tetrachlorkohlenstoff mit Dinatriumcyanessigester in Reaction treten zu lassen. Nach Analogie der Zelinsky'schen Synthese hätte dabei Dicyanallendicarbonsäureester entstehen sollen:



Mischt man in alkoholischer Lösung Dinatriumcyanessigester mit der entsprechenden Menge Tetrachlorkohlenstoff, so tritt bei gelinder Erwärmung Reaction ein, die sich durch Braunfärbung der Lösung und durch das Auftreten nicht unerheblicher Reactionswärme bemerklich macht. Zur Vollendung wurde noch einige Zeit am Wasserbade erwärmt, hierauf die Hauptmenge des Alkohols abdestillirt und der erkaltete Rückstand mit Wasser versetzt. Dabei scheidet sich in reichlicher Menge ein gelb gefärbtes, gut krystallisirtes Natriumsalz ab, das abgesaugt und von der anhaftenden, stark gefärbten Mutterlauge durch Auswaschen mit Wasser befreit wird. Durch Krystallisation aus heissem Wasser erhält man es in schönen, hellgelben Nadeln. Die wässrige Lösung des Salzes reagirt neutral.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3374 [1894].