

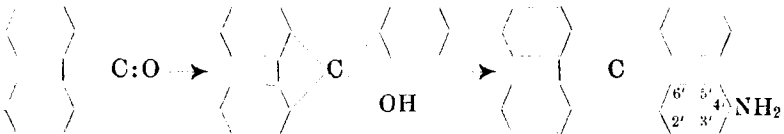
12. F. Ullmann und R. von Wurstemberger: Ueber
Derivate des Biphenylendiphenylmethans.

(Eingegangen am 18. December 1903.)

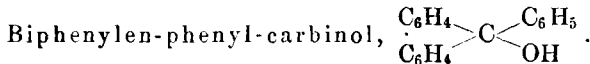
Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit A. Münzhuber gezeigt¹⁾, dass Triphenylcarbinol sich ausserordentlich leicht durch Condensation mit salzsaurem Anilin in Aminotetraphenylmethan verwandeln lässt.

Wie wir fanden, verhält sich das Biphenylenphenylcarbinol dem Triphenylcarbinol analog, indem es mit der grössten Leichtigkeit in Biphenylenaminodiphenylmethan übergeführt werden kann. Ebenso leicht wie Anilin reagiren secundäre und tertiäre aromatische Amine unter Bildung der entsprechenden Biphenylenalkylaminodiphenylmethanderivate.

Das als Ausgangsmaterial dienende Biphenylenphenylcarbinol wurde aus Fluorenon und Bromphenylmagnesium gewonnen.



Experimenteller Theil.



In einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben werden 2 g Magnesium in einem Gemisch von 17.4 g Brombenzol und 20 g wasserfreiem Aether in bekannter Weise gelöst und 10 g destillirtes Fluorenon in kleinen Portionen unter Abkühlen hinzugefügt. Dasselbe löst sich unter lebhafter Reaction auf. Die Lösung färbt sich schwach grün, und nach kurzem Erhitzen unter Rückfluss beginnt das Condensationsproduct, sich als graue Masse auszuscheiden. Nach einstündigem Erwärmen ist die Umsetzung beendet: man saugt die Magnesiumverbindung ab (Stofffilter), wäscht mit wenig Aether nach und zersetzt dieselbe schliesslich durch Eintragen in sehr verdünnte Schwefelsäure. Nachdem die erste Reaction vorbei ist, kocht man auf und lässt dann erkalten. Hierbei scheidet sich das Biphenylenphenylcarbinol als schwach gefärbte, allmählich krystallinisch erstarrende Masse aus. Dieselbe wird in Aether gelöst und zur stark concentrirten Lösung etwas Ligroin hinzugefügt. Nach längerem Stehen bilden sich in der gelbbraun gefärbten Flüssigkeit grosse, glänzende, wohlausgebildete Prismen von Biphenylenphenylcarbinol (9.8 g).

¹⁾ Diese Berichte 36, 404 [1903].

Dieselben schmelzen bei 106°. Für die Analyse wurde ein Theil aus Ligroin umkrystallisirt, wodurch man das Carbinol in glasglänzenden Krystallen erhält, die bei 107° schmelzen.

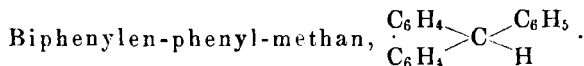
0.1010 g Sbst.: 0.3286 g CO₂, 0.0478 g H₂O.

C₁₉H₁₄O. Ber. C 88.4, H 5.4.

Gef. » 88.7, » 5.3.

Das Biphenylenphenylcarbinol löst sich nicht in Wasser; Alkohol löst in der Kälte wenig, recht gut in der Siedehitze. Benzol und Aether nehmen die Substanz bereits in der Kälte in reichlichen Mengen auf. Hochsiedendes Ligroin löst sehr wenig des Carbinols bei gewöhnlicher Temperatur, dagegen ziemlich viel in der Wärme.

Englische Schwefelsäure löst mit gelbbrauner Farbe, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich das Carbinol wieder in weissen Flocken aus.



Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich aus dem soeben beschriebenen Carbinol durch Reduction mit Zink und Eisessig bei Gegenwart von Salzsäure.

2 g Biphenylenphenylcarbinol werden in 50 ccm Eisessig gelöst, 10 ccm (25-proc.) Salzsäure hinzugefügt und erwärmt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst ist. Hierauf giebt man 2 g Zinkstreifen und 1 g Zinkstaub hinzu und erhitzt während 1½ Stunden unter Rückfluss zum Sieden. Man giesst dann die schwach gelb gefärbte Lösung von dem unangegriffenen Zink ab und lässt erkalten, wobei sich 1.8 g Biphenylenphenylmethan ausscheiden.

Das so gewonnene Biphenylenphenylmethan ist sehr rein und schmilzt bei 144°. Der Schmelzpunkt steigt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol nur auf 145°.

0.1090 g Sbst.: 0.3754 g CO₂, 0.0562 g H₂O.

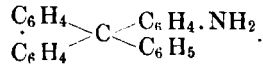
C₁₉H₁₄. Ber. C 94.2, H 5.8.

Gef. » 93.9, » 5.7.

Die so dargestellte Substanz bildet schöne, farblose, dem Fluoren ähnliche Krystallblättchen, die scharf bei 145° schmelzen. Sie sind schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. Die Lösung ist farblos und fluorescirt blau. Benzol löst den Kohlenwasserstoff leicht auf. Schüttelt man diese blau fluorescirende Lösung mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Säure nicht, während eine Benzollösung des Biphenylenphenylcarbinols beim Schütteln mit Schwefelsäure das gesammte Carbinol an die Säure abgiebt, die sich hierbei gelbbraun färbt. Das Biphenylenphenylmethan ist in allen

seinen Eigenschaften völlig identisch mit der von Hemilian¹⁾ durch Destillation von Triphenylchlormethan dargestellten Substanz. Für die Herstellung grösserer Mengen dieses schönen Kohlenwasserstoffes dürfte die soeben beschriebene Methode die geeignetste sein, da sie bedeutend einfacher ist und bessere Ausbeuten liefert als die von Hemilian²⁾, H. Schwarz³⁾, sowie von R. Meyer und E. Saul⁴⁾ angegebenen Verfahren.

Biphenylen-phenyl-4'-aminophenyl-methan,



5 g Biphenylenphenylcarbinol, 7.5 g salzsaures Anilin und 30 ccm Eisessig werden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich etwas dunkler, und alsbald scheidet sich das Condensationsproduct als sandiges, farbloses Krystallpulver aus. Nach einstündigem Kochen lässt man erkalten, filtrirt das ausgeschiedene salzsaure Salz des Biphenylenphenylamidophenylmethans ab, wäscht mit Alkohol etwas aus und trocknet es (5.5 g).

Das Salz schmilzt unter Zersetzung gegen 220–230°. Behufs Ueberführung in die Base, erhitzt man das Chlorhydrat mit verdünnter Sodalösung längere Zeit zum Sieden, filtrirt die farblose Base ab und wäscht sie gut mit Wasser aus (5 g). Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man sie völlig rein.

0.1288 g Sbst.: 0.4260 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.1381 g Sbst.: 5.7 ccm N (22°, 734 mm).

C₂₅H₁₉N. Ber. C 90.1, H 5.7, N 4.2.

Gef. » 90.2, » 5.8, » 4.5.

Das Biphenylen-phenyl-4'-aminophenyl-methan bildet farblose Krystalle, die bei 179° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroïn. Kaltes Benzol nimmt dieselben schwierig, siedendes dagegen ausserordentlich leicht auf. Auch Eisessig löst die Substanz gut, die Lösung bleibt farblos auf Zusatz von englischer Schwefelsäure.

Das Biphenylen-phenyl-4'-acetaminophenyl-methan bildet sich leicht durch kurzes Kochen des Aminoderivates mit Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart von etwas Natriumacetat. Nach beendigter Umsetzung wird das Acetylderivat durch Zusatz von Wasser als schwach gefärbte, halbfeste Masse ausgefällt, die allmählich krystallinisch wird. Krystallisirt man dieselbe aus Benzol um, so erhält man farblose Krystalle, die bei 125° unter Aufschäumen theilweise schmelzen, bei 130° wieder erstarren und dann scharf bei 210° von neuem völlig schmelzen. Der erste Schmelzpunkt rührt von Krystall-

¹⁾ Diese Berichte 7, 1208 [1874].

²⁾ Diese Berichte 11, 202 [1878].

³⁾ Diese Berichte 14, 1522 [1881].

⁴⁾ Diese Berichte 25, 3587 [1892].

eisessig her, der sehr schwierig zu entfernen ist. Wir haben daher das Acetylderivat mit ganz verdünnter Sodalösung aufgeköcht, und erhielten dann nach dem Krystallisiren aus Benzol ein Product, das direct scharf bei 213.5° schmilzt.

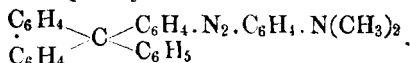
0.1562 g Sbst.: 0.4970 g CO₂, 0.0800 g H₂O.

C₂₇H₂₁ON. Ber. C 86.4, H 5.6.

Gef. » 86.7, » 5.7.

Das Biphenylen-phenyl-acetaminophenyl-methan bildet farblose Krystalle, die bei 213.5° schmelzen. Es löst sich leicht in Eisessig und Alkohol, schwierig in Benzol und sehr wenig in Ligroin.

Biphenylen-diphenyl-methan-4'-azodimethylanilin,



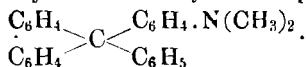
Für die Herstellung des Azofarbstoffes löst man das Biphenylenaminodiphenylmethan in Eisessig, fügt etwas concentrirte Schwefelsäure hinzu, leitet salpetrige Säure ein oder diazotirt mit Amylnitrit und fällt hierauf die Diazoniumverbindung mit Aether als gelbe, allmählich krystallinisch erstarrende Masse aus. Man wäscht dieselbe mit Aether aus, löst sie in wenig Eisessig und fügt Dimethylanilin hinzu. Die Lösung färbt sich sofort roth, und nach längerem Stehen scheidet sich der Azofarbstoff in rothen Blättchen aus.

0.1504 g Sbst.: 12.1 ccm N (20°, 735 mm).

C₂₃H₂₇N₃. Ber. N 9.0. Gef. N 8.9.

Das Biphenylen-diphenylmethan-4'-azodimethylanilin bildet schöne, grosse, rothe Blättchen, die bei 192° schmelzen. Benzol löst dieselben leicht mit gelber Farbe, Alkohol schwieriger. Fügt man zur alkoholischen Lösung etwas Salzsäure, so färbt sich die Lösung violett. Eisessig löst die Base mit orangerother Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet sich die gelbrothe Base aus. Fügt man einige Tropfen Salzsäure hinzu, so scheidet sich das Chlorhydrat in blaurothen, feinen Krystallen aus, die in dünner Schicht rein blau erscheinen.

Biphenylen-phenyl-4'-dimethylaminophenyl-methan,



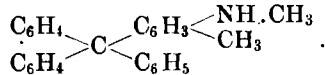
Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man 1 g Biphenylenphenylcarbinol mit 1.5 g Dimethylanilin, 10 ccm Eisessig und 1 ccm rauchender Salzsäure unter Rückfluss zum Sieden. Die Lösung färbt sich ganz schwach grün, und nach 4 Stunden bleibt die heisse Flüssigkeit beim Verdünnen mit 10 ccm verdünnter Salzsäure klar. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der Lösung, das salzsaure Salz des Biphenylen-dimethylaminodiphenylmethans in kleinen Krystallen aus (1.4 g). Das Salz wird durch Kochen mit verdünnter Lauge zersetzt und die daraus in Freiheit gesetzte Base (1.25 g) nach dem Trocknen aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt.

Das so gewonnene Biphenylen-phenyl-dimethylamino-phenyl-methan krystallisirt in schwach gefärbten, grossen, sternförmig gruppirten Prismen, die bei 141.5° schmelzen. Sie sind schwer löslich in siedendem Alkohol, gut löslich in heissem Eisessig. Die Lösungen bleiben beim Verdünnen mit starker Salzsäure klar.

0.1648 g Sbst.: 6 ccm N (17°, 730 mm).

C₂₇H₂₃N. Ber. N 3.9. Gef. N 4.0.

Biphenylen-4'-methylamino-3'-tolyl-phenyl-methan,



Dieses Condensationsproduct bildet sich mit vorzüglicher Ausbeute, wenn man 1 g Biphenylenphenylcarbinol, 1.5 g Monomethyl-*o*-toluidin, 10 ccm Eisessig und 1 ccm rauchender Salzsäure während 2 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich erst braun, dann schwach roth, und nach 12-stündigem Stehen haben sich 1.5 g salzsaures Salz der neuen Base ausgeschieden.

Dasselbe schmilzt unscharf bei 140—146° und zersetzt sich bei 160°. Es ist unlöslich in Wasser; Alkohol und Eisessig nehmen es in der Hitze gut auf.

0.2502 g Sbst.: 0.0855 g AgCl.

C₂₇H₂₃N.HCl. Ber. Cl 8.9. Gef. Cl 8.5.

Die durch Kochen mit Sodalösung daraus gewonnene Base krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und wenig Lignoïn in sehr gut ausgebildeten, grossen, glänzenden, farblosen Prismen, die bei 190.5° schmelzen. Sie lösen sich schwer in Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig.

0.1628 g Sbst.: 5.9 ccm N (712°, 18 mm).

C₂₇H₂₃N. Ber. N 3.9. Gef. N 4.0.

Biphenylen-phenyl-4'-oxyphenyl-methan, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

Dieses Phenol bildet sich sehr leicht unter Verwendung der von A. von Bayer und V. Villiger¹⁾ für die Herstellung des Oxytetraphenylmethans angegebenen Methode. Man löst 3 g Biphenylenphenylcarbinol, 9 g Phenol in 90 g Eisessig auf und lässt in die Lösung langsam unter Abkühlen 15 g concentrirte Schwefelsäure eintropfen. Die Flüssigkeit färbt sich gelbbraun, und nach Verlauf von 3 Tagen fügt man etwas Wasser hinzu, neutralisirt den grössten Theil der Säure mit starker Natronlauge, kocht auf, saugt das ausgeschiedene Biphenylenoxydiphenylmethan ab und wäscht es mit siedendem Wasser gut aus (3.8 g).

¹⁾ Diese Berichte 33, 3018 [1903].

Das Rohproduct schmilzt gegen 170°. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin erhält man die Substanz in farblosen, asbestartigen, dünnen Krystallen, die bei 191° schmelzen.

0.1314 g Sbst.: 0.4336 g CO₂, 0.0672 g H₂O.

C₂₅H₁₈O. Ber. C 89.8, H 5.4.

Gef. » 89.9, » 5.7.

Das Biphenylen-phenyl-oxyphenyl-methan ist unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge. Sehr schwer löslich in Ligroin, gut in Alkohol, Benzol und Eisessig. Fügt man zur concentrirten, alkoholischen Lösung verdünnte, wässrige Natronlauge, so bleibt die Flüssigkeit klar.

Genf, December 1903. Universitätslaboratorium.

13. Gust. Walther: Eine Modification des neuen Beckmannschen Siedeapparates für Heizung mit strömendem Dampf.

(Eingegangen am 2. December 1903.)

In der Zeitschrift für physikalische Chemie 40, 129 [1900] beschreibt E. Beckmann einen neuen Siedeapparat für Heizen mit strömendem Dampf. Diesem haften noch einige kleine Mängel an: Das Verschmelzen des Apparates zu einem Stück erweist sich als nicht vortheilhaft in Folge der entstehenden Spannungen im Glase, wodurch der Apparat leicht zum Springen neigt. Ebenso zeigt sich der durchbohrte grosse Schlift am Kühler sehr empfindlich, besonders bei Anwendung hochsiedender Lösungsmittel. Dann wird das Lösungsmittel beim Tubus *H* leicht herausgedrückt, meist in Folge zu hohen Standes der Flüssigkeit im Siederohre bei Anwendung von Thermometern mit langem Quecksilbergefässe, und endlich kommt es öfters vor, dass nach dem Einbringen der Substanz und nach der ersten Ablesung die Lösung aus dem Siederohr in den Siedemantel zurückgedrückt wird, wodurch die Bestimmung als verloren gelten kann.

Diese Gründe veranlassten mich, den Apparat etwas anders zu construiren. Dem hier zu beschreibenden Apparat liegt die Construction von McCoy¹⁾ zu Grunde mit dem eingeschmolzenen Dampfrohr und dem graduirten Siedegefass. Ich habe nun versucht, das Lösungsmittel, welches bei McCoy als Dampf weggeht, in den Siedemantel zurückzuführen unter Vermeidung grosser Schmelzstellen und Schliffe. Die Grösse des McCoy'schen Apparates wurde bedeutend reducirt.

¹⁾ Analyse und Constitutionsermittl. org. Verbindungen von H. Meyer, Verl. Springer, S. 276.