

93. S. F. Acree: Ueber die Reduction des Triphenylcarbinols und seiner Homologen zu den entsprechenden Triphenylmethanen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Januar 1904.)

Bei der Fortsetzung meiner Arbeiten erschien es mir wünschenswerth, über eine Methode zu verfügen, welche eine leichte Reduction des Triphenylcarbinols und seiner Homologen zu den entsprechenden Triphenylmethanen gestattete. Ullmann und Borsum¹⁾ haben den Versuch gemacht, Triphenylcarbinol und Triphenylchlormethan mit Hilfe von Zink bezw. Zinnchlorür und Salzsäure zu Triphenylmethan zu reduciren, erhielten aber ausschliesslich Hexaphenyläthan. Gombert²⁾ stellte dann fest, dass unter den von Ullmann und Borsum innegehaltenen Bedingungen Triphenylcarbinol zunächst in Triphenylchlormethan umgewandelt wird, welches dann in Hexaphenyläthan übergeht. Wahrscheinlich spaltet das Zinnchlorür hierbei aus 2 Mol. Triphenylchlormethan 2 Atome Chlor heraus, und die so entstandenen beiden »Triphenylmethyl«-Gruppen schliessen sich alsbald zum Hexaphenyläthan zusammen.

Ich habe nunmehr gefunden, dass die in Rede stehenden tertiären Carbinole, wie auch das Triphenylbrommethan sich sehr leicht und mit vortrefflicher Ausbeute zu den entsprechenden Methanderivaten reduciren lassen, wenn man sie in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure behandelt. Von Letzterer dürfen hierbei immer nur kleine Mengen auf ein Mal hinzugefügt werden.

Ich hoffe, dass sich diese Reaction auch zur Reduction weiterer Carbinole und ähnlicher Verbindungen wird verwerthen lassen.

Experimentelles.

Triphenylmethan.

In eine am Rückflusskühler siedende Lösung von 1.5 g Triphenylcarbinol in 40 ccm Alkohol wurden 15 g Zinnschwamm eingetragen und die berechnete Menge Salzsäure dann in der Weise hinzugegeben, dass in regelmässigen Zwischenräumen nur wenige Tropfen auf ein Mal einflossen. Nachdem die Lösung farblos geworden war, wurde das Kochen noch einige Zeit (im Ganzen ungefähr 4 Stdn.) fortgesetzt; dann wurde die alkoholische Lösung abgegossen und der Rückstand ein Mal mit heissem Alkohol extrahirt. Hierauf wurden die heissen Lösungen vermischt, filtrirt und mit Wasser verdünnt.

¹⁾ Diese Berichte 35, 2878 [1902].

²⁾ Diese Berichte 36, 376 [1903].

Hierbei schieden sich 1.2 g nahezu reines Triphenylmethan ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz der Kohlenwasserstoff bei 91—92°, und dieser Schmelzpunkt änderte sich nicht, als die Probe mit Kahlbaum'schem Triphenylmethan vermischt wurde.

Neben dem Triphenylmethan hatte sich in geringer Menge eine in Alkohol schwer lösliche Substanz gebildet, die um 225° schmolz und wahrscheinlich Hexaphenyläthan war.

2 g Triphenylbrommethan wurden, in 75 ccm Alkohol + 10 ccm Wasser gelöst, mit 20 g Zinn ungefähr 5 Stdn. gekocht. Im Verlaufe dieser Zeit wurden 30 ccm concentrirter Salzsäure in kleinen Antheilen hinzugefügt. Als die Lösung dann über Nacht stehen blieb, schied sich 1 g reines Triphenylmethan ab, und als das Filtrat von diesen Krystallen mit Wasser vermischt wurde, fielen noch 0.45 g des gleichen Kohlenwasserstoffes vom Schmp. 90—92° aus. Die ersterwähnte Krystallisation schmolz scharf bei 92°. Durch Zumischen einer anderen Probe reinen Triphenylmethans wurde dieser Schmelzpunkt nicht erniedrigt.

Da die theoretische Ausbeute an Triphenylmethan aus 2 g Triphenylbrommethan 1.51 g beträgt und bei diesem Versuch 1 + 0.45 g des Kohlenwasserstoffes erhalten wurden, ist die Ausbeute als quantitativ zu bezeichnen.

0.1514 g Sbst.: 0.5160 g CO₂, 0.0900 g H₂O.
 C₁₉H₁₆. Ber. C 93.38, H 6.62.
 Gef. » 92.96, » 6.60.

Diphenyl- α -naphthyl-methan, (C₆H₅)₂CH.C₁₀H₇.

Durch Reduction von Diphenyl- α -naphthyl-carbinol¹⁾ unter den in den beiden voranstehend beschriebenen Versuchen innegehaltenen Bedingungen lässt sich sehr reines Diphenyl- α -naphthyl-methan²⁾ in nahezu theoretischer Menge gewinnen. Das ein Mal aus Alkohol umkrystallisirte Product zeigte den Schmp. 150° und rief beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure keine Färbung hervor.

0.1517 g Sbst.: 0.5229 g CO₂, 0.0826 g H₂O.
 C₂₃H₁₈. Ber. C 93.81, H 6.19.
 Gef. » 94.00, » 6.05.

¹⁾ Acree, Amer. chem. Journ. 29, 602.

²⁾ Lehne, diese Berichte 13, 358 [1880]; Hemilian, diese Berichte 13, 678 [1880].