

Mitteilungen.

53. A. E. Tschitschibabin: Pentaphenyl-äthan und Hexaphenyl-äthan.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 9. Januar 1907.)

Nachdem es mir gelungen war zu beweisen, daß die Substanz, welcher Ullmann und Borsum, wie Gomberg, die Hexaphenyl-äthanstruktur zuschrieben, andere Struktur hat, fing die Hexaphenyl-äthanfrage wiederum an, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zu ziehen. Dabei gingen die Ansichten über das Verhalten, welches dieser Kohlenwasserstoff haben sollte, weit auseinander. Einige Chemiker schlossen sich — auf verschiedene Überlegungen sich stützend — der von mir begründeten Voraussetzung an, daß ein Kohlenwasserstoff solcher Struktur eine wenig stabile Substanz sein müßte, und daß das Gomberg'sche »Triphenylmethyl«, dessen Eigenschaften vielen so auffallend erschienen, aller Wahrscheinlichkeit nach das echte Hexaphenyläthan darstellt [besonders Flürsheim¹⁾ und neuerdings Hantzsch²⁾]; andere sprachen die entgegengesetzte Meinung aus, welche Gomberg von Anfang an und bis zur letzten Zeit seinen Untersuchungen zu Grunde legte, daß das Hexaphenyläthan eine »gesättigte« Substanz sein soll [Gomberg, P. Jacobson, Schmidlin, zu denen auch Vorländer hinzukommt, welcher glaubt, daß neben unbeständigen Hexaphenyläthan A (Triphenylmethyl) noch beständiges Hexaphenyläthan B existieren soll]. Von der letzteren Ansicht ausgehend, machten Gomberg³⁾ und Schmidlin⁴⁾ Versuche zur Darstellung des Hexaphenyläthans. Dabei stellte Gomberg bis jetzt nur die verschiedenen polyphenylierten Äthane, einschließlich bis zum Pentaphenyläthan, dar, deren Eigenschaften ihn durchaus überzeugten, daß das Hexaphenyläthan eine vollständig gesättigte Substanz vorstellen müßte. J. Schmidlin glaubt sogar, das so gesuchte Hexaphenyläthan erhalten zu haben.

Der Umstand, daß die analogen Eigenschaften für die strukturell dem Hexaphenyläthan verwandten Substanzen bis jetzt noch nicht nachgewiesen werden konnten, hinderte bisher die allgemeine An-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (2), **71**, 497 [1905].

²⁾ Diese Berichte **39**, 2478 [1906].

³⁾ Diese Berichte **39**, 2970 [1906].

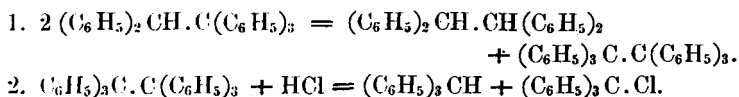
⁴⁾ Diese Berichte **39**, 4198 [1906].

erkenntnis der Hexaphenyläthanformel für das Triphenylmethyl. Darum habe ich schon von Anfang an Versuche angestellt, um in polyphenylierten Derivaten des Äthans solche Eigenschaften nachzuweisen. In einigen Fällen habe ich positive Resultate erhalten, die aber nicht scharf genug sind, um selbst als ein entscheidendes Argument zu Gunsten der Hexaphenyläthanformel des »Triphenylmethyls« erscheinen zu können, und über welche ich an einem anderen Orte berichten will.

Da wandte ich mich zu dem unlängst von Gomberg dargestellten Pentaphenyläthan, dessen Eigenschaften, wie erwähnt, ihn durchaus überzeugten, daß das verwandte Hexaphenyläthan eine völlig gesättigte Substanz sein muß. Meinerseits war ich überzeugt, daß die Substanz, wenn sie nur die ihr von Gomberg zugeschriebene Struktur hat, Übergangseigenschaften zwischen »Triphenylmethyl« und den gewöhnlichen gesättigten Kohlenwasserstoffen haben sollte.

Meine Erwartungen haben sich nun völlig bestätigt. Schon Gomberg gibt an, daß das Pentaphenyläthan keinen scharfen Schmelzpunkt hat, sondern daß es sich beim Erwärmen allmählich zersetzt, wobei es schon vorher gelbe Färbung annimmt. Dieser Umstand führte mich zur Voraussetzung, daß hier nicht nur Zersetzung, sondern auch Oxydation durch den Luftsauerstoff stattfindet. Und in der Tat, das Pentaphenyläthan schmilzt in der Kohlensäureatmosphäre ziemlich scharf bei 178–179°, wobei es schon früher gelb wird (Gomberg gibt an, daß es zwischen 160–170° schmilzt, aber schon bei 150° zusammenzusintern anfängt). Das Schmelzen wird jedenfalls von Zersetzung begleitet. Auch ein direkter Versuch zeigte, daß die Substanz bei erhöhter Temperatur von selbst, wie auch in Nitrobenzollösungen, den Luftsauerstoff begierig absorbiert. Einige vorläufige Versuche deuten an, daß die Substanz sich beim Erwärmen in *symm.* Tetraphenyläthan und Hexaphenyläthan (Triphenylmethyl) spaltet, worauf dann das Hexaphenyläthan (unter Umständen, wie es scheint, auch das Tetraphenyläthan) vom Luftsauerstoff oxydiert wird.

Auch das Erwärmen mit Salzsäure in benzolischer Lösung ohne Zutritt von Luft bei 150° zeigt, daß die Substanz sehr labil ist, da sie dabei völlige Umwandlung erleidet. Als Umwandlungsprodukte konnten *symm.* Tetraphenyläthan, Triphenylmethan und Triphenylchlormethan nachgewiesen werden. Auch hier steht die Sache so, als ob die Substanz sich erst in *symm.* Tetraphenyläthan und Hexaphenyläthan spaltet und dann das Hexaphenyläthan die Salzsäuremolekel aufnimmt:



Diese Ergebnisse zeigen, daß das Pentaphenyl-äthan, welches bei gewöhnlicher Temperatur von den gewöhnlichen gesättigten Kohlenwasserstoffen sich wenig unterscheidet (so wird es z. B. bei der Oxydation in Eisessig mit überschüssiger Chromsäure nur zum Teil zu Triphenylcarbinol und Benzophenon oxydiert, ein nicht sehr kleiner Teil aber bleibt unangegriffen), bei etwas erhöhter Temperatur eine äußerst labile Substanz wird, indem nämlich die Bindung zwischen Diphenylmethyl- und Triphenylmethyl-Resten abgeschwächt wird. Der Kohlenwasserstoff kann also in dieser Hinsicht dem »Triphenylmethyl« mit vollem Rechte an die Seite gestellt werden, und das Letztere ist nichts anderes, als das Hexaphenyläthan.

Das vor kurzem von J. Schmidlin dargestellte »Hexaphenyläthan« kann schon wegen seiner Stabilität gegen Luft und gegen Erwärmen keineswegs das Hexaphenyläthan sein; aller Wahrscheinlichkeit nach stellt es etwas verunreinigtes Tetruphenylmethan dar [das als Resultat etwa der folgenden Kondensation entstanden ist: $(C_6H_5)_3CCl + C_6H_6 = (C_6H_5)_4C + HCl$]; mit dieser Annahme stimmen auch die Resultate der Analyse gut überein.

Die angeführten Tatsachen sprechen auch gegen Vorländers Voraussetzung, gemäß welcher noch ein stabiles Hexaphenyläthan B existiert; denn man kann nicht erwarten, daß die stabilen B-Verbindungen beim Erwärmen in die labilen A-Verbindungen übergehen, was für das Pentaphenyläthan der Fall sein müßte, da es bei gewöhnlicher Temperatur, wie erwähnt, von den gewöhnlichen Kohlenwasserstoffen mit gesättigtem Charakter nicht zu unterscheiden ist.

Was die chinoiden Formeln für das »Triphenylmethyl« betrifft, so können sie nur in der Voraussetzung gelten, daß die chinoiden Substanzen hier den aromatischen Formen tautomer sind, wie ich es schon früher angedeutet habe. Inwieweit solche Voraussetzungen notwendig sind, mögen die folgenden Untersuchungen entscheiden. Aber auch in diesem Falle bleibt für das ungefärbte feste Triphenylmethyl (zum Teil auch in den Lösungen) die Hexaphenyläthanformel als die berechnigste bestehen.

Petrowskoje-Rasumowskoje, 23. Dezember
5. Januar