

- Glinka, Nikolaus, Poretschje Gouv. Smolensk, (durch N. Zelinsky und P. Jacobson);
 Ammeseder, Franz, Königl. Weinberge, Manesgasse 16, Prag (durch R. von Zeynek und F. Lippich);
 Marcusson, Dr. Julius, Winterfeldstr. 30b II, Berlin W., (durch D. Holde und H. Schlüter);
 Heise, Prof. Bergschuldirektor, Bochum (durch P. Jacobson und R. Stelzner);
 Speh, Carl Frank, Sheffield Chemical Laboratory, New Haven, Conn, U. S. A. (durch T. R. Johnson und G. S. Jamieson).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von G. Bodländer, W. Kerp und J. Tröger: Für 1900, Heft 5. Herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp: Für 1904, Heft 11. Braunschweig 1907.
 209. Bericht von Schimmel & Co., Leipzig, April 1907.
 773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. B. Ahrens. XI. Band, Heft 10/11, J. Schmidt: Über Chinone und chinoide Verbindungen. Stuttgart 1907.
 1905. Th. W. Richards, Chemische Arbeiten, 1886—1906 (3 Bände).

Der Vorsitzende:
 S. Gabriel.

Der Schriftführer:
 C. Schotten.

Mitteilungen.

247. A. E. Tschitschibabin: Über einige phenylierte Derivate des *p, p*-Ditolyls.

(Eingegangen am 4. April 1907; mitgeteilt in der Sitzung am 15. April von Hrn. P. Jacobson.)

Die neuesten Untersuchungen über die Struktur des bekannten Gombertschen Kohlenwasserstoffs (»Triphenylmethyl«) und der Haloidverbindungen des Radikals Triphenylmethyl ließen einige Fragen aufkommen, zu deren Lösung die Untersuchung gewisser phenylierter Derivate des *p, p*-Ditolyls erforderlich ist. Unter solchen muß vor allem der Kohlenwasserstoff $(C_6H_5)_2 \overset{p}{C}H.C_6H_4.C_6H_4.\overset{p}{C}H(C_6H_5)_2$ (Tetraphen-

nyl-*p*, *p*-ditolyl) genannt werden. Läßt man, wie viele Forscher es tun, für das Triphenylchlormethan oder seine tautomere Form, die chinoide

Strukturformel $(C_6H_5)_2C: \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ zu, so muß man erwarten, daß der genannte Kohlenwasserstoff sich unter gewissen Bedingungen durch Isomerisation des ersten Einwirkungsproduktes von Metallen auf die Haloidverbindungen des Triphenylmethyls bilden kann. Als erstes Produkt würde dann ein Kohlenwasserstoff von der Struktur

$(C_6H_5)_2C: \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} : C(C_6H_5)_2$ erscheinen. Diese Formel wurde von Heintschel für den Gomberg'schen Kohlenwasserstoff vorgeschlagen. Dem Gomberg'schen Kohlenwasserstoff in der Struktur unzweifelhaft nahe verwandt und daher von großem Interesse erscheint auch derjenige Kohlenwasserstoff, welchen man sich aus dem Tetraphenyl-*p*, *p*-ditolyl durch die Wegnahme der beiden Methinwasserstoffatome entstehend denken kann. Die Struktur dieses Kohlenwasserstoffs kann gemäß den üblichen Vorstellungen durch die chinoide Formel $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:C_6H_4:C(C_6H_5)_2$ oder durch die Formel $(C_6H_5)_2 \overset{p}{C} \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{p}{C}(C_6H_5)_2$ ausgedrückt werden. Die letztere

Formel entspricht der Rosenstielschen Formel des Fuchsins, wie auch der Hexaphenyläthanformel des Gomberg'schen Kohlenwasserstoffs.

Zur Darstellung der beiden genannten Kohlenwasserstoffe wurde von mir der folgende Weg gewählt: 1. Die Einwirkung des Magnesiumbromphenyls auf den Biphenyl-*p*, *p*-dicarbonsäureester — Darstellung des Glykols $(C_6H_5)_2 \overset{p}{C}(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{p}{C}(OH)(C_6H_5)_2$; 2. Darstellung von Haloidverbindungen, z. B. $(C_6H_5)_2 \overset{p}{C}Cl \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{p}{C}Cl(C_6H_5)_2$, durch die Einwirkung von Haloidwasserstoffsäuren auf das Glykol. 3. Reduktion des Glykols und der Haloidverbindungen zum Tetraphenyl-*p*, *p*-ditolyl. 4. Einwirkung der Metalle auf die Haloidverbindungen — Darstellung des zweiten Kohlenwasserstoffs.

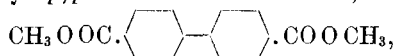
In der Tat führte die Anwendung dieser Methoden zu den erwarteten Resultaten. Die vorliegende Abhandlung enthält die Beschreibung der obengenannten Verbindungen. Es ist interessant, daß der zweite Kohlenwasserstoff, welcher nach seiner Struktur den Biphenylfarbstoffen, wie Cörolignon, verwandt ist, in Lösungen ungemein starke Färbung zeigt. Diese Lösungen sind in ihrer Farbe zum Verwechseln den Chamäleonlösungen ähnlich, welchen sie auch in der Stärke der Färbungen nicht nachstehen. Wie man nach der strukturellen Ähnlichkeit des Kohlenwasserstoffs und des Gomberg'schen

»Triphenylmethyls« erwarten kann, steht der neue Kohlenwasserstoff wegen seiner geringen Beständigkeit und dem Verhalten gegen Luft-sauerstoff dem »Triphenylmethyl« sehr nahe.

Die erhaltenen Haloidverbindungen, die in ihrer Struktur dem Triphenylchlormethan sehr ähneln, haben ebenso wie das letztere die Fähigkeit, gefärbte Doppelverbindungen mit Haloidsalzen einiger Metalle zu bilden. Während indes das Triphenylchlormethan hauptsächlich orange gefärbte Verbindungen bildet, gleicht die Farbe dieser Verbindungen in Lösungen sehr den Fuchsinlösungen. Die Verbindung des Chlorids mit Zinnchlorid ist auch in festem Zustande schwer von Fuchsinkrystallen zu unterscheiden. Bemerkenswert ist der Umstand, daß die gefärbten Doppelverbindungen auch in wäßrigen Lösungen bestehen können. Demzufolge lassen sich hier die den Fuchsin-salzen analogen, wenn auch wenig stabilen, gefärbten Verbindungen darstellen, welche in den Benzolkernen keine basischen oder sauren Gruppen enthalten.

Experimenteller Teil.

Der Biphenyl-*p,p*-dicarbonsäureester,



wurde nach der Methode von Ullmann¹⁾, d. i. durch die Einwirkung des Kupfers (Naturkupfer C) auf den *p*-Jodbenzoesäuremethylester erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde mit Benzol im Soxhlet-Apparate extrahiert und aus kochendem Benzol umkrystallisiert. So wurde es in weißen Blättchen erhalten, die bei 224° schmelzen.

Darstellung des Glykols $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\overset{p}{\text{OH}}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\overset{p}{\text{OH}}) (\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (*Bis*-diphenylmethylol-Biphenyl), sowie des Chlorids $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\overset{p}{\text{C}}\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{p}{\text{C}}\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (*Bis*-diphenylchlormethyl-Biphenyl). Zur ätherischen Lösung des Phenylmagnesiumbromids, welches aus dem Doppelten der theoretischen Menge Brombenzol dargestellt worden war, wurde der zum feinen Pulver zerriebene Diphenyl-*p,p*-dicarbonsäuremethylester in kleinen Portionen zugesetzt. Nach jedem Zusatz des Esters kocht der Äther lebhaft auf. Nach dem Hinzufügen der gesamten Menge wurde das Reaktionsprodukt noch zwei Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht, dann der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert und das Produkt mit Eiswasser zerlegt. Zum Reaktionsprodukte wurden Äther und verdünnte Schwefelsäure bis zur Lösung der Magnesiumsalze zugegeben. Dabei

¹⁾ Ullmann, G. Meyer, Loewenthal und Gilli, Ann. d. Chem. **332**, 38 [1904].

bleibt eine kleine Menge des Ausgangsesters ungelöst, welche abfiltriert und mit etwas Äther und Wasser gewaschen wurde.

Die ätherische Lösung, mit Wasser gewaschen und getrocknet, wurde durch Abdestillieren auf dem Wasserbade eingengt und der Rückstand in eine Schale hineingegossen. Beim Stehen schieden sich nun reichlich Krystalle aus. Wenn man die Krystalle mit kaltem Alkohol wäscht und aus wenig heißem Benzol unkrystallisiert, so kann man die unten beschriebene Verbindung des Glykols mit Krystallbenzol sofort in reinem Zustande erhalten. Diese Reinigungsmethode ist aber mit großem Verlust an Material verknüpft. Weit ergiebiger ist es, wenn man das rohe Glykol in das Chlorid unwandelt und dieses letztere reinigt, indem man seine Schwerlöslichkeit in Eisessig ausnutzt.

Die Darstellung und Abscheidung des Chlorids wurde auf folgende Weise ausgeführt. Das rohe Reaktionsprodukt wurde in heißem Eisessig gelöst und durch die heiße Lösung ein Chlorwasserstoffstrom hindurchgesandt. Die Flüssigkeit wird gleich blutrot, und bald darauf beginnt die Abscheidung des Chlorids. Es kommt oft vor, daß das Chlorid sich nicht in Pulverform, sondern als ein Öl ausscheidet, das hierauf zu einer dicken Masse erstarrt. In solchem Falle läßt man das Produkt nach dem Sättigen der Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff erkalten und einige Zeit stehen. Dann wird die fest gewordene Masse zum Pulver zerrieben, in der Mutterlauge verrührt und durch die bis zum Kochen erwärmte Flüssigkeit nochmals einige Zeit ein Chlorwasserstoffstrom hindurchgeschickt. Nunmehr wurde das pulverige Chlorid von der heißen Mutterlauge abgesogen und mit einer kleinen Menge der kalten Chlorwasserstoff-Eisessig-Lösung gewaschen. Die Ausbeute an solchem rohen Chlorid beträgt im Mittelwert 55% der theoretischen. Daneben wurden noch 15—20% des Ausgangsesters zurückgewonnen.

Das Chlorid $C_{38}H_{28}Cl_2$. Das rohe Chlorid stellt ein rötliches oder bräunliches Pulver vor, welches die der angeführten Formel entsprechende Menge Chlor aufweist. Doch zeigte sich, daß es noch eine Beimischung enthält, die trotz ihrer kleinen Menge in hohem Grade die Krystallisation der aus ihm erhaltenen, unten beschriebenen Produkte erschwert. Zur völligen Reinigung wird das Chlorid in einer möglichst kleinen Menge Benzol aufgelöst und durch den Zusatz der gesättigten Chlorwasserstoff-Eisessig-Lösung gefällt. Dabei wird das Chlorid als ein krystallinisches Pulver niedergeschlagen, das abfiltriert, mit ein wenig Chlorwasserstoff-Eisessig gewaschen und auf einer Tonplatte getrocknet wird. Das weiße Pulver besitzt eine Neigung,

beim Erkalten eine rötliche Farbe anzunehmen. Das Chlorid schmilzt bei 219° zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei 223° klärt. Bei weiteren Krystallisationen bleibt der Schmelzpunkt unverändert.

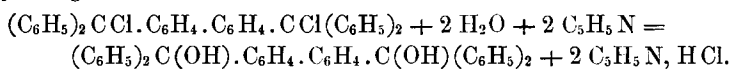
0.2012 g Sbst.: 0.6051 g CO₂, 0.0943 g H₂O. — 0.5000 g Sbst.: 0.2538 g AgCl.

C₃₈H₂₈Cl₂. Ber. C 82.16, H 5.05, Cl 12.79.

Gef. » 82.02, » 5.21, » 12.56.

Das Chlorid löst sich leicht in Benzol und in Essigester, sehr schwer in kaltem Eisessig. Beim Kochen in Eisessig gibt es eine hellrote Färbung, die beim Erkalten blasser wird. Eine intensiv rote Lösung kann auch durch Lösen des Chlorids in heißem Nitrobenzol erhalten werden.

Wie das der Struktur nach verwandte Triphenylchlormethan, ist das Chlorid sehr empfindlich gegen die Feuchtigkeit, indem es mit Wasser Chlorwasserstoff bildet. Beim Kochen mit Wasser verliert das Chlorid einen großen Teil seines Chlors; doch fällt es schwer, auf diese Weise die Reaktion zu Ende zu führen. Sehr leicht reagiert das Chlorid mit Wasser in Gegenwart von Pyridin¹⁾. Dabei werden zwei Atome Chlor durch Hydroxyle ersetzt und das entsprechende Glykol gebildet:



Die Reaktion wurde auf folgende Weise ausgeführt. Das Chlorid wurde in einer kleinen Menge Pyridin aufgelöst, in welchem es sehr löslich ist, und die Lösung mit viel heißem Wasser versetzt. Dabei schied sich ein Öl aus, das beim Erkalten krystallisierte. Die Lösung wurde abfiltriert, und die Krystalle nach der Reihe mit kaltem Wasser, mit schwach salpetersaurem Wasser und nochmals mit reinem Wasser gewaschen. Nach solcher Behandlung enthält die krystallinische Substanz gewöhnlich nur Spuren von Chlor, doch hält sie sehr hartnäckig das Pyridin fest, das sogar nach wiederholtem Kochen mit Wasser noch zurückbleibt. Die letzten Pyridinspuren können durch das Trocknen bei 80° entfernt werden. Im wäßrigen Filtrat kann durch Fällung mit Silbernitrat der Gehalt an Chlor bestimmt werden.

Das Glykol C₃₈H₃₀O₂. Das auf die oben beschriebene Weise dargestellte Glykol, bei 80° getrocknet, wurde durch Unkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln gereinigt. Wie die Untersuchung zeigte, hat es eine sehr ausgeprägte Neigung, mit verschiedenen Lö-

¹⁾ Diese Reaktion ist von mir zuerst auf die Haloidderivate des Triphenylmethyls und der analogen Verbindungen angewendet worden; vgl. z. B. Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **34**, 133 [1902]; diese Berichte **37**, 4710 [1904].

sungsmitteln Krystallverbindungen zu geben. Außer den unten beschriebenen Verbindungen mit Benzol, Alkohol und Essigsäure gibt es noch eine Verbindung mit Pyridin. Alle diese Verbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig. Dagegen scheidet sich das Glykol frei vom Lösungsmittel beim Umkrystallisieren aus Essigester, worin es leicht löslich ist, durch Fällung mit Petroläther aus. Zu diesem Zweck wurde zur starken Essigesterlösung etwa eine gleiche Menge Petroläther zugesetzt und die Flüssigkeit ruhig stehen gelassen. Dabei schlägt sich das krystallinische Pulver des Glykols langsam nieder. Die Analyse und das Trocknen bei 90° zeigten, daß die Krystalle Krystallessigester nicht enthalten.

0.2018 g Sbst.: 0.6660 g CO_2 , 0.1099 g H_2O .

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Ber. C 88.03, H 5.79.

Gef. » 87.91, » 5.90.

Das auf diese Weise dargestellte Glykol besitzt dieselben Eigenschaften wie die Präparate, die durch Trocknen seiner Krystallverbindungen erhalten würden. Etwa bei 160 — 165° fängt die Substanz an zu sintern; sie schmilzt dann allmählich zu einer trüben Flüssigkeit, die beim weiteren Erwärmen sich noch stärker trübt und bei 186 — 187° klar wird. Wie es scheint, findet beim Schmelzen eine Veränderung des Glykols statt (vielleicht eine Ausscheidung der Elemente des Wassers und Bildung des Oxyds), die von mir noch nicht aufgeklärt wurde.

Beim Umkrystallisieren des Glykols aus heißem Benzol, worin es sehr löslich ist (kaltes Benzol nimmt auch ziemlich große Mengen des Glykols auf), wird das Glykol als ein weißes, grobkörniges Pulver erhalten, das eine Molekel Krystallbenzol enthält. Die gleiche Verbindung wird gewonnen, wenn man zur kalten, benzolischen Lösung Ligroin zusetzt und nun der langsamen Krystallisation überläßt. Das letztere Verfahren stellt eine bequeme Reinigungsmethode des Glykols dar.

0.1787 g Sbst.: 0.5805 g CO_2 , 0.1026 g H_2O . — 0.4082 g Sbst. verloren bei 85° 0.0543 g.

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Ber. C 88.59, H 6.04, C_6H_6 13.09.

Gef. » 88.59, » 6.32, » 13.30.

Da beim Zerlegen des Phenylmagnesiumbromids mit Wasser sich Benzol bildet, so krystallisiert diese Benzolverbindung auch beim Verdampfen des Ätherauszuges des rohen Reaktionsproduktes vom Phenylmagnesiumbromid auf den Biphenyldicarbonester. Beim Umkrystallisieren aus anderen Lösungsmitteln scheidet sich ebenfalls diese Verbindung aus, wenn in der Lösung eine gewisse Menge Benzol enthalten ist. Die Benzolverbindung löst sich in verschiedenen Lösungsmitteln leichter, als das reine Glykol.

Das Glykol löst sich leicht in heißem Eisessig und scheidet sich nach dem Erkalten der Lösung langsam in Gestalt von großen durchsichtigen Krystallen aus, die sich verhältnismäßig schwer in Eisessig lösen. Hier liegt eine Verbindung des Glykols mit zwei Molekeln Essigsäure vor.

0.2182 g Sbst.: 0.6296 g CO₂, 0.1215 g H₂O. — 0.4924 g Sbst. beim Trocknen bei 90° verloren 0.0936 g.

C₃₈H₃₀O₂.2C₂H₄O₂. Ber. C 79.00, H 5.96, C₂H₄O₂ 18.81.

Gef. » 78.69, » 6.19, » 19.01.

Im heißen Alkohol löst sich das Glykol besser als im kalten, doch immer nur sparsam. Beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol scheiden sich kleine prismatische Krystalle aus, welche die Verbindung des Glykols mit zwei Molekeln des Alkohols vorstellen.

0.2142 g Sbst.: 0.6474 g CO₂, 0.1354 g H₂O. — 0.3385 g Sbst. beim Trocknen bei 80° verloren 0.0504 g.

C₃₈H₃₀O₂.2C₂H₆O. Ber. C 82.62, H 6.89, C₂H₆O 15.08.

Gef. » 82.43, » 7.00, » 14.89.

Das Bromid C₃₈H₂₈Br₂. Beim Versetzen der Eisessiglösung des Glykols mit Eisessig-Bromwasserstoff-Lösung fällt das Bromid als Pulver aus, das sich etwa eben so schwer in Eisessig wie das Chlorid löst. Die Substanz bildet ein rötliches Pulver, das gegen Feuchtigkeit empfindlich ist und bei 215—219° unter Zersetzung schmilzt.

0.2547 g Sbst.: 0.1480 g AgBr.

C₃₈H₂₈Br₂. Ber. Br 24.84. Gef. Br 24.72.

Die Carboniumsalze. Wie das Triphenylcarbinol, besitzt das Glykol die Fähigkeit, farbige Verbindungen zu bilden, in denen das Glykol sich als Carboniumbase verhält. So löst sich das Glykol in konzentrierter Schwefelsäure mit ungemein intensiver, roter Färbung auf. Von einer großen Menge Wassers wird diese Verbindung zersetzt, wobei das unveränderte Glykol sich ausscheidet. Ein kleiner Zusatz von Wasser macht die Farbe nur heller. Eine ähnliche, intensiv fuchsinrote Farbe haben auch die Doppelverbindungen des Chlorids mit Zink-, Quecksilber- und Zinnchlorid, die sich bei der Mischung der Nitrobenzollösungen des Chlorids und der Metallchloride bilden. Von diesen Verbindungen wurde bis jetzt nur die Zinnchloridverbindung in festem Zustande erhalten. Sie ist in Benzol unlöslich und fällt beim Versetzen der Nitrobenzollösung mit Benzol aus. Gewöhnlich stellt der Niederschlag anfänglich eine rote, amorphe Masse dar, die beim Reiben mit einem Glasstab sich in Krystalle umwandelt, welche dem Aussehen nach täuschend den Fuchsinkrystallen ähneln. Mit Benzol gewaschen und bei 105° bis zum Entfernen der

hartnäckig anhaftenden Spuren des Nitrobenzols getrocknet, enthalten die Krystalle auf eine Molekel Chlorid eine Molekel Zinnchlorid, wie die Bestimmung des Zinns zeigte.

0.1901 g Sbst.: 0.0351 g SnO_2 . — 0.2744 g Sbst.: 0.0521 g SnO_2 .

$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{Cl}_2 \cdot \text{SnCl}_4$. Ber. Sn 14.58. Gef. Sn 14.47, 14.96.

Ich habe schon erwähnt, daß die gefärbten Doppelverbindungen zum Teil auch in wäßrigen Lösungen existieren können. So bildet sich z. B., wenn zur stark salzsäurehaltigen wäßrigen Zinnchloridlösung das Glykol oder das Chlorid zugesetzt wird, eine Lösung von fuchsinroter Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser entfärbt sich diese Lösung. Es ist interessant, daß die gefärbte Nitrobenzollösung die Fähigkeit besitzt, Baumwolle zu färben, und daß diese gefärbte Baumwolle merklich beständiger gegen Wasser als die reine Zinnverbindung ist.

Der Kohlenwasserstoff, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\overset{p}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{p}{\text{C}}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)$ (Bisdiphenylmethyl-Biphenyl). Die Reduktion des Glykols und des Chlorids zum Kohlenwasserstoff der angegebenen Struktur wurde unter den Bedingungen ausgeführt, welche von Acree¹⁾ für die Reduktion des Triphenylcarbinols und der analogen Verbindungen ausgearbeitet sind.

Zu einer Lösung von 2 g Chlorid in heißem Alkohol wurden 20 g granuliertes Zinn und eine kleine Menge starker Salzsäure zugesetzt. Dann wurde die Mischung einige Stunden unter Rückflußkühlung gekocht, wobei noch einige Male in kleinen Portionen Salzsäure zugesetzt wurde. Der Kohlenwasserstoff, der in Alkohol sehr wenig löslich ist, fällt zum Teil als Pulver, zum Teil als Kruste aus, die am Boden des Gefäßes und an dem in die Reaktion nicht eingegangenen Zinn klebt. Nach dem Erkalten wurde die alkoholische Lösung durch ein Filter abgossen und der Kolben einige Male mit Wasser gespült, das dann durch dasselbe Filter abgossen wurde. Der auf dem Filter und im Kolben befindliche Niederschlag wurde in Benzol aufgelöst und die benzolische Lösung mehrmals mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, bis die Schwefelsäureschicht sich nicht mehr rötete. Die Benzolschicht wurde mit etwas Knochenkohle gekocht, abfiltriert und durch Abdestillieren des Benzols auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum eingengt. Beim Versetzen des Rückstandes mit etwas Alkohol scheidet sich ein krystallinisches Pulver des Kohlenwasserstoffs aus.

¹⁾ Diese Berichte **37**, 616 [1904].

Der noch einmal aus Benzol durch Fällung mit Alkohol umkrystallisierte Kohlenwasserstoff bildet krystallinische Blättchen vom Schmp. 162—163°, die in Schwefelsäure keine Fällung geben.

0.1683 g Sbst.: 0.5744 g CO₂, 0.0962 g H₂O.

C₃₈H₃₀. Ber. C 93.83, H 6.17.

Gef. » 93.57, » 6.35.

Derselbe Kohlenwasserstoff kann aus dem Glykol auch durch Einwirkung des Jodwasserstoffs in Eisessiglösung gewonnen werden. Wenn die Jodwasserstoff-Eisessig-Lösung zur Lösung des Glykols in Eisessig zugesetzt wird, so fällt zuerst ein dunkelrotes krystallinisches Pulver aus, das, wie es scheint, das entsprechende Jodid vorstellt. Doch schon nach einigen Minuten verwandelt sich das schwere dunkle Pulver in ein leichteres ungefärbtes. Mit Wasser gewaschen und mehrmals auf die oben beschriebene Weise umkrystallisiert, gewinnt es die oben beschriebenen Eigenschaften. Eine Mischprobe der beiden Muster des Kohlenwasserstoffs zeigt den unveränderten Schmelzpunkt.

Bei der Einwirkung des Broms auf eine Schwefelkohlenstofflösung des Kohlenwasserstoffs unter direkter Sonnenbestrahlung werden zwei Wasserstoffatome durch Brom ersetzt. Man erhält ein Bromid, welches mit dem oben beschriebenen identisch ist, wie der Schmelzpunkt, die Färbung mit Schwefelsäure und die Umwandlung mit Wasser und Pyridin in das oben beschriebene Glykol zeigen. Die Bromierung des Kohlenwasserstoffs mit nachfolgender Schwefelsäurebehandlung kann als eine sehr empfindliche Reaktion zum Nachweis des Kohlenwasserstoffs benutzt werden.

Die Einwirkung der Metalle auf das Chlorid.

Bei Einwirkung von verschiedenen Metallen, Zink, Silber, Kupfer u. a. in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre auf die Lösungen des Chlorids bilden sich Lösungen, die eine ungemein intensive Farbe haben und dem Aussehen nach von den Chamäleonlösungen nicht unterscheidbar sind. Die Untersuchung der dabei erhaltenen Substanz ist noch nicht abgeschlossen, doch lassen die bis jetzt ausgeführten Versuche mit großer Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen, daß hier ein Kohlenwasserstoff sich bildet, der seinen Eigenschaften nach dem »Triphenylmethyl« (Hexaphenyläthan) äußerst ähnlich ist. So wie die Lösungen des letzteren, absorbieren nämlich auch jene gefärbten Lösungen den Luftsauerstoff im Verhältnis von etwa einer Molekel auf eine Molekel des Ausgangschlorids. Die ohne Zutritt von Luft abfiltrierten benzolischen Lösungen, die durch anhaltende Einwirkung des Zinks auf eine Chloridlösung dargestellt waren, enthielten nur Spuren von Chlor und Zink. An der Luft entfärbt sich die Lösung schnell unter Sauerstoffabsorption. Beim Abdampfen der entfärbten Benzollösungen wird ein

Pulver erhalten, welches aller Wahrscheinlichkeit nach ein Peroxyd darstellt. Das Pulver löst sich in Schwefelsäure mit fuchsinroter Färbung auf. Beim Versetzen dieser Lösung mit Wasser bildet sich ein weißer Niederschlag, aus dem durch Einwirkung des Chlorwasserstoffs in Eisessiglösung eine gewisse Menge des Ausgangschlorids zurück erhalten werden kann.

Wenn zur gefärbten benzolischen Lösung Petroläther zugesetzt wurde, so fiel ein violettes Pulver aus. Im feuchten Zustande oxydiert es sich sehr schnell unter Entfärbung. Ohne Zutritt von Luft getrocknet, erhält es jedoch noch einige Zeit seine Färbung, auch an der Luft.

Ein Versuch, das violette Pulver zu analysieren, gab folgende Resultate:

0.2114 g Sbst: 0.7301 g CO₂, 0.1064 g H₂O.

C₃₈H₂₈. Ber. C 94.21, H 5.79.

Gef. » 93.32, » 5.59.

Diese Resultate zeigen mit großer Wahrscheinlichkeit, daß wir hier einen Kohlenwasserstoff C₃₈H₂₈ vor uns haben. Der kleine Fehlbetrag an Kohlenstoff kann leicht durch die sehr große Oxydierbarkeit der Substanz an der Luft erklärt werden.

Die wahrscheinlichsten Strukturformeln für den Kohlenwasserstoff wurden von mir in der Einleitung angeführt¹⁾.

Die Untersuchung der oben beschriebenen Substanzen und besonders des gefärbten Kohlenwasserstoffs und seiner Umwandlungen wird fortgesetzt.

Petrowskoje-Rasumowskoje bei Moskau. Landwirtschaftliches Institut.

248. C. Paal und Kurt Zahn: Über 1.1-Diphenyl-glycerin.

[Mitteilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. April 1907.)

Im Anschluß an die Synthese diarylsubstituierter Hexite²⁾, deren Untersuchung fortgeführt wird, haben wir auch die Darstellung 1.1-substituierter drei-, vier- und fünfatomiger Alkohole in Angriff genommen und berichten nachstehend über das *racem*-1.1-Diphenyl-

¹⁾ Übrigens ist bis jetzt auch die Möglichkeit des verdoppelten Molekulargewichts nicht ausgeschlossen.

²⁾ Paal und Hörnstein, diese Berichte **39**, 1361, 2823 [1906]. — Paal und Weidenkaff, diese Berichte **39**, 2827 [1906].