

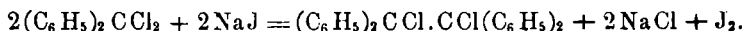
**241. Hans Finkelstein: Über *symm.* Dichlor-tetraphenyl-äthan.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

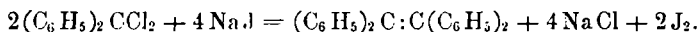
(Eingegangen am 9. Mai 1910.)

In Heft 6, S. 1153 der »Berichte« beschreiben Schmidlin und von Escher das *symm.* Dichlortetraphenyläthan. Ich bin bereits vor längerer Zeit auf anderen Wegen zu demselben Körper gelangt und habe seine Eigenschaften untersucht; ich kann die Angaben von Schmidlin und von Escher fast durchweg bestätigen und möchte hier nur einige ergänzende Bemerkungen dazu machen<sup>1)</sup>.

Das Chlorid erhält man am besten nach der in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Methode durch Einwirkung von Jodnatrium auf Benzophenonchlorid in Acetonlösung:



Die Reaktion verläuft nicht vollständig im Sinne dieser Gleichung. Verwendet man die berechnete Menge Jodnatrium, so bleibt ein ziemlich großer Teil des Benzophenonchlorids unverändert; bei Anwendung eines zu großen Überschusses geht die Reaktion schon in der Kälte weiter zum Tetraphenyl-äthylen:



Hält man aber die im Folgenden angegebenen Mengenverhältnisse ein, so erhält man das Dichlorid in einer Ausbeute von 75 % der berechneten.

200 g Benzophenonchlorid werden mit einer Lösung von 140 g Jodnatrium in 1000 ccm Aceton übergossen. Man läßt zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Nach dieser Zeit befindet sich am Boden des Gefäßes ein Gemenge von Chlornatrium mit großen, scharfkantigen Krystallen des Dichlorids und Nadeln von NaJ.J<sub>2</sub>. Man filtriert ab, wäscht mit wenig Aceton, mit Wasser und zuletzt mit schwefligsäurehaltigem Wasser. Ausbeute 120 g Dichlorid.

Das Produkt ist für die meisten Zwecke rein genug. Man kann es gut aus Chloroform umkrystallisieren; die so erhaltenen Krystalle enthalten Chloroform und verwittern an der Luft.

Schmp. 182°, unter Gasentwicklung. Löslichkeit in allen Lösungsmitteln außer Benzol und Schwefelkohlenstoff in der Kälte gering; beim Erwärmen treten meist chemische Veränderungen ein.

0.1030 g Sbst.: 0.0714 g AgCl. — 0.1764 g Sbst.: 0.4990 g CO<sub>2</sub>, 0.0775 g H<sub>2</sub>O.

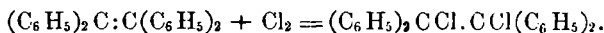
C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 77.43, H 4.96, Cl 17.62.

Gef. » 77.16, » 4.88, » 17.38.

<sup>1)</sup> Näheres in meiner Dissertation, die der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Straßburg im Juni 1909 vorgelegt wurde und demnächst im Druck erscheint.

Die Reaktion auf das Benzophenonbromid zu übertragen, gelang nicht. Hier konnte auch in der Kälte und bei Vermeidung eines Überschusses an Jodnatrium nur Tetraphenyläthylen isoliert werden. Das als Zwischenprodukt anzunehmende Tetraphenyläthylendibromid ist also, in Übereinstimmung mit älteren Erfahrungen, unter den Versuchsbedingungen nicht existenzfähig.

Zur Darstellung des Dichlortetraphenyläthans bietet sich ein weiterer Weg in der direkten Addition von Chlor an Tetraphenyläthylen. Leitet man Chlor in eine Lösung des Kohlenwasserstoffes in Tetrachlorkohlenstoff ein, so fällt das Dichlorid mit 2 Mol. Krystall-Tetrachlorkohlenstoff unlöslich aus:



Die Ausbeute beträgt 95% der berechneten. Der Tetrachlorkohlenstoff läßt sich nur durch Umkrystallisieren entfernen. Der Körper ist in Schmelzpunkt und allen Eigenschaften identisch mit dem aus Benzophenonchlorid gewonnenen.

Die Reaktion ist so charakteristisch, daß man sie zum Nachweis und zur Identifizierung von Tetraphenyläthylen benutzen kann.

Brom wird bekanntlich<sup>1)</sup> von Tetraphenyläthylen nicht aufgenommen. Auch Versuche, die bei  $-80^\circ$  ausgeführt wurden, verliefen resultatlos.

Der Satz, daß Tetraphenyläthylen unfähig sei, Halogene zu addieren<sup>2)</sup>, ist also in dieser Allgemeinheit nicht richtig, sondern auf Brom und Jod zu beschränken. Auch in einigen anderen Fällen, in denen die Additionsfähigkeit von Doppelbindungen gegen Brom verschwindet, scheint sie gegenüber Chlor erhalten zu bleiben<sup>3)</sup>.

Die Chloratome im *symm.* Dichlortetraphenyläthan sind äußerst locker gebunden.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt es, wie auch Schmidlin und von Escher fanden, unter Abspaltung von Salzsäure, und es entsteht Tetraphenyläthylen. Dazu ist zu bemerken, daß das dabei erhaltene Tetraphenyläthylen stets Chlor enthält und auf keine Weise ganz davon befreit werden kann. Durch Oxydation zu einem chlorhaltigen Benzophenon konnte ich beweisen, daß Chlor in den Kern eingetreten ist. Der Vorgang ist so aufzufassen, daß sich das Dichlorid in erster Phase in Chlor und Tetraphenyläthylen spaltet;

<sup>1)</sup> Biltz, Ann. d. Chem. **296**, 231.

<sup>2)</sup> Schmidlin und von Escher, l. c. S. 1153.

<sup>3)</sup> So addiert das Ketchlorid des *p,p*-Dichlorbenzalacetophenons Chlor, aber kein Brom. (Freundl. Privatmitteilung von Hrn. Dr. Straus; vergl. Straus und Ackermann, diese Berichte **42**, 1804 [1909].

das Chlor tritt jedoch nicht als solches in Erscheinung, sondern dient dazu, einen Teil des gleichzeitig entstandenen Tetraphenyläthylens im Kern zu chlorieren.

Genau dieselbe Reaktion tritt ein, wenn man das Dichlorid mit genügend hoch siedenden indifferenten Lösungsmitteln kocht, z. B. mit Xylol. Sie verläuft in diesem Falle glatter als beim Erhitzen der reinen Substanz, doch ist auch hier das entstehende Tetraphenyläthylen stets chlorhaltig.

Von allen hydroxylhaltigen Agenzien wird das Dichlorid in der Wärme angegriffen, indem Salzsäure entweicht. Je nach der Natur der mitreagierenden Substanz ist das Produkt  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Benzpinakolin oder das Monochlorid von Schmidlin und von Escher<sup>1)</sup>, meist mehrere dieser Körper neben einander. Als einziges Produkt in quantitativer Ausbeute entsteht das  $\beta$ -Benzpinakolin beim Kochen des Dichlorids mit Methylalkohol. Man kann diese Reaktion als bequeme Darstellungsmethode des  $\beta$ -Benzpinakolins empfehlen.

2 g Dichlorid werden mit 100 ccm Methylalkohol 3 Stunden gekocht. Teils schon während des Kochens, teils beim Erkalten scheiden sich 1.15 g weißer Nadeln ab. Aus dem Filtrat krystallisieren weitere 0.4 g. Aus Acetou umkrystallisiert Schmp. 182°.

0.1868 g Sbst.: 0.6125 g CO<sub>2</sub>, 0.0928 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 89.66, H 5.74.

Gef. » 89.40, » 5.51.

Die Identität mit  $\beta$ -Benzpinakolin wurde nach Zagumenny<sup>2)</sup> durch Spaltung in Triphenylmethan und Benzoesäure mit methylalkoholischem Kali bewiesen.

Auch ich habe auf verschiedenen Wegen vergeblich versucht, vom Dichlortetraphenyläthan aus zum Hexaphenyläthan zu gelangen, und habe dabei dieselben Erfahrungen wie Schmidlin und von Escher gemacht.

<sup>1)</sup> l. c. S. 1155.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 1402 [1881].