

die auftretende Ammoniak-Entwicklung nachließ und die Flüssigkeit sich rötlichgelb gefärbt hatte. Nach dem Abkühlen versetzte man mit einer reichlichen Menge kalter, verdünnter Schwefelsäure, wodurch sich ein in roten Nadeln krystallisierender Körper ausschied, der durch *p*-Toluidin noch verunreinigt war. Um ihn dem Einfluß der allmählich frei werdenden schwefligen Säure zu entziehen, filtrierte man möglichst rasch ab und spülte mit Wasser aus. Der getrocknete Niederschlag wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und durch Eingießen dieser Lösung in kaltes Wasser wieder gefällt, auf einem Filter gesammelt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung krystallisiert in roten, spitzen Nadeln vom Schmp. 138—139°. Sie erwies sich auch bezüglich ihrer Löslichkeit, des Absorptionsspektrums und ihres sonstigen Verhaltens vollständig identisch mit einem aus Dinitrophenyl-pyridinchlorid bereiteten *p*-Ditoluidid von Zincke.

Spektroskopische Untersuchung:

Zinckesches schwefelsaures Ditoluidid, gewonnen aus Dinitrophenyl-pyridinchlorid und aus Pyridin-schwefligsäureester $\lambda = 492.74$. (Die Messung wurde in alkoholischer Lösung vorgenommen.)

465. James F. Norris, Ruth Thomas und B. Marion Brown: Über die Einwirkung von Metallen auf Ketonchloride der aromatischen Reihe und über die Eigenschaften von Verbindungen des Typus $R_2COCl-CClR_2$ ¹⁾.

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Die vor kurzem erfolgte Veröffentlichung einer Mitteilung von Schmidlin und Escher²⁾ über *symm.* Dichlor-tetraphenyl-äthan läßt es uns ratsam erscheinen, schon jetzt über Studien zu berichten, an deren Vollendung in den letzten Jahren im hiesigen Laboratorium gearbeitet worden ist. Im Laufe dieser Untersuchungen, deren Thema die Einwirkung der Metalle auf Ketonchloride bildete, wurde auch eine Reihe von neuen Substitutionsprodukten des

¹⁾ Die Verfasser erkennen dankbar an, daß sie bei ihrer Untersuchung durch Mittel aus der Warren-Stiftung der American Academy of Arts and Sciences unterstützt worden sind. — Ein Auszug aus vorliegender Abhandlung wurde im Dezember 1909 in Boston während einer Sitzung der American Chemical Society verlesen.

²⁾ Diese Berichte 43, 1153 [1910].

Athans aufgefunden; die Veröffentlichung der Resultate verzögerte sich jedoch, da gleichzeitig die Ergebnisse einer Untersuchung über diese Substitutionsprodukte, die sich ungewöhnlich interessant erwiesen, publiziert werden sollten.

Das ursprüngliche Ziel der Untersuchung war, den Einfluß aufzuklären, den die Natur der Radikale in den Verbindungen vom Typus R_2CCl_2 auf die Reaktionsfähigkeit ihrer Halogenatome gegenüber Metallen, Wasser und Metalloxyden ausübt. Qualitative Resultate sind mit Hilfe einer ganzen Zahl von Ketonchloriden erhalten worden, quantitativ wurde die Reaktion jedoch nur an der Hand einiger typischer Verbindungen verfolgt. Hierbei stellte sich als allgemeines Ergebnis heraus, daß, wenn die substituierenden Radikale positiv oder auch stark negativ sind, die Halogenatome in den Ketonchloriden mit Metallen und gewissen Metalloxyden nur schwer zur Umsetzung zu bringen sind. Geht man jedoch vom positiven Endpunkt der Reihe allmählich zum negativen über, so nimmt die Reaktionsfähigkeit der Halogenatome zunächst zu, bis man zu Ketonchloriden kommt, die bei der Behandlung mit Metallen oder Metalloxyden, z. B. Zinkoxyd, leicht Halogen abgeben. Steigert sich dann jenseits von diesem Punkt der negative Charakter der Substituenten noch weiter, so wird die Stabilität der Verbindungen wieder größer. Ein Beispiel hierfür bietet das Verhalten des Quecksilbers gegen Benzophenon-, 4,4'- und 2,4'-Dichlor-, sowie 2,5,2',5'-Tetrachlor-benzophenonchlorid. Die negative Natur der aromatischen Radikale nimmt Schritt für Schritt zu, wenn man die Halogenatome in die angegebenen Stellungen einführt. Unter bestimmten Bedingungen spaltet das Quecksilber nur ein Halogenatom aus je einem Molekül des Benzophenonchlorids heraus, so daß sich Tetraphenyläthylendichlorid bildet. Unter den gleichen Bedingungen liefert das 4,4'-Dichlor-benzophenonchlorid ein Gemisch von Tetrachlor-tetraphenyläthylendichlorid und Tetrachlor-tetraphenyläthylen; aus dem 2,4'-Dichlor-benzophenonchlorid entsteht ausschließlich Tetrachlor-tetraphenyläthylen, und das 2,5,2',5'-Tetrachlor-benzophenonchlorid setzt sich mit dem Metall überhaupt nicht mehr um. Die letztgenannte Substanz reagiert auch nicht mit Zink, während Benzophenonchlorid auf dieses Metall schon bei Zimmertemperatur heftig einwirkt. Über die quantitative Untersuchung dieser Reaktion wird in einer späteren Mitteilung berichtet werden. Die von uns isolierten neuen Substanzen finden sich weiter unten beschrieben.

Durch Einwirkung von Quecksilber auf gewisse aromatische Ketonchloride konnten wir, wie schon angedeutet, tetraarylierte Äthylendichloride vom Typus $R_2C(Cl).C(Cl)R_2$ darstellen. Diese Verbindungen sind auch aus dem Grunde von einigem Interesse, weil es Behr¹⁾ und anderen Forschern unmöglich gewesen ist, Brom an Tetraphenyl-äthylen anzulagern, welches letzteres sich demnach dem Halogen gegenüber wie ein gesättigter Kohlenwasserstoff verhält. Nachdem die Chlor-Additionsprodukte des Tetraphenyl-äthylens sich jedoch einmal als existenzfähig erwiesen hatten, wurden auch Versuche zur direkten Gewinnung dieser Stoffe aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen unternommen. Da wir gelegentlich einer anderen Untersuchung die Beobachtung gemacht hatten, daß Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 , bei Gegenwart geringer Mengen Essigsäure ein brauchbares Reagens für die Anlagerung von Chlor an Doppelbindungen darstellt, so beschäftigten wir uns auch mit dem Verhalten des genannten Säurechlorids gegen Tetraphenyl-äthylen; hierbei gelang es uns dann unter bestimmten Bedingungen (vergl. den experimentellen Teil), das erwartete Dichlorid in reinem Zustande zu gewinnen. Die gleiche Verbindung ließ sich später auch direkt durch Anlagern von Chlor an den ungesättigten Kohlenwasserstoff erhalten. Charakteristisch für sie ist ihre Fähigkeit, sich mit Kohlenstofftetrachlorid und Chloroform zu gut krystallisierenden Additionsprodukten zu vereinigen. Von diesen gibt die Chloroform-Verbindung das aufgenommene Lösungsmittel schon beim Liegen an der Luft wieder ab; von dieser Eigentümlichkeit läßt sich bei der Darstellung von reinem Tetraphenyl-äthylendichlorid vorteilhafter Gebrauch machen.

Die auffallende Tatsache, daß das an und für sich unbeständige Tetraphenyl-äthylendichlorid mit Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid, ferner auch mit Sulfurylchlorid mehr oder weniger stabile Additionsprodukte liefert, soll noch eingehender verfolgt werden.

Schmidlin und Escher haben das Verhalten des Tetraphenyl-äthylendichlorids beim Erhitzen näher untersucht, da sie beobachteten, daß die Substanz unter Gasentwicklung schmilzt. Wir haben uns mit dieser Reaktion ebenfalls beschäftigt, sind aber hierbei zu etwas anderen Resultaten gelangt als sie. Wie wir fanden, variieren die Produkte je nach der zu ihrer Gewinnung benutzten Zersetzungstemperatur. Wird das Tetraphenyl-äthylendichlorid langsam auf etwa 180° erwärmt und bei dieser Temperatur bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhalten, so bildet sich als Hauptprodukt 4-Chlor-tetraphenyläthylen, das durch die Analyse und durch seine Oxy-

¹⁾ Diese Berichte 3, 752 [1870].

dierbarkeit zu 4-Chlor-benzophenon identifiziert werden konnte. Außerdem wurde das 4-Chlor-tetraphenyläthylen dann noch synthetisch auf einem Wege gewonnen, der hinsichtlich der angenommenen Konstitutionsformel keinen Zweifel läßt, nämlich durch Erhitzen von 4-Chlor-benzophenonchlorid mit Diphenyl-methan. Wird die Temperatur beim Erhitzen des Tetraphenyl-äthylendichlorids höher gesteigert, so bildet sich ein schwer trennbares Gemisch von Tetraphenyl-äthylen mit 4-Chlor-tetraphenyläthylen. Als das Additionsprodukt des Tetraphenyl-äthylendichlorids mit Kohlenstofftetrachlorid erhitzt wurde, ließen sich lediglich Tetraphenyl-äthylen und CCl_4 nachweisen.

Gleich nachdem wir das Tetraphenyl-äthylendichlorid zum ersten Mal erhalten hatten, unternahmen wir den Versuch, die beiden Halogenatome durch Phenylgruppen zu ersetzen und auf diesem Wege zum Hexaphenyl-äthan zu kommen, dessen eingehendere Untersuchung für die definitive Aufklärung der Struktur des »Triphenyl-methyls« von größter Bedeutung sein mußte. Auch Schmidlin und Escher haben über Bemühungen, diese Reaktion zu realisieren, berichtet; unsere Resultate stimmen zum Teil mit den übrigen überein, nur erhielten wir bei der Umsetzung des Tetraphenyl-äthylendichlorids mit Phenylmagnesiumbromid einen interessanten Kohlenwasserstoff, der von den beiden genannten Autoren nicht erwähnt wird. Schmidlin und Escher geben an, daß die Arylmagnesiumverbindung aus dem Tetraphenyl-äthylendichlorid Halogen herausnimmt, erwähnen aber als einziges Produkt der Reaktion nur das Tetraphenyl-äthylen. Unsere Versuche führten zu der Erkenntnis, daß gleichzeitig auch 4-Phenyl-tetraphenyläthylen entsteht, dessen Abtrennung von dem anderen Kohlenwasserstoff allerdings nicht leicht gelingt. Da Schmidlin und Escher nun ihre Versuche mit sehr kleinen Mengen Dichlorid durchgeführt haben, wird es ohne weiteres verständlich, daß das weit leichter lösliche zweite Produkt ihrer Aufmerksamkeit entgangen ist. Die angenommene Strukturformel unseres neuen Kohlenwasserstoffes haben wir durch die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung, ferner auch durch die Oxydation sichergestellt, die 4-Phenyl-benzophenon ergab. Schließlich gelang dann auch die Synthese des 4-Phenyl-tetraphenyläthylens durch Erhitzen von 4-Phenyl-benzophenonchlorid mit Diphenyl-methan. Die Entstehung unseres Kohlenwasserstoffes bei der oben erwähnten Grignardschen Reaktion stellt einen anomalen Fall dar und erscheint deshalb besonders interessant, weil hier das Phenylmagnesiumbromid die Einführung der Phenylgruppe in einen Ring bewirkt, der kein Halogenatom enthält. Einen ähnlichen Verlauf scheint die Umsetzung übrigens auch bei der An-

wendung von Methylmagnesiumjodid zu nehmen. Wir wollen uns mit diesen unerwarteten Umsetzungen noch weiter beschäftigen und auch die Einwirkung von Alkyl- und Arylmagnesiumhaloiden auf Verbindungen mit leicht ersetzbaren Chloratomen noch genauer verfolgen, da auf Reaktionen solcher Art durch die von uns beim Tetraphenyl-äthylendichlorid gewonnenen Resultate jetzt ein neues Licht geworfen worden ist.

Wir haben uns dann der Einwirkung von Metallen auf das Benzophenonbromid zugewandt, weil wir hofften, auf diesem Wege das Tetraphenyl-äthylendibromid zu gewinnen. In diesem Fall war jedoch Tetraphenyl-äthylen das einzige isolierbare Reaktionsprodukt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der schon erwähnten Angabe Behrs, daß eine Anlagerung von Brom an das Tetraphenyl-äthylen nicht gelingt. Es ergibt sich hieraus die bemerkenswerte Tatsache, daß sich zwar Chlor, nicht aber Brom an die Doppelbindung des Tetraphenyl-äthylens anlagern läßt.

Ferner haben wir den Versuch unternommen, die Halogenatome im Tetraphenyl-äthylendichlorid in der Weise durch Phenyle zu ersetzen, daß wir die Verbindung mit Brombenzol und Natrium erhitzen. Das Metall nahm auch die Halogenatome des Dichlorids heraus, aber es entstand wiederum nur Tetraphenyl-äthylen.

Hinsichtlich der Einwirkung des Aluminiumchlorids auf ein Gemisch von Tetraphenyl-äthylendichlorid und Benzol stimmen unsere Resultate mit den Angaben von Schmidlin und Escher überein: auch wir fanden, daß das Benzol an der Umsetzung nicht teilnimmt, und daß die Wasserstoffatome, die mit dem Halogen als Chlorwasserstoff austreten, den Phenylgruppen des Tetraphenyl-äthylendichlorids entnommen werden. Behufs Entscheidung der Frage, ob diese Wasserstoffatome in *para*- oder in *ortho*-Stellung zu den Äthan-Kohlenstoffatomen herausgenommen werden, ließen wir das Aluminiumchlorid auf 4.4'.4".4"-Tetrachlor-tetraphenyläthylendichlorid reagieren. Die Umsetzung verlief analog wie beim Tetraphenyl-äthylendichlorid; dies weist darauf hin, daß die *para*-Wasserstoffatome an der Reaktion unbeteiligt sind. Wir erhielten als Reaktionsprodukte 9.10-Diphenyl-phenanthren und ein Tetrachlor-Substitutionsprodukt desselben.

Da eine sehr wichtige experimentelle Aufgabe, nämlich die Darstellung des Triphenylmethyls aus einem Äthan-Derivat bisher noch nicht gelöst worden ist, so beschäftigten wir uns auch mit den Bildungsweisen und gewissen Umsetzungen des Triphenylmethyls und Pentaphenyl-äthans, wobei es uns

unter anderem darauf ankam, festzustellen, wie weit sich diese beiden Kohlenwasserstoffe in ihren Umsetzungen analog verhalten. Bekanntlich läßt sich das Triphenylmethyl durch Einwirkung von Zink auf Triphenyl-methylchlorid gewinnen; es erschien uns deshalb von Interesse, zu ermitteln, ob das Pentaphenyl-äthan in entsprechender Weise durch Einwirkung des gleichen Metalles auf ein Gemisch von Triphenyl-methylchlorid und Diphenyl-brom-methan erhältlich ist. Als wir nun die beiden Verbindungen in einer Essigester-Lösung mit Zink schüttelten, trat auch sogleich die erwartete Reaktion ein, die Ausbeute an Pentaphenyl-äthan war aber gering. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich nur in der Unbeständigkeit des Pentaphenyl-äthans zu suchen, das, wie bereits bekannt, gegen Sauerstoff bei auch nur wenig erhöhter Temperatur empfindlich ist und hierin dem »Triphenylmethyl« bzw. dem hypothetischen Hexaphenyl-äthan gleicht: in beiden Fällen wird die Kohlenstoff-Bindung zwischen den Äthan-Kohlenstoffatomen auseinander gerissen, und man erhält Triphenylmethyl-peroxyd.

Um die hier zutage tretende Analogie noch weiter verfolgen zu können, haben wir das Verhalten beider Kohlenwasserstoffe gegen Sulfurylchlorid untersucht, von welchem wir schon weiter oben erwähnten, daß es ein sehr geeignetes Hilfsmittel zur Anlagerung von Chlor an Doppelbindungen darstellt. Als wir das Triphenylmethyl, das sich gegen Sauerstoff ja wie eine ungesättigte Verbindung verhält, in warmem Sulfurylchlorid aufnahmen und die Lösung dann eindunsten ließen, erhielten wir Triphenyl-methylchlorid. Dieselbe Substanz gewannen wir bei gleicher Behandlung auch aus dem Pentaphenyl-äthan; gleichzeitig bildete sich ein Öl, das Diphenyl-chlor-methan zu sein scheint. Wir brachten dann auch das Tetraphenyl-äthan mit Sulfurylchlorid zusammen, um zu prüfen, ob in diesem Fall die Bindung zwischen den Äthan-Kohlenstoffatomen ebenfalls gesprengt werden würde. Unter analogen Reaktionsbedingungen trat hier jedoch überhaupt keine Umsetzung ein — eine Erfahrung, die mit der Tatsache im Einklang steht, daß Tetraphenyl-äthan auch gegen Sauerstoff beständig ist.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen sei noch darauf hingewiesen, daß Sulfurylchlorid auch sehr dazu geeignet ist, in manchen Verbindungen die Hydroxylgruppe gegen Chlor auszutauschen. So geht Triphenyl-carbinol leicht in Triphenyl-methylchlorid über, wenn man es in warmem Schwefelsäurechlorid löst. Ähnlich wird Trinitro-triphenylcarbinol, dessen Hydroxyl sonst nur schwer gegen Chlor auszuwechseln ist, durch Erwärmen mit Sulfurylchlorid glatt in Trinitro-triphenylmethylchlorid verwandelt. Weitere Versuche in der eben angedeuteten Richtung behalten wir uns noch vor.

Im Verlauf unserer Arbeit haben wir die Darstellungsmethode für Benzophenon soweit vereinfacht, daß jetzt 300 g dieses Ketons in einer Operation innerhalb weniger Stunden gewonnen werden können. Ferner fanden wir ein neues Verfahren zur Bereitung von Tetraphenyl-äthylen auf, das auch die bequeme Herstellung größerer Mengen dieses Kohlenwasserstoffes gestattet und in der Kondensation von Benzophenonchlorid mit Diphenyl-methan besteht. Wie am Schluß näher dargelegt ist, gelingt auf analogem Wege auch die Gewinnung von Derivaten des Tetraphenyl-äthylens ohne irgendwelche Schwierigkeiten.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Metallen auf Ketonchloride.

Benzophenonchlorid.

In allen solchen Solvenzien, welche das Zinkchlorid leicht lösen, wirkt Zink auf das Benzophenonchlorid rasch ein; für unsere Zwecke erwies sich jedoch der Essigester als das geeignetste Lösungsmittel. Welches Produkt hierbei entsteht, hängt davon ab, ob der Ester Wasser enthält oder nicht. In wasserfreiem Äthylacetat gewinnt man Tetraphenyl-äthylen. Bei einem Versuch, bei welchem ein Gemisch von 5.3 g Zink, 4.5 g Benzophenonchlorid und 15 ccm trockenem Essigester über Nacht stehen gelassen wurde, erhielten wir 2 g dieses Kohlenwasserstoffes. Als aber ein ähnliches Gemisch, zu dem wir jedoch 0.3 ccm Wasser hinzugefügt hatten, dieselbe Zahl von Stunden stehen blieb, waren 3 g bei 178–179° schmelzendes α -Benzpinakolin entstanden. Die Bildung des letzteren ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine Einwirkung des Wassers auf das Tetraphenyl-äthylendichlorid zurückzuführen, welches zweifellos das erste Produkt der Reaktion zwischen dem Ketonchlorid und dem Metall darstellt. Als das Zink durch Silber ersetzt wurde, stellte wiederum der Kohlenwasserstoff das Hauptprodukt der Umsetzung dar.

Zu anderen Ergebnissen kamen wir bei der Einwirkung von Quecksilber auf Benzophenonchlorid. Das Hauptprodukt war, auch wenn das Ketonchlorid mit dem Metall mehrere Tage erhitzt wurde, Tetraphenyl-äthylendichlorid.

Versuch 1. 58 g $(C_6H_5)_2CCl_2$, 200 g Hg und 50 ccm CS_2 wurden auf dem Wasserbad 96 Std. im Sieden erhalten. Aus der Lösung ließen sich dann 22 g $(C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2$ isolieren; beim 3-tägigen Erhitzen des Rückstandes bildeten sich noch 9 g der gleichen Verbindung.

Versuch 2. 71 g $(C_6H_5)_2CCl_2$, 200 g Hg und 100 ccm CS_2 blieben unter gelegentlichem Umschütteln 2 Wochen stehen; Ausboute: 21 g Tetra-

phenyl-äthylendichlorid, zu welchem nach 2-tägigem Erhitzen des Rückstandes noch 10 g desselben Chlorids hinzukamen.

Versuch 3. 5 g $(C_6H_5)_2CBr_2$, 11 g Hg und 10 ccm CS_2 wurden 2 Stdn. bei Zimmertemperatur geschüttelt und blieben dann über Nacht stehen. Das erhaltene Produkt erwies sich als Tetraphenyl-äthylen. Bei einem anderen Versuch, bei welchem ein ähnliches Gemisch nur 1 Std. in Berührung mit dem Metall blieb, ergab sich ein Gemenge von Tetraphenyl-äthylen mit unverändertem Benzophenonbromid. Zink wirkt heftig auf das Bromid ein und nimmt alles Halogen heraus.

Das Verhalten des Benzophenonchlorids und -bromids gegen Magnesium wurde ebenfalls untersucht. In einer Lösung in trockenem, etwas Jod enthaltendem Äther, die zwei Tage hindurch gekocht worden war, trat jedoch keine Umsetzung ein.

Bemerkenswert erscheint, daß solch reaktionsfähiges Metall wie das Magnesium mit dem Benzophenonchlorid nicht reagiert, während Quecksilber so leicht einwirkt. Versuche mit anderen Ketonchloriden, z. B. 4-Nitro-benzophenonchlorid, gaben jedoch ebenfalls negative Resultate. Benzophenonbromid setzt sich in Äther zwar mit Magnesium um, doch haben wir die entstehenden Produkte nicht untersucht.

Halogenderivate des Benzophenonchlorids.

Versuch 1. Eine Lösung von 15 g 4.4'-Dichlor-benzophenon in 20 ccm trockenem Essigester wurde mit 5 g granuliertem Zink 2 Tage geschüttelt. Das Produkt wurde abfiltriert und mit heißem Äthylacetat extrahiert. Die Lösung wurde behufs Entfernung des Zinkchlorids mit Wasser ausgeschüttelt und dann zur Krystallisation eingedampft. Das so erhaltene Produkt schmolz bei 201—209° und nach wiederholtem Umlösen aus Aceton bei 216—217°; es erwies sich als 4.4'.4'.4''-Tetrachlor-tetraphenyläthylen.

$C_{26}H_{16}Cl_4$. Ber. Cl 30.20. Gef. Cl 29.94, 30.71.

Versuch 2. Eine Lösung von 10 g 4.4'-Dichlor-benzophenonchlorid in 20 ccm trockenem Äthylacetat blieb mit 50 g Quecksilber 2 Tage lang in Berührung, während welcher Zeit es 8 Stdn. auf der Maschine geschüttelt wurde. Das Produkt wog 6.5 g und verflüssigte sich bei 189—194°; nach mehrfachem Umkrystallisieren aus 1 Tl. CS_2 + 3 Tln. Essigester lag der Schmelzpunkt bei 190—191°. Die Analyse:

$C_{26}H_{16}Cl_6$. Ber. Cl 39.37. Gef. Cl. 39.74,

zeigte, daß es sich um das 4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-tetraphenyl-äthylendichlorid handelte.

Die Umsetzung der Metalle mit dem 2-Chlor- und 2.4'-Dichlor-benzophenonchlorid scheint nicht so einfach wie bei solchen Benzo-

phenonchlorid-Derivaten zu verlaufen, deren Substituenten ausschließlich in *para*-Stellung stehen. Aus beiden eben genannten Verbindungen nahm das Zink innerhalb weniger Tage soviel Chlor heraus, als dem mit den Methan-Kohlenstoffatomen verbundenen Halogen entsprach; die Produkte bestanden jedoch aus glasartigen Massen ohne bestimmten Schmelzpunkt, die sich nicht zum Krystallisieren bringen ließen. Beim 2-Chlor-benzophenonchlorid resultierte eine ähnliche Substanz auch, als das Zink durch Silber ersetzt wurde. Die Molekulargewichtsbestimmung führte zu der Zahl 670 — ein Beweis dafür, daß sich ein kompliziert zusammengesetztes Derivat gebildet hatte.

Die Umsetzung mit Quecksilber vollzog sich beim 2,4'-Dichlor-benzophenonchlorid nicht analog wie zwischen dem gleichen Metall und dem 4,4'-Derivat. Innerhalb von 9 Tagen nahm das Metall 82 % des mit dem Methan-Kohlenstoffatom verbundenen Chlors heraus, und das Produkt schien mit dem bei Anwendung von Zink gewonnenen identisch zu sein. — 2,5,2',5'-Tetrachlor-benzophenonchlorid trat, als es in Lösung mehrere Tage hindurch mit Metallen erhitzt wurde, überhaupt nicht in Reaktion. — Auch die Umsetzung zwischen 4-Nitro-benzophenonchlorid mit Zink verlief anomal. Als Hauptprodukt trat ein zinkhaltiger Stoff auf, der von Wasser zersetzt wurde. Magnesium veränderte die Nitroverbindung überhaupt nicht; mit Silber schien der Reaktionsverlauf dagegen normal zu sein und sich ein Tetraphenyläthylen-Derivat zu bilden.

Die Versuche über die Einwirkung von Metallen auf Ketonchloride werden noch fortgesetzt.

Fluorenonchlorid.

Das Ausgangsmaterial wurde durch 30 Minuten langes Erhitzen von 5 g Fluorenon mit 6 g Phosphorpentachlorid auf 150° hergestellt. Das beim Abkühlen der Schmelze auskrystallisierende Produkt wurde auf porösem Ton abgepreßt und dann aus Petroläther oder Ligroin umgelöst. Die Ausbeute stellte sich auf 70 % der Theorie. Fluorenonchlorid krystallisiert in langen, strohgelben Nadeln vom Schmp. 101.5—102.5°.

$C_{12}H_8Cl_2$. Ber. Cl 30.17. Gef. Cl 30.12, 29.90.

Durch mehrstündiges Erwärmen mit Alkohol wurde das Chlorid in Fluorenon zurückverwandelt.

Versuch 1. 2.6 g Fluorenonchlorid wurden in 15 ccm trockenem Essigester gelöst und mit 5.4 g Zink erhitzt. Nach Verlauf von 3 Wochen waren 96 % des Chlors herausgespalten. Das Produkt stellte nach dem Auswaschen mit Wasser ein dunkelgefärbtes Pulver dar, das bei 260° noch nicht schmolz. Es enthielt kein Chlor und hinterließ beim Verglähnen einen Rückstand von Zinkoxyd.

Versuch 2. Eine Lösung von 5.26 g Fluorenonchlorid in 25 ccm Essigester blieb mit 11.98 g Silber 4 Tage stehen. In dieser Zeit hatten sich 91 % seines Halogens mit dem Metall vereinigt, und es war ein äquivalenter Betrag an Bis-diphenyl-äthylen entstanden.

Versuch 3. Nachdem eine Lösung von 3.57 g Fluorenonchlorid in ca. 15 ccm trockenem Essigester mehrere Tage mit 51 g Quecksilber in Berührung geblieben war, hatten sich 50 % des Halogens abgespalten. Das Produkt erwies sich als Bis-diphenyl-äthylendichlorid, $(C_6H_5)_2CCl-CCl(C_6H_5)_2$, krystallisierte aus Äthylacetat in farblosen Nadeln und schmolz bei 228—236° unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zu einer roten Flüssigkeit zusammen. Die gleiche Substanz ließ sich aus dem Bis-diphenyl-äthylen durch Erwärmen mit Sulfurylchlorid gewinnen, das eine Spur Essigsäure oder Acetanhydrid enthält. Beim Erkalten schied sich dann das farblose Chlor-Additionsprodukt des, wie bekannt, roten ungesättigten Kohlenwasserstoffs aus. Gleich dem Tetraphenyl-äthylendichlorid verliert auch die wasserstoffärmere Verbindung beim Behandeln mit Aluminiumchlorid Salzsäure; das Produkt dieser Reaktion haben wir jedoch nicht untersucht.

Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen vom Typus $(Ar)_2CCl.CCl(Ar)_2$.

A) mit Hilfe von Sulfurylchlorid.

Im Voraufgehenden ist beschrieben, wie sich einige Vertreter dieser Klasse von Verbindungen durch Einwirkung von Quecksilber auf Ketonchloride gewinnen lassen. Wie in der Einleitung bereits hervorgehoben wurde, hat sich dann bei Gelegenheit einer anderen Reihe von Versuchen herausgestellt, daß das Sulfurylchlorid unter bestimmten Bedingungen ein sehr geeignetes Hilfsmittel darstellt, wenn es darauf ankommt, Chlor an Doppelbindungen anzulagern. Bei den ersten Versuchen dieser Art wurde eine Probe Sulfurylchlorid verwendet, das aus der Fabrik von Kahlbaum stammte und die gewünschte Addition mit Leichtigkeit bewirkte. Bei späteren Versuchen, zu welchen eine andere Probe des Chlorids von derselben Firma benutzt wurde, trat jedoch keine Addition ein. Wir stellten uns dann das Sulfurylchlorid im hiesigen Laboratorium durch Zusammenbringen von Schwefeldioxyd mit Chlor bei Gegenwart kleiner Mengen Essigsäureanhydrid selbst her, und fanden, daß dieses Präparat wiederum leicht mit dem Tetraphenyl-äthylen reagierte. Die weitere Verfolgung des Gegenstandes führte uns schließlich zu der Erkenntnis, daß durch Zufügen geringer Quantitäten Essigsäure oder Essigsäureanhydrid zu dem inaktiven Chlorid die Reaktionsfähigkeit desselben hergestellt und die Anlagerung des Chlors an Doppelbindungen mit Hilfe eines in dieser Weise absichtlich verunreinigten Chlorids bewirkt werden konnte.

Wird das Tetraphenyl-äthylen in siedendem Sulfurylchlorid gelöst, so beginnt eine Gasentwicklung, und beim Abkühlen scheidet sich eine schön krystallisierte Substanz aus, die sich als ein Additionsprodukt von Tetraphenyl-äthylendichlorid mit

Sulfurylchlorid zu erkennen gab. Die Verbindung ist als solche nur wenig beständig, denn sie gibt schon beim Stehen an der Luft, ferner beim Umkrystallisieren aus Lösungsmitteln Sulfurylchlorid ab. Wird sie z. B. in Aceton aufgenommen, so krystallisiert Tetraphenyläthylendichlorid aus. Mit Rücksicht auf die erwähnte Unbeständigkeit des Additionsproduktes war es auch schwierig, bei den Analysen oder der Bestimmung des Schmelzpunktes übereinstimmende Werte zu erzielen. Eine der von uns dargestellten Proben schmolz, nachdem sie mit sorgfältig getrocknetem Petroläther gewaschen worden war, bei 134—135° unter Zersetzung; bei Anwendung von anderen Solvenzien ergaben sich Produkte von niedrigerem Schmelzpunkt.

Für einen quantitativen Versuch wurden 3 g Tetraphenyläthylen verwendet: diese lieferten 4.6 g des Additionsproduktes, während die theoretische Ausbeute für eine Verbindung von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2$, $SOCl_2$ sich zu 4.8 g berechnet. Mehrere Schwefel- und Chlor-Bestimmungen sind ausgeführt worden, gaben aber, wegen der Schwierigkeit, die Substanz vollkommen rein zu erhalten, nicht sehr befriedigende Zahlen; immerhin ließen sie erkennen, daß die Verbindung die ihr oben zugeschriebene Zusammensetzung hatte. Eine Probe der Substanz blieb im Vakuumexsiccator über Ätzkali eine Woche stehen: der Gewichtsverlust war dann konstant geworden und entsprach ebenfalls der obigen Formel. Der Hauptbetrag der Gewichtsverminderung trat bereits innerhalb der ersten 12 Stunden ein.

Mit Hilfe des Sulfurylchlorids konnte die Ablagerung von Chlor auch bei folgenden Verbindungen bewirkt werden: 4-Chlor-tetraphenyläthylen, 4.4'.4".4"-Tetrachlor-tetraphenyläthylen, 4-Phenyl-tetraphenyläthylen und Bis-diphenylen-äthylen.

B) mit Hilfe von Chlor.

Leitet man Chlor in eine kalte Tetrachlorkohlenstoff-Lösung von Tetraphenyläthylen ein, so beginnt alsbald die Ausscheidung eines krystallisierten Produktes, daß sich als additionelle Verbindung von Tetraphenyläthylendichlorid und Tetrachlorkohlenstoff von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2$, $2CCl_4$ erwies. Eine Analyse ergab 51.3 % Cl gegen ber. 49.6 % Cl. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, da die Substanz von kaltem CCl_4 kaum gelöst wird. Aus 16.8 g Kohlenwasserstoff wurden 34.7 g Additionsprodukt erzielt, während die Theorie 35.7 g erwarten läßt. Die Verbindung kann aus heißem Tetrachlorkohlenstoff oder auch aus Schwefelkohlenstoff umgelöst werden. Sie verliert schon bei Zimmertemperatur langsam Tetrachlorkohlenstoff, doch brauchte eine im Vakuumexsiccator aufbewahrte Probe immerhin 2 Monate, bis sie ein konstantes Gewicht erreichte. Bei 90—100° wird der Tetrachlorkohlenstoff innerhalb von 4 Tagen, zum größeren Teil jedoch schon innerhalb der ersten 24 Stunden, abgegeben.

Der Schmelzpunkt des Additionsproduktes schwankt mit der Geschwindigkeit des Erhitzens. Wird langsam erwärmt, so tritt die Verflüssigung unter Entwicklung von Gas bei 170—171° ein; bringt man die Probe aber in ein schon auf 165° vorgewärmtes Bad und erwärmt dann langsam weiter, so findet man den Schmelzpunkt erst bei 178—179°.

Die gleiche Verbindung ergab sich beim Umkrystallisieren von fertigem Tetraphenyl-äthylendichlorid aus Tetrachlorkohlenstoff.

Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung des Tetraphenyl-äthylens in Chloroform bildete sich ein Additionsprodukt von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2, 2CHCl_3$, das in Chloroform löslich ist, sich aber beim Eindampfen der Lösung bis zur beginnenden Krystallisation ausscheidet. Sie fällt in großen, gut ausgebildeten, glänzenden, durchsichtigen Krystallen aus, die aber an der Luft rasch trübe und opak werden. Die Menge des addierten Chloroforms ließ sich durch Erhitzen der Verbindung auf 100° bestimmen. Die Gewichtskonstanz trat hierbei innerhalb einer Stunde ein, und der Gewichtsverlust betrug 38.05 %, während ein Körper von der oben angegebenen Zusammensetzung 37.00 % Chloroform verlieren sollte. Auch bei Zimmertemperatur gibt das Additionsprodukt schon ziemlich rasch Chloroform ab; so wurde bei einer Probe bereits innerhalb von 3.5 Stunden Gewichtskonstanz erzielt.

Tetraphenyl-äthylendichlorid wird am besten in der Weise dargestellt, daß man Tetraphenyl-äthylen in Chloroform-Lösung mit gasförmigen Chlor behandelt, dann die Lösung bis zu beginnender Krystallisation einengt und das sich abscheidende Additionsprodukt einige Stunden an der Luft stehen läßt. Bei diesem Verfahren lieferten 40 g Tetraphenyl-äthylen, ohne daß besondere Sorgfalt auf die Erzielung eines quantitativen Resultats verwendet wurde, 44 g Dichlorid, entsprechend einer Ausbeute von 88 % der Theorie. Das gleiche Additionsprodukt konnte auch durch Umlösen von fertigem Tetraphenyl-äthylendichlorid aus Chloroform gewonnen werden.

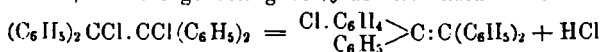
Chemische Eigenschaften der Verbindungen vom Typus $(C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2$.

Im Hinblick darauf, daß Tetraphenyl-äthylendichlorid ein Hexasubstitutionsprodukt des Äthans ist, welches mehrere Phenylgruppen enthält, und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Triphenylmethyl und Pentaphenyl-äthan eine große Reaktionsfähigkeit zu entfalten vermögen, haben wir uns mit den Eigenschaften des Tetraphenyl-äthylendichlorids und einiger seiner Derivate etwas eingehender beschäftigt.

Einwirkung der Wärme auf Tetraphenyl-äthylen-dichlorid. — Durch die Anhäufung von sechs negativen Gruppen an zwei Äthan-Kohlenstoffatomen ist das Molekül instabil geworden, und die beiden Halogenatome werden dementsprechend leicht abgegeben bzw. gegen weniger negative Atome ausgetauscht. So zerfällt die Verbindung langsam, wenn man sie auf 100° erwärmt; in 22 Stunden war der Gewichtsverlust auf 2.9 % angestiegen. Bei 160° tritt sogar ein sehr rascher Zerfall der Substanz ein. Die sich bildenden Produkte variieren je nach der Temperatur, die bei der Zersetzung innegehalten wird.

Versuch 1. 3 g $(C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2$ wurden im Reagenzrohr in einem Schwefelsäurebad erwärmt. Die Zersetzung begann bei 160°. Die Temperatur des Bades wurde dann auf 170—174° erhalten, bis sich kein Gas mehr entwickelte; schließlich wurde noch 20 Minuten hindurch 10° höher erhitzt. Die fraktionierte Krystallisation des Produkts ergab zunächst eine bei 163—165° schmelzende Substanz, die sich später als 4-Chlor-tetraphenyläthylen zu erkennen gab. Gleichzeitig war eine höher schmelzende Verbindung entstanden, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren in ihren Eigenschaften mit dem Tetraphenyl-äthylen übereinstimmte.

Versuch 2. Da Triphenylmethyl und Pentaphenyl-äthan, wie bekannt, gegen den Sauerstoff der Luft empfindlich sind, wurde versucht festzustellen, ob auch das Tetraphenyl-äthylen-dichlorid bei seiner Schmelztemperatur vom Luftsauerstoff angegriffen wird. Demgemäß wurde eine Probe der Substanz in einem trockenem Luftstrom geschmolzen und die Temperatur dann allmählich auf 175° gesteigert. Die entweichende Salzsäure wurde bestimmt; ihre Menge betrug 70% der sich nach der Gleichung:



berechnenden. Der Rückstand wurde mit Petroläther gewaschen und aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Er schmolz dann bei 166—172°, bzw. nach wiederholtem Umlösen bei 166—167°, und bestand aus kleinen Mengen Tetraphenyl-äthylen, während sich das Hauptprodukt als 4-Chlor-tetraphenyläthylen erwies.

Versuch 3. Der gleiche Versuch wurde wiederholt, aber die Luft durch Kohlensäure ersetzt. Hierbei entwickelten sich ungefähr 50% der theoretischen Salzsäure-Menge, und es entstand viel Tetraphenyl-äthylen.

Versuch 4. Eine Probe des Additionsproduktes aus Tetraphenyl-äthylen-dichlorid und Tetrachlorkohlenstoff wurde auf ungefähr 190° erhitzt, bis die Zersetzung beendet war. Der sich abspaltende Tetrachlorkohlenstoff wurde aufgesammelt und identifiziert; an Chlorwasserstoff entwickelten sich nur 5% der nach der Formel $(C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2, 2CCl_4$ zu erwartenden Menge. Das Produkt bestand im wesentlichen aus leicht zu reinigendem Tetraphenyl-äthylen.

Versuch 5. Ungefähr 2 g $(C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2$ wurden mit 10 cem Nitrobenzol überschichtet und dann erwärmt. Bei 110° setzte die Gasent-

wicklung ein; die Temperatur wurde solange auf dieser Höhe erhalten, als noch Gas abgegeben wurde. Hierbei ließen sich als Reaktionsprodukte lediglich Salzsäure und 4-Chlor-tetraphenyläthylen nachweisen.

Versuch 6. Im Hinblick auf die leichte Beweglichkeit des Halogens im Tetrphenyl-äthylendichlorid erschien es nicht unmöglich, ein Kondensationsprodukt mit Dimethylanilin zu erhalten. Die beiden Stoffe wurden deshalb mit einander erwärmt. Bei 75° trat Lösung ein, dann wurde das Bad einige Zeit auf 110—120° erhitzt. Das entstehende Produkt erwies sich als Gemisch der gleichen Substanzen, die sich auch in den voranstehend geschilderten Versuchen gebildet hatten. Als 10 g des Chlorids mit 30 ccm der Base gekocht wurden, bestand das Produkt fast ausschließlich aus Tetraphenyl-äthylon.

Versuch 7. Das Additionsprodukt aus Tetraphenyl-äthylendichlorid und Tetrachlorkohlenstoff lieferte beim Erhitzen bis zum Sieden als Hauptprodukt ebenfalls Tetraphenyl-äthylon. Gleichzeitig entstand jedoch, was nicht ohne Interesse ist, in kleiner Menge eine Substanz, die Benzophenonchlorid zu sein schien, da das betreffende Öl beim mehrtägigen Stehen an der Luft fest wurde und sich in Benzophenon verwandelte. Nach dem Ergebnis dieses Versuches muß man annehmen, daß bei der erreichten Temperatur die Bindung zwischen den beiden Äthan-Kohlenstoffatomen gesprengt wird. Eine ähnliche Zersetzung tritt bekanntlich ein, wenn man Pentaphenyl-äthan bis auf seinen Schmelzpunkt erwärmt.

Bei unseren Versuchen konnten wir keinen Anhalt für die Entstehung des von Schmidlin und Escher beim Erhitzen von Tetraphenyl-äthylendichlorid beobachteten Monochlorids $C_{26}H_{19}Cl$ gewinnen. Das bei 166—167° schmelzende Reaktionsprodukt erwies sich durch sein Verhalten bei der Oxydation und seine Synthese als das bisher unbekannte 4-Chlor-tetraphenyläthylon.

Ein Teil des von uns erhaltenen Stoffes wurde in Eisessig-Lösung mit Chromsäure oxydiert. Hierbei entstanden zwei Verbindungen: Eine derselben ließ sich durch die Identität ihres Schmelzpunkts mit einem auf Grund der vorhandenen Literaturangaben dargestellten Präparat mit dem 4-Chlor-benzophenon identifizieren; die andere schmolz bei 171—172° und war anscheinend 4-Chlor- α -benzopinakolin. Diese letztere Verbindung konnte auch wie folgt dargestellt werden: 4-Chlor-tetraphenyläthylon wurde im Chlorstrom erwärmt; hierbei bildete sich ein unter Gasentwicklung bei 148—149° schmelzendes Additionsprodukt, das beim Kochen mit Alkohol das addierte Halogen wieder abgab und sich in die bei 171—172° flüssig werdende Verbindung verwandelte, die wir auch bei der Oxydation des 4-Chlor-tetraphenyläthylons beobachtet hatten. Wie wir weiter unten zeigen werden, geht Tetraphenyl-äthylendichlorid beim Kochen mit Alkohol analog in α -Benzopinakolin über.

Um unsere Auffassung bezüglich des in Rede stehenden Oxydationsprodukts noch weiter zu stützen, haben wir das 4-Chlor-

tetraphenyläthylen auch synthetisch dargestellt. Wir erhitzen zu diesem Zweck ein Gemisch von 6 g 4-Chlor-benzophenonchlorid mit 3.5 g Diphenyl-methan so lange zum Sieden, bis (nach 3—4 Stunden) die Entwicklung von Salzsäure aufhörte. Das Produkt wurde dann mehrmals aus siedendem Alkohol und schließlich noch aus Essigsäure umkrystallisiert. Es schmolz schon bei 164—166°, war aber mit der durch Erhitzen von Tetraphenyl-äthylendichlorid gewonnenen Substanz vom Schmp. 166—167° im übrigen identisch. Die Verbindung ist in Benzol löslich, in heißem Alkohol und Eisessig leicht löslich.

Die Einwirkung der Wärme wurde dann noch bei einigen weiteren Verbindungen vom Typus $R_2CCl.CClR_2$ studiert. Die Chlor-Additionsprodukte des Bis-diphenylen-äthylens, 4-Phenyl-tetraphenyläthylens und 4-Chlor-tetraphenyläthylens zersetzten sich bei ihrem Schmelzpunkt unter Abgabe von Chlorwasserstoff; das 4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-tetraphenyläthylendichlorid konnte dagegen auch über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt werden, ohne daß es Zersetzung erlitt. Augenscheinlich tritt also nur dann Zersetzung ein, wenn hierbei ein Chloratom in die *para*-Stellung zu den Äthan-Kohlenstoffatomen wandern kann.

Wird das Tetraphenyl-äthylendichlorid mit Alkohol erwärmt, so werden die Halogenatome gegen Sauerstoff ausgetauscht, und es bildet sich α -Benzpinakolin. Das beim Erhitzen von 4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-tetraphenyläthylendichlorid mit Alkohol erhaltene Produkt schmolz bei 230—231° und wurde beim Kochen mit Acetylchlorid nicht angegriffen, während das aus Tetraphenyl-äthylendichlorid gewonnene α -Benzpinakolin von dem gleichen Reagens in β -Benzpinakolin verwandelt wird. Allem Anschein nach verhindert demnach das Vorhandensein von Chloratomen den Übergang von der α - in die β -Form.

Die Einwirkung von Brom auf Tetraphenyl-äthylendichlorid haben wir ebenfalls untersucht. Mit flüssigem Brom reagiert das Chlorid bei Zimmertemperatur recht energisch unter Bildung von Tetrabrom-tetraphenyläthylen. Die Unbeständigkeit des Chlorides wird durch diesen Versuch sehr gut illustriert, da während der Substitution gleichzeitig eine Abspaltung des Chlors eintritt. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen wir unter Benutzung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Verbindungen vom Typus $R_2CCl.CClR_2$.

Wir hofften, durch die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Tetraphenyl-äthylendichlorid und Benzol vielleicht zum

Hexaphenyl-äthan zu kommen, machten hierbei jedoch die gleichen ungünstigen Erfahrungen, wie Schmidlin und Escher und erhielten ebenfalls 9.10-Diphenyl-phenanthren. Wir identifizierten diesen Kohlenwasserstoff durch die Derivate, die bei seiner Oxydation auftreten: Als Produkt einer energischen Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung beobachteten wir eine bei 166—166.5° schmelzende, aus Eisessig in zu Drusen verwachsenen, dicken Nadeln krystallisierende Verbindung, deren Molekulargewichtsbestimmung die Zahlen 334 und 335 ergab. Hieraus geht hervor, daß der Kohlenwasserstoff sehr beständig ist und nicht leicht eine Zertrümmerung seines Moleküls erleidet. Möglicherweise war bei dieser Reaktion eine Umwandlung eingetreten ähnlich derjenigen, die man bei der Behandlung von Tetraphenyläthylen mit Chromsäure beobachtet und ein dem Benzpinakolin analoges Produkt entstanden, dessen Molekulargewicht sich zu 346 berechnen würde. Der Körper soll jedoch noch näher untersucht werden.

Versuch 1. 3 g 4.4'.4'.4''-Tetrachlor-tetraphenyläthylendichlorid wurden in 60 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff mit 3 g Aluminiumchlorid zusammengebracht. Es trat sogleich eine kräftige Salzsäure-Entwicklung ein, und die Lösung färbte sich grün. Nachdem das Gemisch über Nacht gestanden hatte, wurde die Flüssigkeit abgegossen und zur Krystallisation eingedampft. Nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Aceton schmolz das Produkt bei 254—255°. Dieselbe Verbindung bildete sich auch, als wir Benzol als Lösungsmittel benutzten. Sie schied sich aus Schwefelkohlenstoff in schönen Nadeln ab und ergab bei der Analyse einen Chlorgehalt von 29.45%, während ein Tetrachlor-9.10-diphenylphenanthren 30.15% Chlor verlangen würde. Bei der Oxydation mit Chromsäure kamen wir zu einer bei 142—143° schmelzenden Substanz. Bei der Behandlung mit Chlor in Chloroform wurde sie nicht angegriffen.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid (und -jodid) auf Tetraphenyl-äthylendichlorid.

Da wir bei diesen Versuchen zu anderen Ergebnissen als Schmidlin und Escher gekommen sind, wollen wir unsere Arbeitsweise etwas eingehender beschreiben. Zunächst führten wir eine größere Zahl von Experimenten unter verschiedenen Bedingungen durch, um womöglich die Halogenatome im Tetraphenyl-äthylendichlorid gegen Phenylgruppen auszutauschen und so zum Hexaphenyl-äthan zu kommen. Bei allen Versuchen, zu denen wir Phenylmagnesiumbromid wie auch das entsprechende Jodid heranzogen, erhielten wir jedoch regelmäßig ein Gemisch von zwei Kohlenwasserstoffen, die sich als Tetraphenyl-äthylen und 4-Phenyl-tetraphenyläthylen zu erkennen geben. Einige typische Fälle sollen hier geschildert werden.

Versuch 1. Ein Gemisch von 3 g Magnesium, 30 g Brombenzol und 150 ccm Äther, der mit einer Spur Jod versetzt war, wurde solange gekocht, bis sich alles Metall gelöst hatte. Dann fügten wir allmählich 11 g fein gepulvertes Tetraphenyl-äthylendichlorids hinzu und erhitzen schließlich solange zum Sieden, bis die Einwirkung beendet war. Das Produkt wurde auf Eis gegossen, das etwas Salzsäure enthielt, die Ätherschicht abgetrennt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde zunächst mit heißem Alkohol ausgewaschen und das ungelöst Gebliebene dann durch fraktionierte Kristallisation aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in seine Bestandteile zerlegt. Wir erhielten so schließlich zwei Kohlenwasserstoffe, die bei 189—190° bzw. 220—221° schmolzen. Die Verbindungen wurden als 4-Phenyl-tetraphenyläthylen resp. Tetraphenyl-äthylen erkannt.

Da die Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Lösungsmitteln jedoch mit Schwierigkeiten verknüpft war und es sich andererseits herausstellte, daß sie unter vermindertem Druck unzersetzt destilliert werden konnten, so führten wir unter Verwendung größerer Materialmengen noch einen zweiten Versuch aus. Hierbei war es ohne Einfluß auf das Resultat, ob wir Phenylmagnesiumbromid oder -jodid anwendeten.

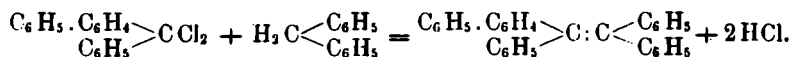
Versuch 2. Die Ausgangsmaterialien kamen in folgenden Mengen zur Einwirkung: 30 g Brombenzol, 3 g Magnesium, 20 g Tetraphenyl-äthylendichlorid und 150 ccm Äther. Das Produkt wog nach dem Auswaschen mit heißem Alkohol 20 g. Bei der Destillation unter vermindertem Druck zerlegte es sich in zwei gleich große Anteile. Das zuerst Übergegangene kristallisierte beim Erkalten und stollte nach nur einmaligem Umlösen bereits reines Tetraphenyl-äthylen dar. Die höher siedenden Anteile erstarrten zu einer Masse, die nach einmaligem Umlösen den Schmp. 188—189° zeigte. Der bei dieser Temperatur flüssig werdende Kohlenwasserstoff siedete und destillierte unter 60—70 mm Druck bei 315—320°, während Tetraphenyl-äthylen unter demselben Druck schon etwa 50° früher übergeht.

Der bei 189—190° schmelzende Kohlenwasserstoff ließ sich wie folgt als 4-Phenyl-tetraphenyläthylen erkennen: Für die Oxydation wurden 3 g desselben in etwa 150 ccm Eisessig suspendiert und zu dem heißen Gemisch allmählich 5.5 g in verdünnter Essigsäure gelöste Chromsäure hinzugegeben. Nachdem der Kohlenwasserstoff in Lösung gegangen war, wurde die Flüssigkeit in Wasser eingegossen, mit Äther ausgeschüttelt, das Solvens verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Das Produkt schmolz dann bei 101—102° und wurde für identisch befunden mit dem 4-Phenyl-benzophenon, das auch nach der Reaktion von Friedel und Crafts aus Benzoylchlorid und Diphenyl gewonnen werden konnte. Zur Synthese des Ketons ließen wir je 10 g Benzoylchlorid, Diphenyl und Aluminiumchlorid in 35 ccm Schwefelkohlenstoff über Nacht stehen; wir erhielten dann nach Abscheidung des Produkts und Umkristallisieren aus Alkohol 15 g des erwarteten Ketons.

Bei einem zweiten Versuch mit größeren Mengen Chromsäure gewannen wir als Oxydationsprodukt eine Säure, die als 4-Benzoyl-benzoesäure erkannt wurde. Sie entsteht wahrscheinlich durch weitere Oxydation des 4-Phenyl-benzophenons, das als erstes Produkt der Reaktion anzusprechen ist.

Synthese des 4-Phenyl-tetraphenyläthylens.

Da die oben beschriebenen Versuche zu der Schlußfolgerung führten, daß der bei 189—190° schmelzende Kohlenwasserstoff mit dem 4-Phenyl-tetraphenyläthylen identisch sein mußte, haben wir eine Verbindung dieser Konstitution synthetisch im Sinne der folgenden Gleichung dargestellt:



Das erforderliche 4-Phenyl-benzophenonchlorid gewannen wir in der Weise, daß wir 10 g 4-Phenyl-benzophenon mit 8.5 g Phosphorpentachlorid 2 Stdn. auf 140° erhitzen und das Produkt aus Petroläther umlösten. Wir erhielten dann gut ausgebildete Krystalle, die bei 45—47° schmolzen und auch bei vermindertem Druck nur unter partieller Zersetzung überdestillierten. Durch 4-stündiges Kochen äquivalenter Mengen dieses Chlorids mit Diphenylmethan, Waschen des Produkts mit Äther und Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol bekamen wir einen bei 189—190° schmelzenden Kohlenwasserstoff, der als 4-Phenyl-tetraphenyläthylen anzusprechen ist, da den gleichen Schmelzpunkt auch ein Gemisch mit der aus Tetraphenyl-äthylendichlorid gewonnenen Substanz zeigte.

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}$. Ber. C 94.12, H 5.88.
Gef. > 94.13, 94.00, > 6.06, 6.04.

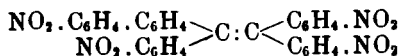
Die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts in Benzol ergab 373 und 383, während der theoretische Wert 408 ist.

Ein Nitroderivat des 4-Phenyl-tetraphenyläthylens entstand, als 3 g des Kohlenwasserstoffs mit 60 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.40 30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Das Produkt wurde mit kaltem Aceton verrieben, das die flüssigen Anteile herauslöste und 3 g der festen Nitroverbindung zurückließ. Die Verbindung wurde aus kochendem Aceton, in dem sie schwer löslich ist, umkrystallisiert. Sie bildet gelbe Krystalle und schmilzt bei 278—280°.

Wie die Stickstoffbestimmung:

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.50, 9.52

erkennen ließ, war ein Tetranitroderivat entstanden, dem man wohl die Formel



zuschreiben darf.

Daß der diesem Nitroderivat zugrunde liegende Kohlenwasserstoff ungesättigter Natur war, ging aus seinem Verhalten gegen

Sulfurylchlorid hervor. Als wir seine Lösung in letzterem eindampften, schied sich eine Substanz aus, die nach dem Umlösen aus Essigester bei 179—181° unter Entwicklung von Salzsäure schmolz. Wahrscheinlich handelt es sich hier um ein Additionsprodukt ähnlich dem aus Tetraphenyl-äthylendichlorid und Sulfurylchlorid erhältlichen.

Wie aus dem Vorangehenden mit Sicherheit hervorgeht, können die Grignardschen Verbindungen aus Halogenbenzolen unter Umständen zur Einführung von Phenylgruppen in die *para*-Stellungen von Benzolkernen geeignet sein; es war deshalb von Interesse, auch das Verhalten des 4.4'.4".4""-Tetrachlor-tetraphenyläthylendichlorids gegen Phenylmagnesiumbromid kennen zu lernen. Da in dieser Verbindung kein Wasserstoff in *para*-Stellung zu den Äthan-Kohlenstoffatomen frei ist, lag es innerhalb des Bereiches der Möglichkeit, daß die Reaktion hier in normaler Weise verlaufen und zum Hexaphenyl-äthan führen würde. Als Resultat einer ganzen Reihe von Versuchen ist jedoch zu verzeichnen, daß Phenylmagnesiumbromid aus dem Hexachlorderivat lediglich die an den Äthan-Kohlenstoffatomen haftenden beiden Halogenatome herausnimmt und 4.4'.4".4""-Tetrachlor-tetraphenyläthylen erzeugt.

Im Verlaufe dieser Untersuchung haben wir große Mengen Tetraphenyl-äthylen, Benzophenon und Benzophenonchlorid verbraucht; die zur Gewinnung dieser und einiger verwandter Substanzen geeignetsten, vielfach ausgetesteten Darstellungsmethoden möchten wir deshalb zum Schluß noch kurz mitteilen:

Darstellung von Tetraphenyl-äthylen: Ein Gemisch von 50 g Diphenylmethan und 82 g Benzophenonchlorid wird am Rückflußkühler so lange erhitzt, als noch Salzsäure entweicht, was ungefähr 8 Stunden in Anspruch nimmt. Dann füllt man noch heiß in ein offenes Gefäß über und wäscht die beim Abkühlen erhaltenen Krystalle mit Äther aus, bis sie nahezu farblos erscheinen; sie schmelzen dann ohne weitere Reinigung bei 220—222°. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff erreicht so 88% der theoretischen. Nach diesem Verfahren können bis zu 200 g des Präparats ohne Schwierigkeit in einer Operation gewonnen werden.

Darstellung von Benzophenonchlorid: Man kann diese Verbindung durch halbstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen Benzophenon und Phosphorpentachlorid auf 150° oder auch nach folgender Vorschrift darstellen: Zu einem Gemisch von 150 g CCl₄, 450 ccm CS₂ und 150 g AlCl₃ läßt man 165 g Benzol langsam aus einem Scheidetrichter zutropfen, gießt dann nach 20-stündigem Stehen auf Eis, trennt, filtriert, trocknet über CaCl₂ und destilliert unter vermindertem Druck. Die Ausbeute betrug 133 g Benzophenonchlorid (= 57% der Theorie), das unter 31 mm Druck bei 190—194° überging.

Darstellung von Benzophenon: Zu einem Gemisch von 240 g Benzol, 240 g Benzoylchlorid und 400 ccm Schwefelkohlenstoff, das sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben befindet, fügt man 290 g AlCl_3 auf einmal hinzu, das jedoch nicht gepulvert werden darf. Nachdem das Gemisch über Nacht gestanden hat, erhitzt man es am anderen Tage noch 2—3 Stdn. bezw. solange auf dem Wasserbad, bis einige Tropfen der Lösung beim Behandeln mit Wasser nicht mehr den Geruch des Benzoylchlorids erkennen lassen. Dann gießt man das Ganze in Wasser ein, dem man etwas Salzsäure zugemischt hat. Die Schwefelkohlenstoff-Schicht wird abgehoben, filtriert und das Solvens auf dem Wasserbade größtenteils verjagt. Fügt man hiernach zu der hinterbliebenen konzentrierten Lösung Alkohol, so scheidet sich das Keton nach dem Abkühlen und Einengen in Krystallen vom Schmp. 47—48° und in einer Menge von 96—98% der Theorie aus. Die so erhaltenen Krystalle waren noch rot gefärbt, erwiesen sich aber zur Darstellung der anderen Verbindungen genügend rein. — Die von uns erzielten guten Resultate müssen darauf zurückgeführt werden, daß bei unserer Darstellungsvorschrift das Verhältnis zwischen den zur Anwendung gelangenden Stoffen ein anderes ist als bei den gewöhnlich zur Darstellung des Benzophenons empfohlenen Verfahren, die durchgängig an dem Mangel leiden, daß nicht genügend AlCl_3 vorhanden ist, um alles Benzoylchlorid zur Einwirkung zu bringen. Ferner schreiben die älteren Darstellungsvorschriften in der Regel die Abscheidung des Benzophenons durch Destillieren usw. des Reaktionsproduktes vor, was aber beim Innehalten der obigen Versuchsbedingungen nicht erforderlich ist.

Darstellung von Diphenyl-brom-methan: Zu 20 g Diphenylmethan, die auf 150—160° erhitzt werden, läßt man langsam 7 ccm Brom hinzutropfen und destilliert dann das Produkt unter vermindertem Druck. Die Ausbeute an $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{Br}$, das unter 23 mm Druck bei 183° übergeht, beträgt 86% der theoretischen.

Darstellung von Tetraphenyl-äthan: 3 g Diphenyl-brom-methan, 6 g granuliertes Zink und 15 ccm trocknes Äthylacetat bleiben über Nacht stehen; dann wäscht man das Produkt mit Wasser, trocknet, dampft ein und gibt wenig Alkohol hinzu. Die Krystallisation aus Benzol und Alkohol liefert 1.9 g des Kohlenwasserstoffs, die 95% der theoretischen Ausbeute entsprechen.

Simmons College, Boston (Mass.), Juni 1910.