

## Mitteilungen.

### 414. Julius Schmidlin: Über Tri-biphenyl-methyl.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1912.)

Das von Schlenk<sup>1)</sup> entdeckte Tri-biphenyl-methyl ist ein Gemisch von zwei Isomeren, einem rot gefärbten und einem blau gefärbten Kohlenwasserstoff. Einige Anhaltspunkte hierfür geben schon die von Schlenk gemachten Angaben<sup>2)</sup> über die Farbe des Tri-biphenylmethyls. Erhitzt man die Benzollösung des Tri-biphenylcarbinolchlorids mit Kupferpulver, so nimmt die Lösung zu Anfang stets eine blaugrüne Färbung an, wird dann violettrot und zuletzt geradezu violettschwarz. Je nach den Mischungsverhältnissen der beiden Isomeren erhält man folgende Farbenskala: blau, blaugrün, schmutziggrün, schmutzigviolett, rotviolett, bräunlichrot.

Den zwei verschiedenfarbigen Methylen entsprechen zwei Carbinole und zwei Carbinolchloride, welche indessen in Eisessig-Schwefelsäure das gleiche Absorptionsspektrum ergeben.

Die von Schlenk benutzten Methoden zur Darstellung des Tri-biphenylcarbinols ergaben nur sehr geringe Ausbeuten. Biphenyl-*p*-carbonsäureester oder Dibiphenylketon wurde mit Biphenylmagnesiumjodid in Anisollösung erhitzt. Zur Bereitung der Magnesiumverbindung diente nach Baeyers Methode aktiviertes Magnesium.

Durch wesentliche Abänderungen der Schlenkschen Methode konnte ich die Ausbeute schließlich quantitativ gestalten. Vor allem wurde der schädlich wirkende Anisolzusatz weggelassen. Sodann wurde die von Schlenk geschilderte große Unsicherheit, welche die Anwendung des aktivierten Magnesiums mit sich bringt, beseitigt, indem man einfach direkt zum Reaktionsgemisch das Magnesium und zugleich die nötige große Quantität Jod zufügt. Bei dieser Arbeitsweise ist das Versagen der Reaktion vollkommen ausgeschlossen. Das sehr schwer zugängliche Jodbiphenyl wurde durch das nach der Vorschrift von Schultz<sup>3)</sup> leicht darstellbare, ebenso reaktionsfähige *p*-Brom-biphenyl ersetzt.

Als Nebenprodukte erhält man immer, auch wenn man sich Schlenks Vorschrift bedient, zwei neue Kohlenwasserstoffe, die der Aufmerksamkeit Schlenks entgangen sind: Di-biphenyl und Tri-

<sup>1)</sup> Schlenk, Weickel und Herzenstein, A. **372**, 1 [1909].

<sup>2)</sup> A. **372**, 3 [1909].

<sup>3)</sup> A. **174**, 207 [1874].

biphenyl-methan. Letzterer Kohlenwasserstoff bildet sich durch Reduktionswirkung der beim Zersetzen mit Säure in Freiheit gesetzten großen Menge von Jodwasserstoff. Diese Nebenwirkung läßt sich durch Zersetzen mit Ammoniak und Chlorammonium umgehen; man erhält alsdann kein Tribiphenylmethan.

Von Interesse ist auch die Eigenschaft des Biphenyl-magnesiumbromids und -jodids, bei Berührung mit dem Luftsauerstoff ein sehr intensives bläulichweißes Licht auszustrahlen; der Körper oxydiert sich dabei zu *p*-Oxy-biphenyl. Phenylmagnesiumjodid und -bromid, Naphthylmagnesiumbromid, Äthylmagnesiumjodid, Benzylmagnesiumchlorid und Triphenylmethylmagnesiumchlorid zeigen dagegen keine Spur von Lichterscheinung beim Oxydieren an der Luft.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Tri-biphenyl-carbinol,  $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C.OH$ .

110 g *p*-Brombiphenyl werden erst in 30–50 ccm absolutem Benzol unter Erwärmen gelöst und dann mit 1½ l absolutem Äther verdünnt. In den bis höchstens zur Mitte angefüllten Kolben werden 110 g vorher getrocknetes Magnesiumpulver und 20 g Jod (grobstückig, nicht gepulvert) auf einmal eingetragen. Nach mehrmaligem Umschwenken des Kolbens tritt nach ein bis zwei Minuten unter Aufsieden Entfärbung ein, und nun setzt die Reaktion ein, die etwa eine halbe Stunde andauert. Man kühle nur bei der Gefahr des Übersteigens und auch dann nur mäßig, weil sonst die Reaktion zum Stillstand gelangen kann und später nicht mehr in Gang zu bringen ist.

Sobald die Reaktion nachläßt, fügt man rasch nochmals 20 g grobstückiges Jod hinzu, wobei heftiges, durch Kühlung zu mäßigendes Aufwallen des Äthers erfolgt. Beim abermaligen Nachlassen der Reaktion nach etwa 10 Minuten fügt man nochmals vorsichtig 20 g grobstückiges Jod hinzu und erhitzt noch eine Stunde auf dem Wasserbad.

Die dunkel gefärbte Lösung wird noch heiß rasch durch ein sehr großes, glatt anliegendes Filter, das fast die ganze Flüssigkeitsmenge auf einmal zu fassen mag, direkt auf 30 g fein pulverisiertes, trocknes *p*-Di-biphenyl-ke-ton filtri-ert, das sich in einem 2½–3 l fassenden Kolben befindet. Dieses Keton, nach Adam<sup>1)</sup> in sehr guter Ausbeute erhältlich, löst sich beim nachherigen einstündigen Sieden auf dem Wasserbade mit intensiv blaugrüner Farbe vollständig auf. Man zersetzt dann unter Kühlung mit viel Wasser und mit 50-proz. Essigsäure, bis alles in Lösung gegangen ist. Die rotviolette, ätherische

<sup>1)</sup> A. ch. [6] 15, 258.

Schicht wird abgetrennt, mehrmals mit Wasser, dann mit Natronlauge zur Entfernung des Jods und wieder mehrmals mit Wasser gewaschen, worauf man das nunmehr einen Niederschlag enthaltende, schwer trennbare Flüssigkeitsgemisch durch eine Nutsche filtriert, dann im Scheidetrichter abtrennt, mit Chlorcalcium trocknet und stark einengt.

Nach längerem Stehen erfolgt eine reichliche Krystallabscheidung, die nach dem Waschen mit Petroläther und wenig Äther auf Ton abgepreßt, 4.4 g wiegt. Man löst alles in Äther, und richtet die Konzentration so ein, daß man zwei Abscheidungen erhält, die zusammen höchstens 7 g wiegen. Diese beiden ersten Abscheidungen sind mit dem schwer löslichen Tri-phenyl-methan verunreinigt; sie werden zusammen mit dem zuerst erhaltenen, 8—9 g betragenden, auf der Nutsche abfiltrierten Niederschlag auf Di-biphenyl und Tri-biphenylmethan verarbeitet.

Die ätherische Mutterlauge gibt beim Einengen fast reines Tri-biphenyl-carbinol; die ersten Abscheidungen von höherem Schmelzpunkt enthalten das  $\alpha$ -Carbinol, die späteren, niedriger schmelzenden das  $\beta$ -Carbinol. Gelegentlich kann aber auch die Anordnung der Abscheidungen wechseln, so daß man in den Mutterlaugen  $\alpha$ -Carbinol abgeschieden erhält.

#### Trennung der beiden Carbinole.

Die beiden Carbinole und ihre Chloride unterscheiden sich selbst sehr wenig durch Schmelzpunkt und Löslichkeit, auch ihre Färbungen in Eisessig-Schwefelsäure geben anscheinend das gleiche Absorptionsspektrum. Sie lassen sich aber äußerst leicht unterscheiden durch die Farbe des entsprechenden Tribiphenylmethyls, das  $\alpha$ -Carbinolchlorid gibt ein bräunlichrotes Methyl, das  $\beta$ -Carbinolchlorid ein blaues Methyl.

Zur Trennung der Carbinole wurden größere Quantitäten aus Äther fraktioniert umkrystallisiert. Das  $\alpha$ -Carbinol ist schwerer löslich als das  $\beta$ -Carbinol. Leichter und sicherer gelingt die Trennung beim fraktionierten Krystallisieren der Carbinolchloride aus Benzol, das  $\alpha$ -Carbinolchlorid erweist sich als schwerer löslich als das  $\beta$ -Carbinolchlorid.

Die beiden Carbinole entstehen immer gleichzeitig neben einander; die Mengenverhältnisse können aber sehr stark variieren, so daß es in manchen Fällen leicht möglich ist, größere Mengen von reinem  $\alpha$ -Carbinol abzuscheiden. In anderen Fällen entsteht dagegen vorwiegend  $\beta$ -Carbinol, so daß es bei kleinen Mengen nicht möglich ist, das  $\alpha$ -Carbinol herauszufractionieren. Die Bedingungen, die das

verschiedene Mengenverhältnis der beiden Carbinole verursachen, sind noch nicht ermittelt, es scheint, daß die relativen Mengen von Biphenyl-magnesiumbromid und Keton, die in Reaktion gebracht werden, von Einfluß sind. Eine bessere, weitergehende Trennung als bei der Fraktionierung des gleichen Materials erzielt man, wenn man die von verschiedenen Operationen herrührenden, am stärksten differenzierten Carbinole noch einer Fraktionierung aus Äther unterwirft und dann noch zweimal aus Benzol krystallisiert. Spektroskopisch rein, am Absorptionsspektrum des Methyls kontrolliert, lassen sich beide Carbinole nicht erhalten.

Es wurde noch durch sorgfältige Fraktionierung des benutzten Brombiphenyls besonders festgestellt, daß absolut kein *o*-Brom-biphenyl beigemischt war. Auch die niedrigst schmelzenden Fraktionen lieferten bei der Oxydation ausschließlich *p*-Brom-benzoesäure. Die einzige Verunreinigung des destillierten *p*-Brom-biphenyls besteht aus Biphenyl.

$\alpha$ -Tri-biphenyl-carbinol schmilzt bei 207° (korr. 212°), ist offenbar identisch mit dem Carbinol, für das Schlenk den Schmp. 207—208° angibt. Dieses höher schmelzende, schwerer lösliche Isomere ist dadurch charakterisiert, daß die Benzollösung seines Carbinolchlorids mit Kupferpulver oder molekularem Silber oder Zinkstaub schon von Anfang an eine intensive violettrote bis bräunlichrote Färbung ergibt. Die meisten Substanzproben ergeben im allerersten Moment eine rasch wieder verschwindende Blaufärbung. In Eisessig gelöst und mit großem Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure verdünnt, erhält man dieselbe blautichig rote Farbe und dasselbe Absorptionsspektrum wie beim  $\beta$ -Carbinol.

0.1802 g Sbst.: 0.6001 g CO<sub>2</sub>, 0.0910 g H<sub>2</sub>O. — 0.1686 g Sbst.: 0.5610 g CO<sub>2</sub>, 0.0854 g H<sub>2</sub>O. — 0.1480 g Sbst.: 0.4926 g CO<sub>2</sub>, 0.0748 g H<sub>2</sub>O.

Andere Substanzprobe: 0.1573 g Sbst.: 0.5249 g CO<sub>2</sub>, 0.0803 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>O. Ber. C 90.98,

H 5.74.

Gef. » 90.79, 90.75, 90.74, 91.00, » 5.61, 5.63, 5.61, 5.67.

$\beta$ -Tri-biphenyl-carbinol bildet feine Krystallblättchen vom Schmp. 194—195° (korr. 199—200°), die sich aus Benzollösung schwerer abscheiden lassen als das  $\alpha$ -Carbinol. Das  $\beta$ -Carbinol ist hauptsächlich dadurch charakterisiert, daß die Benzollösung seines Carbinolchlorids mit Kupferpulver eine in allen Schichtdicken reinblaue Lösung von  $\beta$ -Tri-biphenyl-methyl gibt. Wird die Färbung grün oder violett, so ist das  $\beta$ -Methyl mit  $\alpha$ -Methyl vermischt. Da es den Anschein hatte, als ob die  $\beta$ -Form instabiler sei als die  $\alpha$ -Form, indem  $\beta$ -Carbinolchlorid nach einmonatigem Erhitzen auf 100° unter Zutritt von trockner Luft etwas Chlorwasserstoff abspaltet und etwas  $\alpha$ -Carbinolchlorid liefert, so wurde noch besonders festgestellt, daß

das  $\beta$ -Carbinol selbst, in Benzol gelöst, beim 30-stündigen Erhitzen auf  $80^\circ$  sich sowohl bei Luftzutritt als bei Luftabschluß nicht verändert. Eine kalte Benzollösung des  $\beta$ -Carbinols zeigte nach einmonatiger Berührung mit Sauerstoff keine Abnahme des Sauerstoffvolumens. Eine Lösung des  $\beta$ -Carbinols in Eisessig und Schwefelsäure ergab nach dem Ausfällen mit Wasser, abgesehen von wenig in Benzol unlöslichem schwefelhaltigem Produkt, unverändertes  $\beta$ -Carbinol, dessen Chlorid blaues Methyl gab.

0.1901 g Sbst.: 0.6323 g  $\text{CO}_2$ , 0.1000 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1699 g Sbst.: 0.5644 g  $\text{CO}_2$ , 0.0874 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1413 g Sbst.: 0.4692 g  $\text{CO}_2$ , 0.0720 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1474 g Sbst.: 0.4892 g  $\text{CO}_2$ , 0.0756 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — Andere Substanz: 0.1545 g Sbst.: 0.5138 g  $\text{CO}_2$ , 0.0788 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1724 g Sbst.: 0.5740 g  $\text{CO}_2$ , 0.0893 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1436 g Sbst.: 0.4788 g  $\text{CO}_2$ , 0.0742 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{O}$ . Ber. C 90.98.

Gef. » 90.74, 90.60, 90.55, 90.52, 90.70, 90.54, 90.93.

Ber. H 5.74.

Gef. » 5.83, 5.72, 5.66, 5.70, 5.67, 5.74, 5.78.

$\alpha$ -Tri-biphenyl-methylchlorid,  $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}.\text{Cl}$ .

Mittels Acetylchlorid nach Schlenk<sup>1)</sup> oder bequemer durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Benzollösung des Carbinols erhalten. Die bläulichrote Lösung gibt beim Einengen Krystallnadeln von farblosem Chlorid, das identisch mit dem von Schlenk erhaltenen bei  $195^\circ$  (korr.  $200^\circ$ ) schmilzt.

0.3580 g Sbst.: 0.0971 AgCl. — 0.9950 g Sbst., in 28.05 g Benzol gelöst:  $0.304^\circ$  Gefrierpunktserniedrigung.

$\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{Cl}$ . Ber. Cl 7.01. Gef. Cl 6.71.

Mol.-Gew. Ber. 506. Gef. 567.

Das  $\alpha$ -Carbinolchlorid unterscheidet sich von seinem  $\beta$ -Isomeren dadurch, daß es mit Metallen schwerer in Reaktion tritt; das Chloratom ist hier schwerer beweglich, es entsteht rotes Methyl.

$\beta$ -Tri-biphenyl-methylchlorid kann auch mittels Acetylchlorid oder bequemer mit Chlorwasserstoff dargestellt werden. Schmp.  $183-184^\circ$  (korr.  $187-188^\circ$ ). Es ist leichter löslich als das  $\alpha$ -Isomere und spaltet das Halogen leichter ab.

0.2136 g Sbst.: 0.0591 AgCl.

$\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{Cl}$ . Ber. Cl 7.01. Gef. Cl 6.84.

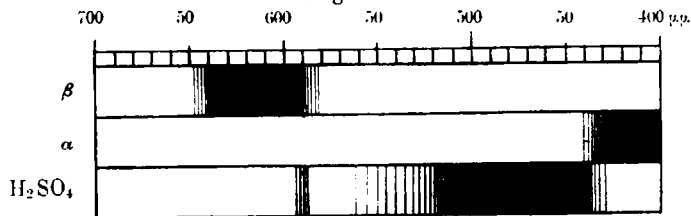
$\alpha$ -Tri-biphenyl-methyl (rot),  $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}$ .

Das Methyl bildet im festen Zustand ein dunkelgrünes Krystallpulver. Die Lösung ist bräunlichrot gefärbt. Das Absorptions-

<sup>1)</sup> A. 368, 303 [1909].

spektrum in einer Verdünnung von 1:5000 zeigt ein scharfes Band, das den ganzen violetten Teil des Spektrums von  $430 \mu\mu$  bis zum Ultraviolett reichend, bedeckt. Es gelingt nicht, das  $\alpha$ -Methyl beziehungsweise das  $\alpha$ -Carbinol soweit vom  $\beta$ -Carbinol zu reinigen, daß nicht immer auch noch das im orangen Teil des Spektrums liegende Band des  $\beta$ -Methyls sichtbar wäre, wenn auch viel schwächer ausgeprägt. Der große Intensitätsunterschied der beiden Banden läßt aber deutlich erkennen, welches Band für das betreffende Methyl charakteristisch ist.

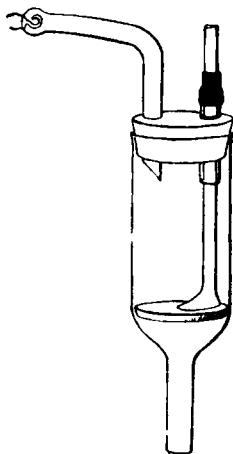
Fig. 1.



$\beta$  = Blaues Tribiphenylmethyl 1: 6000.  
 $\alpha$  = Rotoranges Tribiphenylmethyl 1: 5000.  
 $H_2SO_4$  = Beide Tribiphenylcarbinole in  $H_2SO_4$  1: 66000.

Es schien geboten, die äußerst wichtigen Molekulargewichtsbestimmungen Schlenks mit den getrennten Methylen nochmals zu wiederholen. Bei diesen Versuchen wurde ich von Hrn. Antonio Garcia-Banús in dankenswerter Weise aufs trefflichste unterstützt. Zur

Fig. 2.



Darstellung des Methyls aus 8 g Carbinolchlorid, 20 g Kupferpulver<sup>1)</sup> und 200 ccm absolutem luftfreiem Benzol diente der früher beschriebene Apparat. Abweichend von Schlenk ließ man absichtlich nur einen kleinen Teil des Methyls aus Benzol auskristallisieren, dann wurde abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen.

Nach dem Trocknen bei  $105^\circ$  wurde mit Hilfe der in Fig. 2 abgebildeten Vorrichtung das zusammengebackene Tri-biphenyl-methyl zerkleinert und, wie alle diese Operationen im Kohlensäurestrom, in das gebogene Wägegefäß eingefüllt. Nach der Verdrängung der Kohlensäure durch Linde-Stickstoff, den man ein mit glühenden Kupferspänen beschicktes Rohr durchstreichen läßt, setzt man das einge-

<sup>1)</sup> Das Kupferpulver (Naturkupfer C) enthält Wasser und Fett: es ist deshalb nötig, es erst mit Wasser, Alkohol, Äther auszuwaschen und dann im Vakuum mehrere Tage bis auf  $350^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen.

schliffene gebogene Wägerohr auf den in Fig. 3 abgebildeten Apparat. Die Molekulargewichtsbestimmung wird im langsamen Stickstoffstrom durchgeführt, der durch das Wägerohr eingeleitet wird. Die Substanz wird durch einfache Drehung des Wägerohrs in den Apparat eingeführt.

0.7920 g Subst., in 25.68 g Benzol gelöst: 0.309° Gefrierpunktserniedrigung.  
 $C_{37}H_{27}$ . Mol.-Gew. von Tribiphenylmethyl. Ber. 471. Gef. 499.

$\beta$ -Tri-biphenyl-methyl (blau) bildet ebenfalls dunkelgrün gefärbte Krystallnadelchen. Die Lösungen sind in allen Schichtdicken reinblau gefärbt, die Färbung erscheint viel intensiver als die des  $\alpha$ -Methyls. Es wird in sehr großer Verdünnung am Licht rascher zerstört als das  $\alpha$ -Methyl, durch den Luftsauerstoff wird es dagegen langsamer oxydiert als  $\alpha$ -Methyl. Grüne und violette Gemenge zeigen zuletzt, wenn die Luftoxydation von der Oberfläche her ganz allmählich erfolgt, die reinblaue Farbe des  $\beta$ -Methyls. Das Absorptionsspektrum zeigt in der Verdünnung 1 : 6000 ein Band, das auf der Grenze zwischen rot und gelb bei 600  $\mu\mu$  beginnt und ein Drittel des roten Teils des Spektrums bis 640  $\mu\mu$  überdeckt. Das Band ist nach kürzeren Wellen hin abgeschattiert. Auch hier beobachtet man noch schwach das Absorptionsband des  $\alpha$ -Tribiphenylmethyls. Die Lösung beider Carbinole in Eisessig-Schwefelsäure zeigt in einer Verdünnung 1 : 60000 ein breites Band, das den ganzen blauen Teil des Spektrums von 440  $\mu\mu$  an bis 510  $\mu\mu$  absorbiert, das Band setzt sich mit schwächerer Absorption noch im grünen Teil des Spektrums fort. Bei 590  $\mu\mu$  macht sich bei geringerer Verdünnung noch ein sehr schwaches schmales Band bemerkbar.

Das Molekulargewicht wurde in gleicher Weise wie beim  $\alpha$ -Tribiphenylmethyl bestimmt.

0.9400 g Subst., in 38.3 g Benzol: 0.235° Gefrierpunktserniedrigung.  
 $C_{37}H_{27}$ . Mol.-Gew. Ber. 471. Gef. 518.

Die indirekte Methode der Molekulargewichtsbestimmung, die seinerzeit Gomberg und Cone<sup>1)</sup> für Triphenylmethyl benutzten, läßt sich hier nicht anwenden. Nach dem Erhitzen der Benzollösung der Tri-biphenylmethylchloride mit Silber oder Kupfer-

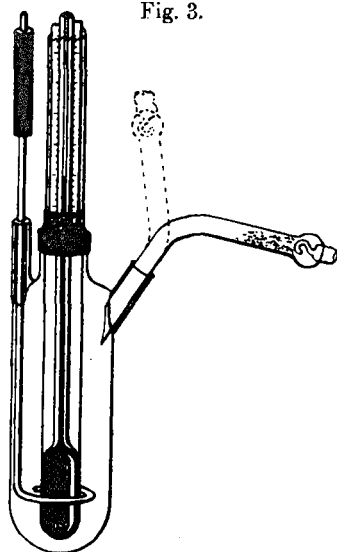


Fig. 3.

<sup>1)</sup> Gomberg und Cone, B. 37, 2040 [1904].

pulver findet man die Gefrierpunktserniedrigung viel zu gering, weil das schwer lösliche Methyl von den großen Mengen Metallpulver stark adsorbiert wird.

Das Peroxyd des  $\alpha$ -Methyls schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei  $208^{\circ}$  (korr.  $213^{\circ}$ ) unter Schwarzfärbung. Schlenk gibt  $198^{\circ}$  an. Der Schmelzpunkt des  $\beta$ -Peroxyds scheint bei  $198^{\circ}$  zu liegen. Die beiden Peroxyde sind jedoch nur ungenügend charakterisiert. Sie lösen sich beide mit derselben Farbe in Eisessig-Schwefelsäure wie die Carbinole und erniedrigen sich gegenseitig ihre Schmelzpunkte nicht, ebensowenig wie die beiden Carbinole. Wird in festem Zustande frisch dargestelltes  $\beta$ -Tri-biphenyl-methyl sofort in Benzol gelöst und an der Luft oxydiert, so erhält man nach dem Eindunsten fast farbloses Peroxyd, wird das Methyl jedoch vorher einen Tag lang unter Stickstoff aufbewahrt, so erhält man beim Eindunsten ein Peroxyd mit stark orangegebl gefärbtem Rand.

$\mu$ -Tri-biphenyl-methan,  $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2CH$ .

Die schwer löslichen Nebenprodukte, die bei der Darstellung des Tri-biphenyl-carbinols abfallen, werden mit einem Gemenge von 500 ccm Chloroform und 500 ccm Eisessig einen Tag lang ausgekocht. Das Filtrat wird mit Wasser ausgeschüttelt, wobei sich einige Gramm eines bei  $223^{\circ}$  unter Gasblasen-Entwicklung schmelzenden farblosen Körpers abscheiden. Trotz mehrmaligen Umkrystallisierens gibt der Körper sein von der früheren Behandlung her aufgenommenes Krystallbenzol nicht ab; auch bei mehrtägigem Erhitzen im Vakuum auf  $130^{\circ}$  bleibt das Gewicht beinahe konstant, und die Substanz schmilzt bei  $231$ — $232^{\circ}$  unter Abspaltung von Benzol. Zur Entfernung desselben mußte die Substanz im Vakuum auf den Schmelzpunkt erhitzt werden, bis die Gasblasen-Bildung aufhörte. Nach dem Erkalten wurde die krystallinisch erstarrte, kaum gefärbte Masse wieder aus Chloroform umkrystallisiert. Das Tri-biphenyl-methan bildet kleine farblose Krystallkörner, die bei  $235$ — $236^{\circ}$  (korr.  $241$ — $242^{\circ}$ ) ohne Gasblasen-Bildung schmelzen. Die Substanz wurde durch die Schmelzpunkt-mischprobe mit Tri-biphenyl-methan identifiziert, das mittels einer neuen Reduktionsmethode von Schmidlin und Garcia-Banús aus Carbinol erhalten wurde. Ob sich ein  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methan erhalten läßt, wurde noch nicht untersucht, da als Ausgangsmaterial das Gemenge der Carbinole diente. Jedenfalls wurde das schwerst lösliche Methan, also wahrscheinlich  $\alpha$ -Methan, herausfraktioniert.

Das Tri-biphenyl-methan ist unlöslich in Petroläther und Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, wenig löslich in Benzol, ziemlich löslich in Chloroform.



3.3972 g aus Benzol umkrystallisierte Substanz wurden im Vakuum bei 130° zu annähernder Konstanz gebracht. Der Gewichtsverlust betrug 0.1142 g. Nachher mußte jedoch noch im Vakuum zum Schmelzen erhitzt werden, um alles Benzol abzutreiben. 2.1052 g verloren noch 0.0767 g Benzol. Insgesamt wurden 7.03 % Benzol abgegeben. Ber. für  $2C_{27}H_{28}$ ,  $C_6H_6$  7.63 % Benzol.

0.1978 g krystallbenzolfr. Sbst., aus Chlorof. kryst. 0.6700 g  $CO_2$ ; 0.1060 g  $H_2O$   
 0.1461 » » » » » » 0.5031 » » ; 0.0775 » »  
 0.3314 » » » » » » 0.7950 » » ; 0.1228 » »

$C_{27}H_{28}$ . Ber. C 94.07, H 5.93.

Gef. » 93.89, 93.90, 93.56, » 5.95, 5.90, 5.89.

Das Tri-biphenyl-methan gibt mit konzentrierter Schwefelsäure keine Färbung, bemerkenswert ist hier die große Haftfestigkeit des Krystallbenzols gegenüber der leichten Abspaltbarkeit des Benzols im Triphenylmethan.

*p*-Di-biphenyl,  $C_6H_5.C_6H_4.C_6H_4.C_6H_5$ .

Der mit Chloroform-Eisessig ausgekochte Rückstand der bei der Darstellung des Tri-biphenyl-carbinols erhaltenen unlöslichen Nebenprodukte wird noch zweimal mit frischem Chloroform-Eisessig ausgekocht, bis der Schmelzpunkt etwa 293° beträgt. Dann wird der hochschmelzende, schwer flüchtige Kohlenwasserstoff zwischen Uhrgläsern zweimal sublimiert und dann aus viel kochendem Benzol (1 l für 1 g) umkrystallisiert.

Perlmutterglänzende, geruchlose Blättchen vom Schmp. 310—311° (korr. 318—319°).

Der Kohlenwasserstoff ist in allen Lösungsmitteln fast unlöslich. In kochendem Eisessig ist er fast unlöslich, in Benzol ist er sehr schwer löslich und auch Chloroform löst wenig.

0.1922 g Sbst.: 0.6642 g  $CO_2$ , 0.1018  $H_2O$ .

$C_{24}H_{18}$ . Ber. C 94.11, H 5.89.

Gef. » 94.25, » 5.92.

Der Beweis, daß dieser Kohlenwasserstoff dem *p*-Di-biphenyl entspricht, wurde dadurch erbracht, daß man aus 23 g reinem *p*-Brombiphenyl nach der Überführung in die Magnesiumverbindung 0.5 g von demselben unlöslichen Kohlenwasserstoff gewinnen konnte.

Mit der Beseitigung jedes Zweifels an der Radikalnatur des Schlenkschen Tri-biphenyl-methyls erhöht sich auch die Wahrscheinlichkeit einer Dissoziation des Hexaphenyl-äthans in freies Tri-phenyl-methyl. Wieland<sup>1)</sup> hat vor längerer Zeit diese Annahme auf die von Gomberg und Cone in hochschmelzenden Lö-

<sup>1)</sup> B. 42, 3028 [1909].

sungsmitteln, wie Phenol und Naphthalin, gefundenen niedrigen Molekulargewichte gestützt. Das beständige Sinken des Gefrierpunktes, das Gomberg<sup>1)</sup> bei Anwendung von Phenol beobachtete, rührt zwar von einer chemischen Reaktion her. Erhitzt man 0.46 g reines Triphenylmethyl mit 20 g Phenol unter Luftabschluß auf 50°, so wird die Lösung nach 3 Stdn. farblos. Nach dem Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser erhält man nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 282° schmelzendes *p*-Oxy-tetraphenyl-methan<sup>2)</sup>, das ein schwer lösliches Kaliumsalz gibt. Die Mutterlaugen enthielten Triphenyl-methan. Es hatte offenbar folgende Reaktion stattgefunden:



Es wurde versucht, durch Kombination der beiden Methoden der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung bei der gleichen Lösung die Molekulargröße bei verschiedenen Temperaturen rasch nach einander zu messen. In demselben Gefäß wurden zwei Beckmannsche Thermometer befestigt, das eine auf den Siedepunkt, das andere auf den Gefrierpunkt des Benzols genau eingestellt und hinter einander mehrere Gefrierpunkts- und Siedepunktsbestimmungen<sup>3)</sup> des reinen Lösungsmittels ausgeführt.

Nach einer letzten Bestimmung des Siedepunktes des Lösungsmittels erfolgt das Einwerfen der Substanz und die Beobachtung der Siedepunktserhöhung. Dann wird der Apparat ins Kältegemisch eingetaucht und möglichst rasch nachher die Gefrierpunktserniedrigung gemessen. Die Bestimmungen wurden alle im Stickstoffstrom durchgeführt, dessen Tempo jeweilen bei der Siedepunktsablesung genau reguliert wurde. Das verdampfende Benzol ergibt eine unbedeutende Korrektur.

Vorversuche mit Triphenylcarbinol zeigten die Brauchbarkeit der Methode, die erhaltenen Molekulargewichte von je zwei Versuchen hintereinander sind folgende:

mittels Gefrierpunktserniedrigung:	283	286	287
» Siedepunktserhöhung:	297	297	296

Bei Anwendung von Triphenyl-methylchlorid muß das Benzol mit Natrium sorgfältigst getrocknet sein, sonst drücken die sich entwickelnden geringen Mengen von Chlorwasserstoff als siederleichterndes Agens den Siede-

<sup>1)</sup> B. 37, 2040 [1904].

<sup>2)</sup> v. Baeyer, B. 35, 3018 [1902].

<sup>3)</sup> Um bei den verschiedenen, zeitlich auseinander liegenden Siedepunktsbestimmungen gute Übereinstimmung zu erzielen, ist es nötig, den Gasdruck konstant zu erhalten. Als Siederleichterer dienen im vorliegenden Fall Triergranaten.

punkt herunter. So erklären sich die seinerzeit von Gombert<sup>1)</sup> gefundenen abnorm hohen Molekulargewichte (439, 419, 363 usw.).

Ich fand in trockenem Benzol nach der Gefriermethode 280 und nach der Siedemethode 294 (ber. 278.5).

Beim Triphenyl-methyl findet bis auf einen Versuch ebenfalls gute Übereinstimmung statt. Das Triphenyl-methyl vom ersten Versuch wurde aus Acetonlösung bereitet, vielleicht haben hier ähnlich wie vorhin beim Chlorwasserstoff geringe Quantitäten von Aceton den Siedepunkt hinunter- und damit das Molekulargewicht hinaufgedrückt. Das Triphenylmethyl von den übrigen Versuchen ist aus Benzollösung bereitet, es wurde daher die Substanz minus ein Molekül Krystallbenzol in Rechnung gebracht, wodurch der absolute Wert des Molekulargewichts wohl etwas zu klein angenommen wird.

Gefriermethode:	446	402	413	433	}	(ber. 486).
Siedemethode:	477	406	421	449		

Durch colorimetrische Versuche bemühte ich mich, auf anderem Wege den Dissoziationsgrad zu bestimmen. Der mit einer Triphenylmethylösung in Benzol beschickte geschlossene Colorimeter-Zylinder wurde mittels eines Mantels durch die Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten geheizt oder durch Wasser von konstanter Temperatur gekühlt.

Wesentlich erschwerend für die Beobachtung und die daraus zu ziehenden Schlüsse ist der Umstand, daß sich die Farbe der Triphenylmethylösung bei 80° schon nach einer halben Stunde dauernd verändert und nach dem Abkühlen nicht mehr zur ursprünglichen Intensität zurückkehrt. Auch die Nuance verändert sich beim Erhitzen stark, so daß sich als Vergleichslösung ebensogut wie Triphenylmethyl eine Natriumbichromatlösung verwenden ließ. Die gleiche Lösung wurde in zwei Versuchsreihen hintereinander den verschiedenen Temperaturen (je 40—50 Minuten) ausgesetzt. Die Lösung haben wir dann an der Luft oxydiert und nach dem Abfiltrieren des Peroxyds wieder in das Colorimeterrohr eingefüllt, um die bleibende Farbintensität zu messen, die von den durch das Erhitzen gebildeten Verunreinigungen herrührt,

Temperaturen . . . . .	6°	16°	35°	56°	80°
Farbintensitäten: I. Versuchsreihe . . . . .	35	50	115	205	325
» : II. » . . . . .	50	80	150	245	395
nach der Luftoxydation bleibende Färbung . . . . .	25	31	—	—	225

Zieht man die bleibende Färbung ab, so bleibt für das reine Triphenylmethyl bei 6° die Farbintensität 25, die bei 80° auf 170 anwächst. Wollte man aus dieser Intensitätssteigerung einen Rückschluß

<sup>1)</sup> B. 35, 2397 [1902].

auf den Dissoziationsgrad ziehen, so müßte er, wenn er bei 6° 5% beträgt, bei 80° 30% betragen.

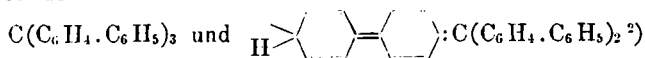
Dieser Schluß von der Intensität der Farbe auf den Dissoziationsgrad ist aber kaum berechtigt, da die stabilen Verunreinigungen, die doch nicht dissoziieren dürften, dieselbe Steigerung der Farbintensität beim Erhitzen aufweisen.

Eine Dissoziation mit steigender Temperatur läßt sich nicht nachweisen, und somit ist auch fraglich, ob die Steigerung der Farbintensität beim Erhitzen wirklich von einer Dissoziation herrührt.

Der schöne Versuch von J. Piccard<sup>1)</sup>, bei dem gezeigt wird, daß beim Verdünnen der Lösung des Triphenylmethyls eine Verstärkung der Farbe stattfindet, kann sowohl durch Dissoziation als auch durch Polymerisation erklärt werden. So plausibel auch mir jetzt die Annahme der Dissoziation des Hexaphenyläthans in Triphenylmethyl erscheint, so fehlt es zurzeit noch an einem genügenden Beweis.

Die ganz unerwartete, höchst merkwürdige Isomerie der beiden verschiedenfarbigen Tribiphenylmethyls dürfte sich strukturell kaum deuten lassen.

Von den Formeln



erscheint die letztere, bei der das dreiwertige Kohlenstoffatom im Benzolkern sitzt, ganz unwahrscheinlich, weil sie in Widerspruch steht mit den bisher erkannten, gesetzmäßigen Beziehungen, welche das ausnahmsweise Auftreten von dreiwertigem Kohlenstoff bedingen können. Es bleibt hier vielleicht nichts anderes übrig, als eine Verschiedenheit der vierten Methankohlenstoff-Valenzen, etwa im Sinne Baeyers, anzunehmen.

Obschon das Chloratom im einen der beiden Carbinolchloride leichter abspaltbar ist, als im anderen Isomeren, so reicht dieser geringe Stabilitätsunterschied für die prinzipielle Verschiedenheit, wie sie Baeyer<sup>2)</sup> seinerzeit für die ionisierbare und nicht ionisierbare Valenz angenommen hat, nicht aus. Es handelt sich hier vielleicht nur um eine geringe Verschiedenheit in der Valenzverteilung bei den zwei isomeren Reihen, bei der beim einen Isomeren der Affinitätsbetrag für die vierte Valenz etwas größer ist als beim anderen, so daß dann auch den drei Biphenylresten zusammengenommen im ersten Fall etwas weniger Affinität, als im letzteren Fall verbleiben würde.

<sup>1)</sup> A. 381, 349 [1911].

<sup>2)</sup> Vergl. Schlenk, A. 368, 297 [1909].

<sup>3)</sup> B. 38, 572 [1905].