

und Rückflußkühler versehen worden war. Dann zerdrückte man vorsichtig die an den Kolbenwänden festhaftenden Krusten des Selen-tetrachlorids und rührte gut um. Der Äther geriet dabei trotz starker Kühlung ins Sieden. Nachdem alles Selen-tetrachlorid in Reaktion gebracht war, wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Aus dem verdunstenden Äther schied sich das Dibenzyl-selendichlorid ab. Aus Äther noch mehrmals umkrystallisiert hatte es den konstanten Schmelzpunkt von 128°. Mit einem Vergleichspräparat gemischt schmolz es bei der gleichen Temperatur.

Marburg, Chemisches Institut.

28. H. Simonis und P. Remmert: Über α -Benzhydryl-benzhydrole.

(Eingegangen am 28. Januar 1915.)

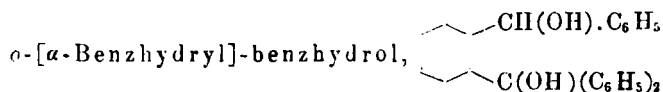
Mit α -Benzhydryl-benzhydrol bezeichnen wir die Verbindung der Formel: $C_6H_4 \cdot CII(OH) \cdot C_6H_5$ im Sinne der Auffassung, $C(OH)(C_6H_5)_2$

daß in die eine Phenylgruppe des Benzhydrols das Radikal



das mit α -Benzhydryl bezeichnet werden kann, eintritt. Die zweite Benzhydrylgruppe kann sich in der *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung des in Anspruch genommenen Benzolkernes des Benzhydrols (je nach dem Ausgangsmaterial) befinden.

Im Anschlusse an unsere Studien über fettaromatische Glykole¹⁾ haben wir das Verhalten der Phthalaldehydsäuren auch gegenüber Phenylmagnesiumbromid untersucht, und es gelang uns, durch Verstärkung der Einwirkung alle drei Benzhydryl-benzhydrole herzustellen. Als Lösungsmittel verwendeten wir wiederum Anisol, das uns das Operieren bei höheren Temperaturen ermöglichte²⁾.



5 g α -Phthalaldehydsäure wurden in Anisol gelöst und eine Lösung von 8 g Magnesium in 52 g Phenylbromid nebst dem zugehörigen

¹⁾ Simonis und Remmert, B. 47, 2307 [1914].

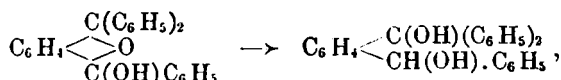
²⁾ Simonis und Remmert, B. 47, 269 [1914].

gen Äther hinzugefügt. Dann wurde im Ölbad mehrere Stunden auf 160° am Rückflußkühler erhitzt, nachdem vorher der Äther größtenteils weggekocht war. Schließlich wurde das erkaltete Reaktionsgemisch mit Eis und Schwefelsäure zersetzt. Zur Entfernung des Anisols und Diphenyls wurde das Produkt der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es hinterblieb ein Öl, das nach einigem Stehen erstarrte.

Bei Wiederholungen des Versuches erstarrte die Masse schon im Destillationskolben zu prächtigen, oberflächlich gelben Krystallaggregaten. Aus Benzol zweimal umkrystallisiert und mit Ligroin ausgekocht, schmolz die jetzt weiße, prächtig krystallisierte Substanz bei 156.5°. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

0.2184 g Sbst.: 0.6791 g CO₂, 0.1163 g H₂O.
 C₂₆H₂₂O₂. Ber. C 85.25, H 6.01.
 Gef. » 84.80, » 5.97.

Die analysierte Verbindung war das *o*-Benzhydryl-benzhydrol, eine Verbindung, die schon von Guyot und Catel¹⁾ auf anderem Wege, nämlich durch reduktive Aufspaltung des Triphenyloxy-phthalans:

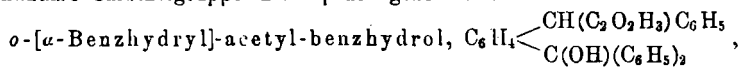


erhalten wurde. Die von den Verfassern angegebenen Eigenschaften stimmen mit unsern Beobachtungen überein, bis auf den Schmelzpunkt, der zu 150° angegeben ist, aber nach mehrfacher Reinigung bis 156.5° steigt.

Die Identität der Verbindungen wurde vor allem auch durch Entziehung eines Moleküls Wasser unter Ringschluß bewiesen; es entsteht eine sehr charakteristische Verbindung, das Triphenylphthalan²⁾,

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array}$, vom Schmp. 120°.

Beim Acetylieren nach der Methode Liebermanus wird nur die sekundäre Carbinolgruppe in Anspruch genommen. Das



bildet weiße Kryställchen (aus Äther-Petroläther) vom Schmp. 130°.

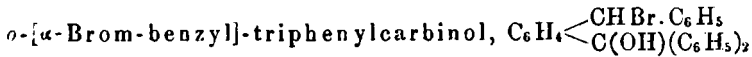
0.1778 g Sbst.: 0.5398 g CO₂, 0.1016 g H₂O.
 C₂₈H₂₄O₃. Ber. C 82.35, H 5.88.
 Gef. » 82.80, » 6.39.

Die Diacetylverbindung würde 80.0% C und 5.7% H verlangen.

¹⁾ Bl. [3], 35, 1124 [1906].

²⁾ Ebenda.

Auch beim Behandeln mit Bromwasserstoff in der Kälte wird nur die sekundärständige Hydroxylgruppe durch Brom ersetzt:

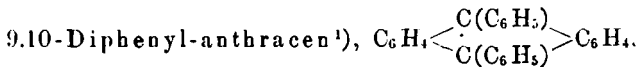


Löst man das Benzhydryl-benzhydrol in möglichst wenig Eisessig und setzt unter guter Kühlung überschüssige konzentrierte Eisessig-Bromwasserstofflösung hinzu, so scheidet sich obiges Bromprodukt als weiße Krystallmasse aus. Die aus Benzin umkrystallisierte Substanz zeigt den Schmp. 184° unter Zersetzung.

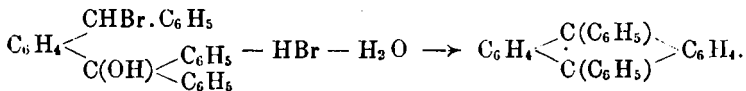
0.1688 g Sbst.: 0.0721 g Ag Br.

$C_{26}H_{21}OBr$. Ber. Br 18.65. Gef. Br 18.18.

Die Kühlung ist deshalb erforderlich, weil beim Erwärmen die Halogenwasserstoffsäure in anderer Richtung wirkt, nämlich Wasser abspaltend. Man erhält dann ein bromärmeres Substanzgemisch bezw. in der Siedehitze sogar eine bromfreie Substanz, die farblose Nadeln vom Schmp. 246° bildet. Es ist dies das



Dieses Anthracenderivat konnten wir auch aus dem *o*-Brombenzyl-triphenylcarbinol durch Entziehung eines Moleküls Bromwasserstoff und Wasser in Benzinlösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure in Form glänzender Prismen erhalten:



0.1576 g Sbst.: 0.5467 g CO_2 , 0.0771 g H_2O .

$C_{26}H_{18}$. Ber. C 94.55, H 5.45.

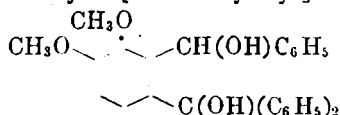
Gef. » 94.61, » 5.49.

Bei der Oxydation der Anthracen-Verbindung mit Chromsäure in Eisessiglösung in der Siedehitze entstand nicht, wie erwartet, das Anthrachinon (Schmp. 273°), sondern das *o*-Dibenzoyl-benzol²⁾.

$C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot C_6H_5 \text{ (1)} \\ \text{CO} \cdot C_6H_5 \text{ (2)} \end{array}$, vom Schmp. 148° und der Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_2$, wie durch eine Analyse erkannt wurde. Die Oxydation verlief demnach, unter Zerstörung des einen Anthracen-Benzolringes, in der Art wie Anthracen zu Phthalsäure oxydierbar ist.

¹⁾ Haller und Guyot, C. r. 138, 1252 [1904]. — Guyot und Catel. C. r. 140, 1461 [1905].

²⁾ B. 9, 32 [1876]. — C. 1905 (II), 138; 1906 (II), 1495; 1907 (I), 479; 1908 (II), 1739.

5.6-Dimethoxy-2-[α -benzhydryl]-benzhydrol,

120 g ätherischer Phenylmagnesiumbromid-Lösung wurde mit einer Lösung von 10 g Opiansäure in siedendem Anisol versetzt und zwei Stunden unter Rückfluß im Ölbad auf 160° erhitzt. Dann wurde die Hauptmenge des Anisols aus dem Kühler abgesaugt¹⁾, der Rückstand mit wäßriger Salzsäure zersetzt und das Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde zunächst mit Soda, dann mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt und schließlich der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Das im Kolben als braune, glasige Masse hinterbliebene Rohprodukt betrug 18 g, was einer Ausbeute von 90 % der Theorie entspricht. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin stellt die Verbindung schwach gelbe, sandige Krystallkörnchen vom Schmp. 215° dar.

0.2045 g Subst.: 0.5883 g CO₂, 0.1163 g H₂O.

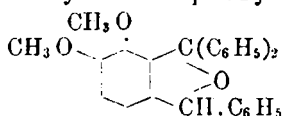
C₂₈H₂₆O₄. Ber. C 78.87, H 6.10.

Gef. » 78.46, » 6.36.

Die Substanz gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine Braunfärbung. Sie ist in Benzol löslich, in Alkohol und Äther schwer löslich, in Ligroin unlöslich.

Auch bei dieser Verbindung konnten wir mittels wasserentziehender Mittel nach zwei Richtungen hin Ringschluß erzielen — zu einem Phthalan- und einem Anthracen-Derivat.

6.7-Dimethoxy-1.1.3-triphenyl-phthalan,



Einige Gramm Dimethoxy-benzhydryl-benzhydrol wurden in Eisessig gelöst und zu der Lösung konzentrierte Salzsäure tropfenweise zugegeben. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde noch einige Zeit stehen gelassen, da sich aber nichts ausschied, so wurde die Substanz mit Wasser ausgefällt. Schmp. 119° (aus Alkohol).

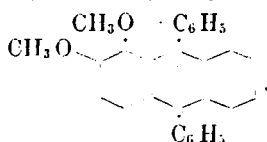
0.1889 g Subst.: 0.5685 g CO₂, 0.1020 g H₂O.

C₂₈H₂₄O₃. Ber. C 82.35, H 5.88.

Gef. » 82.08, » 6.05.

¹⁾ Durch Einhängen eines Saugrohres in den Kühler während des Siedens.

1.2-Dimethoxy-9,10-diphenyl-anthracen,



1 g Dimethoxy-benzhydryl-benzhydryl wurde in 300 ccm Chloroform gelöst. In diese Lösung wurde unter kräftigem Schütteln tropfenweise Schwefelsäure zugegeben, im ganzen mehrere Kubikzentimeter. Die große Menge des Lösungsmittels wurde deshalb angewandt, um die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure abzuschwächen, d. h. um möglichst Sulfurierung und Verharzung zu verhindern. Die Flüssigkeit färbte sich schwach grünlich unter starker Fluorescenzerscheinung. Das Gemisch wurde nun in Wasser von 0° eingetragen und hierauf ausgeäthert. Nach dem Waschen mit Soda und Wasser hinterblieb beim Verdampfen des Äthers ein rötlicher Rückstand. Dieser wurde aus Methylalkohol in Form farbloser, glänzender Blättchen vom Schmp. 167° umkrystallisiert.

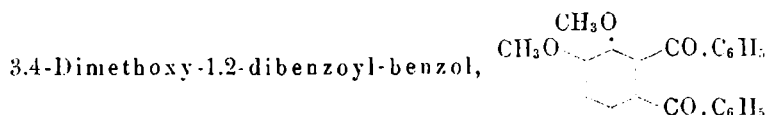
0.1958 g Sbst.: 0.6161 g CO₂, 0.1040 g H₂O.

C₂₈H₂₂O₂ Ber. C 86.15, H 5.64.

Gef. » 85.81, » 5.98.

Die Substanz ist in Benzol löslich, in Alkohol schwerer; sie gibt mit konzentrierter Schwefelsäure Gelbfärbung. Die in der Literatur schon verzeichneten Dimethoxy-diphenyl-anthracene vom Schmp. 279° und 280° sind mit obiger gleichlautenden Verbindung nicht identisch.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entstand nicht, wie erwartet, der Alizarin-dimethyläther, sondern unter Abspaltung eines Ringes im Anthracenkern resultierte das



Aus dem einige Zeit im Sieden gehaltenen Oxydationsgemisch fiel nach dem Erkalten auf Wasserzusatz eine orangefarbene Substanz aus, die sich aus Benzol-Ligroin umkrystallisieren ließ und dann bei 106° schmolz.

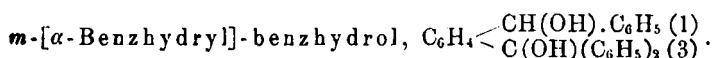
0.1817 g Sbst.: 0.5086 g CO₂, 0.0889 g H₂O.

C₂₂H₁₈O₄. Ber. C 76.30, H 5.20.

Gef. » 76.34, » 5.49.

Die schwach gelben Krystallkörner sind in Benzol, Aceton, Alkohol und Äther löslich, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin unlöslich.

Beim Übergießen mit Schwefelsäure färbt sich die Substanz blauschwarz.



Aus 5 g Isophthalaldehydsäure und 60 g Phenylmagnesiumbromid wurden 12 g des obigen Glykols in der eingangs beschriebenen Weise erhalten. Die Substanz krystallisiert aus Benzol in farblosen Warzen vom Schmp. 144° und zeigt gleiche Löslichkeitsverhältnisse wie das *o*-Benzhydryl-benzhydrol.

0.2206 g Sbst.: 0.6878 g CO₂, 0.1210 g H₂O.

C₂₆H₂₂O₂. Ber. C 85.24, H 6.01.

Gef. » 85.03, » 6.16.

Die Verbindung weist gegenüber dem beschriebenen *o*-Isomeren insofern einen Unterschied auf, als beim Behandeln mit Bromwasserstoff beide Hydroxyle durch Brom ersetzt werden und auch beide sich acetylieren lassen. Das Diacetylprodukt bildet weiße Krystalle (aus Alkohol) vom Schmp. 106°.

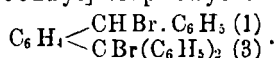
0.1833 g Sbst.: 0.5365 g CO₂, 0.0976 g H₂O.

C₃₀H₂₆O₄. Ber. C 80.00, H 5.77.

Gef. » 79.83, » 5.97.

Die Monoacetylverbindung verlangt C 82.4 und H 5.8 %.

m-[α -Brom-benzyl]-triphenyl-brom-methan,



5 g des *m*-Benzhydryl-benzhydrols wurden in einer dunklen Stöpsel- flasche mit einem Überschuß von Bromwasserstoff in Eisessig ver- setzt und dann unter zeitweiligem Schütteln drei Tage im Eisschrank stehen gelassen. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde dann auf einem Platinkonus abgesaugt und auf Ton gestrichen — schließ- lich aus Benzol umkrystallisiert.

0.1517 g Sbst.: 0.1150 g AgBr.

C₂₆H₂₀Br₂. Ber. Br 32.26. Gef. Br 32.25.

p-[α -Benzhydryl]-benzhydrol,



Bei der Terephthalaldehydsäure waren die Versuche zur Darstellung des aromatischen sekundär-tertiären Glykols mit Hilfe von Phenylmagnesiumbromid von großen Schwierigkeiten begleitet. Es bilden sich in diesem Falle gewisse kohlenstoffreichere Nebenprodukte,

welche die Isolierung des Glykols sehr erschwerten. Der Ansatz wurde mehrfach wiederholt und verlief trotz gleicher Bedingungen doch des öfteren verschieden.

Die Lösungen von 5 g Terephtbaldehydsäure in Anisol und 60 g Phenylmagnesiumbromid in Äther wurden vereinigt, im Ölbad auf 160° erhitzt und wie beim *o*-Isomeren angegeben aufgearbeitet.

Das bei der Wasserdampfdestillation hinterbliebene dunkelrote Rohprodukt bildete eine amorphe Masse, die Tendenz zu verharzen zeigte.

Sie konnte zunächst in Benzol gelöst und in einen großen Überschuß von Petroläther unter Umrühren eingeträufelt in ein gelbes, flockiges Pulver verwandelt werden. Beim Extrahieren des letzteren mit Alkohol erwies sich ein Teil als unlöslich (Schmp. 220°). Aus der Lösung schied sich beim Erkalten und Stehenlassen zunächst ein gelber Körper vom Schmp. 132° ab, dann als zweiter Anschuß ein brauner vom Schmp. 166°. Diese waren den Analysen zufolge nicht das gesuchte Glykol. Letzteres befand sich vielmehr noch in der Mutterlauge und konnte daraus erst durch Einengen (fast z. Tr.) erhalten werden. Aus Benzol-Ligroin, verdünntem Alkohol oder Eisessig scheidet sich die Substanz nur amorph ab. Schmp. 210° (nach vorhergehender Sinterung).

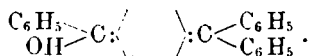
0.2090 g Stbst.: 0.6528 g CO₂, 0.1145 g H₂O.

C₂₆H₂₂O₂. Ber. C 85.24, H 6.01.

Gef. » 85.18, » 6.11.

Die erwähnten stark gefärbten Nebenprodukte vom Schmp. 132° und 166° ließen sich aus Alkohol gut umkrystallisieren; eine völlige Trennung der beiden war allerdings hierbei, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, nicht zu erzielen.

Bei der Analyse ergaben die gelben Krystalle vom Schmp. 132° einen Gehalt von 90.7 % C und 6.00 % H, die braunen vom Schmp. 166° einen solchen von 91.8 % C und 6.0 % H. Ähnliche Ergebnisse erhielten wir, als wir das amorphe Glykol (*p*-Benzhydryl-benzhydrol) der Vakuumdestillation unterwarfen: das feste, gelbe Destillat ergab bei der Analyse 90.6 % C und 6.3 % H. Es handelt sich also um sauerstoffarme Produkte, die durch Wassererspaltung aus dem *p*-Glykol zustande kommen. Die starke Färbung spricht für die chinoid Form:

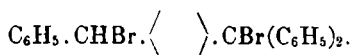


Eine solche Verbindung C₂₆H₂₀O verlangt 89.7 % C und 5.8 % H, das Anhydrid aus zwei Molekülen C₅₂H₃₈O 92.0 % C und 5.6 % H¹⁾.

¹⁾ Die Versuche mußten Ende des Sommersemesters 1914 abgebrochen werden und sollen nach Rückkehr des Hrn. Dr. Dr.-Ing. Remmert vom Kriegsschauplatz noch vertieft werden. Simonis.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff wurden im *p*-Benzhydrylbenzhydrol wie bei der *meta*-Verbindung beide Hydroxylgruppen durch Brom ersetzt.

p-[α -Brom-benzyl]-triphenyl-brom-methan,

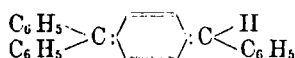


Man läßt das Glykol mehrere Tage vor Licht geschützt mit Eisessig-Bromwasserstoff-Lösung unter zeitweisem Schütteln stehen, saugt das ausgeschiedene Bromid auf einem Platinkonus ab und krystallisiert aus Petroläther um. Schmp. 142°. Die kleinen farblosen Nadeln sind in Äther, Aceton und Alkohol löslich, in Eisessig schwer löslich.

0.1591 g Sbst.: 0.1214 g AgBr.

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Br}_2$. Ber. Br 32.25. Gef. Br 32.47.

Unser Interesse an dieser Verbindung konzentrierte sich hauptsächlich darauf, entsprechend dem Befunde von Thiele¹⁾ bei dem Tetraphenyl-dibrom-*p*-xylole die beiden Bromatome zu eliminieren und so den chinoiden Kohlenwasserstoff $\text{C}_{26}\text{H}_{20}$



herzustellen. Diesbezügliche Versuche sind im Gange, aber noch nicht abgeschlossen.

Berlin, Organ. Labor. der Königl. Techn. Hochschule.

29. O. Hauser und A. Levite:

Über das Verhalten von Phenolen, Naphtholen und deren Carbonsäuren gegen vierwertiges Titan.

[II. Mitteilung²⁾.]

(Eingegangen am 30. Januar 1915.)

Titan-Phenol- und -Naphthol-carbonsäuren (Schluß).

Um die Richtigkeit der von uns aufgestellten Konstitution der Oxydititan-hexasalicylsäure³⁾ endgültig beweisen zu können, bedurfte es noch einer Molekulargewichtsbestimmung. Dabei stießen wir auf Schwierig-

¹⁾ B. 37, 1463 [1904]; vergl. auch B. 46, 660 [1913].

²⁾ B. 45, 2480 [1912].

³⁾ Auch kurzweg Dititan-salicylsäure von uns genannt.