

5. Es wird gezeigt, daß in den Fällen, wo der Niederschlag und Lösung nicht alle negativen Bestandteile teilen, für die Fällbarkeit des Radioelementes, ähnlich wie für die Adsorbierbarkeit, weniger die Anionen der Lösung als die negativen Bestandteile des Niederschlages maßgebend sind.

6. Den neuen Erfahrungen entspricht am besten folgende etwas modifizierte Formulierung der Fällungsregel: ein Radioelement wird in um so höherem Grade von einem schwer löslichen Niederschlage mitgefällt, je weniger löslich seine Verbindung mit dem negativen Bestandteil des Niederschlages ist.

7. Es wird gezeigt, daß bei der Fällung der Radioelemente mit Isotopen die Bildung fester Lösungen als der maßgebende Faktor angesehen werden muß, während in einem Falle, wie die Fällung des  $\text{ThBCl}_2$  mit  $\text{AgCl}$ , wo keine nahe chemische Analogie besteht, die Fällung hauptsächlich auf oberflächlicher Adsorption des Radioelementes beruht.

8. Das Wachsen der Krystalle und die Bildung fester Lösungen werden im Zusammenhange mit der Fällung und Adsorption der Radioelemente vom Standpunkte der neuen Vorstellungen über die auf der Oberfläche der Krystalle wirkenden Kräfte besprochen.

Karlsruhe i. B., Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

## 87. W. Schlenk und Max Brauns: Über einige Bis-triarylmethyle. [Über Triarylmethyle. XV.]

[Aus dem I. Chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 12. April 1915.)

### I. Einige Bis-triarylmethyle der Biphenyl-Reihe.

Vor drei Jahren hat J. Schmidlin<sup>1)</sup> irrtümlicherweise behauptet, daß das von Schlenk und Weickel dargestellte Tribiphenyl-methyl,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3 : \text{C} \dots$ , ein Gemisch sei von zwei verschiedenen isomeren Kohlenwasserstoffen, einem violetten und einem blauen. Eine Widerlegung dieser Meinung ist bereits erfolgt<sup>2)</sup>. Es wurde nämlich durch den einen von uns gezeigt, daß Schmidlins Präparat — im Gegensatz zu der Substanz von Schlenk und Weickel — auf Grund der Anwendung unreinen Ausgangsmaterials allerdings ein Gemisch von zwei verschiedenen Substanzen gewesen ist, und daß der von

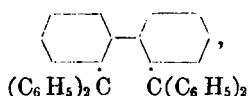
<sup>1)</sup> B. 45, 3171 [1912].

<sup>2)</sup> B. 46, 1475 [1913].

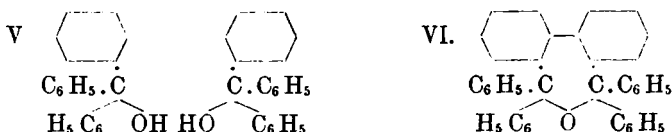


babin betonte, den Triarylmethylen vollkommen entsprechende große Sauerstoff-Empfindlichkeit ihrer tiefvioletten Lösung durchaus bestätigen und dem genannten Forscher nur Recht geben, wenn er in ihr ein Bis-triarylmethyl und nicht eine chinoide Verbindung sieht. Eine von uns ausgearbeitete vereinfachte Darstellungsmethode (s. unten) macht die interessante Substanz übrigens verhältnismäßig leicht zugänglich.

Im Anschluß an diese Arbeit haben wir noch Versuche ausgeführt über die Darstellung zweier Bis-triarylmethyle der Biphenylreihe, welche zur Verbindung IV stellungsisomer sind. Vor allem interessierte uns das *o,o'*-Biphenylen-bis-[diphenyl-methyl]:

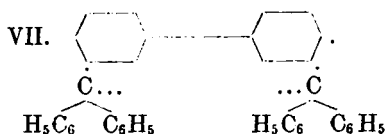


von welchem sich nicht voraussagen läßt, ob es zwei dreiwertige Kohlenstoffatome enthält oder den Ringschluß zu einem Tetraphenyldihydro-phenanthren eingehen wird, oder ob es endlich in einer *ortho*-chinoiden Valenzanordnung seinen Affinitätsausgleich suchen wird. Leider ist die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes nicht geglückt, weil das *o,o'*-Biphenylen-bis-[diphenyl-carbinol] (V.),

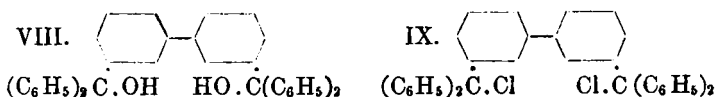


bei den Versuchen zu seiner Verwandlung in das entsprechende Bis-chlormethan an Stelle des letzteren stets nur ein sehr beständiges Anhydrid (Formel VI) lieferte.

Mit besserem Erfolg versuchten wir die Darstellung der isomeren *meta*-Verbindung, des *m,m'*-Biphenylen-bis-[diphenyl-methyls],

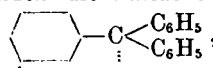
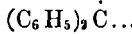


Nachdem die Darstellung des entsprechenden Bis-carbinols (VIII.) gelungen war, kamen wir nämlich über das Bis-chlormethan (IX.) glatt zu diesem Kohlenwasserstoff:

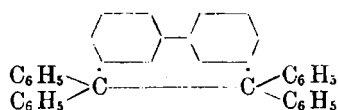


Zu unserer Überraschung ergab sich, daß zwischen dieser *meta*-Verbindung (VII.) und der entsprechenden *para*-Verbindung (Formel IV) beträchtliche Unterschiede bestehen. In festem Zustand ist die *meta*-Verbindung nämlich farblos; ihre Lösung zeigt nur eine orangefarbene Farbe und enthält den Kohlenwasserstoff zum größten Teil in farblosem, dimolekularem Zustande. Die Lösung wird dementsprechend beim ersten Schütteln mit Luft nicht endgültig entfärbt, sondern nach kurzem Stehen nimmt sie die ursprüngliche Farbe wieder an, eine Erscheinung, die sich bei weiterem Schütteln 8—10-mal wiederholt.

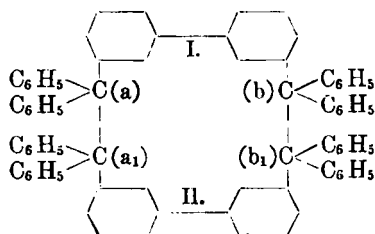
Wir glauben indessen nicht, daß aus den Unterschieden bezüglich der Farbtiefe und -intensität zwischen der *para*- und *meta*-Verbindung auf prinzipielle Konstitutionsunterschiede der beiden Körper geschlossen werden darf. Es liegt eben hier ein sehr stark ausgeprägtes Beispiel vor für die starke Beeinflussung der optischen Eigenschaften durch die relative Stellung zweier vorhandener farbgebender Gruppen.

Nachdem wir erst vor kurzem die Tatsache feststellen konnten, daß im Tetraphenyl-*m*-xylylen, , ein intramolekularer Ausgleich der Valenzüberschüsse der zwei dreiwertigen Kohlenstoffatome (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C... 

er Ausgleich der Valenzüberschüsse der zwei dreiwertigen Kohlenstoffatome (vermutlich aus sterischen Gründen) nicht stattfindet, konnte es nicht überraschen, daß unsere Biphenylen-Verbindung ihren Valenzausgleich nicht etwa in der durch die folgende Formel ausgedrückten Weise:



betätigt; denn hier werden jedenfalls auch die räumlichen Verhältnisse dies nicht zulassen. Indessen hat uns die tatsächlich vorhandene, allerdings sehr labile Absättigung durch Bildung eines dimeren Produktes, welches wegen seiner Farblosigkeit keinen dreiwertigen Kohlenstoff enthalten kann, doch einigermaßen überrascht. Denn die einzige Formel, die uns für unseren dimeren Kohlenwasserstoff sinngemäß erscheint, nämlich die folgende:



befremdet zweifellos wegen des vorhandenen Kohlenstoff-Zwölfringes. Indessen scheint uns die Tatsache, daß das Molekül der Verbindung aus zwei vollkommen gleichen Hälften zusammengesetzt ist (wie die punktierte Linie andeutet), die Erklärung für die Existenzmöglichkeit des Zwölfringes zu geben. Kohlenstoffatom a und b befinden sich eben, eine gewisse Starrheit der Struktur natürlich vorausgesetzt, im Radikal I genau in demselben Abstand von einander, wie Kohlenstoffatom  $a_1$  und  $b_1$  im Radikal II.

### Experimentelles.

*p,p'*-Biphenylen-bis-[dibiphenyl-carbinol] (Formel II).

30 g *p*-Jod-biphenyl in 100 ccm absolutem Äther werden mit 10 g nach v. Baeyer stark aktiviertem Magnesiumpulver  $2\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann gießt man die entstandene Grignardsche Lösung in einen bereit gehaltenen Kolben vom überschüssigen Magnesium ab, fügt 100 ccm trocknes Benzol hinzu und trägt unter erneutem Erhitzen am Rückflußkühler in kleinen Portionen 5 g *p,p'*-Biphenyldicarbonsäure-dimethylester (fein gepulvert) ein. Die Lösung färbt sich grün. Nach 4-stündigem Sieden läßt man erkalten und zersetzt dann mit Eis und verdünnter Schwefelsäure. Dabei scheidet sich ein Teil des gebildeten Bis-carbinols gleich ab. Die Substanz wird abfiltriert und aus Xylol umkrystallisiert; sie ist dann rein. Den in der benzolisch-ätherischen Lösung noch vorhandenen Anteil erhält man, indem man die Lösung stark einengt und schließlich Gasolin zusetzt. Die ausgeschiedene Substanz wird einige Mal aus Xylol umkrystallisiert.

0.1277 g Sbst.: 0.4258 g  $\text{CO}_2$ , 0.0682 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{O}_2$ . Ber. C 90.51, H 5.63.

Gef. » 90.94, » 5.97.

Die Substanz krystallisiert aus Xylol in farblosen, sehr kleinen Nadelchen. Sie schmilzt nach dem Trocknen im Vakuum (bei  $120^\circ$ ) nach kurzem Sintern etwas oberhalb  $260^\circ$ . Konzentrierte Schwefelsäure wird von ihr außerordentlich intensiv violett (blautichiger als durch Tribiphenyl-carbinol) gefärbt. Die violette Lösung zeigt im Spektroskop ein intensives Absorptionsband bei  $\lambda =$  ungefähr 610—480, das gegen den roten Teil des Spektrums scharf, weniger scharf gegen Blau abgegrenzt ist.

*p,p'*-Biphenylen-bis-[dibiphenyl-chlormethan] (Formel III).

Man leitet in eine siedende Lösung von reinem Carbinol in Xylol, dem man einige ccm Acetylchlorid zugesetzt hat,  $\frac{1}{2}$  Stunde lang

trocknen Chlorwasserstoff und destilliert dann das Xylol zum größten Teil ab. Das Bis-chlormethan scheidet sich beim Erkalten in kleinen farblosen (oder ganz schwach violetten) Nadeln ab; durch Zusatz von Gasolin wird die Ausscheidung vervollständigt. Die Substanz enthält 1 Molekül Krystallxylol (ber. 11.6%; gef. 10.4%), das durch Erhitzen im Vakuum auf 130° entfernt werden kann. Sie schmilzt (krystallxylolhaltig) bei etwa 271° nach vorausgehendem Sintern.

0.2091 g Sbst. entsprachen 4.55 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>63</sub>H<sub>44</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 8.25. Gef. Cl 7.72.

In geschmolzenem Phenol löst sich die Verbindung mit äußerst intensiver dunkelvioletter Farbe.

*p,p'*-Biphenylen-bis-[dibiphenyl-methyl] (Formel I).

2 g *p,p'*-Biphenylen-bis-[dibiphenyl-chlor-methan] in 75 ccm Benzol werden mit 10 g trockner Kupferbronze  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Kohlensäure gekocht, wobei sich die Lösung intensiv blau färbt. Aus der prächtigen, unter Luftabschluß abfiltrierten Lösung scheidet sich der Kohlenwasserstoff beim Erkalten und Kühlen mit Eis in schönen dunklen Nadeln mit starkem grünen Metallglanz ab. Die blaue Lösung zeigt ein Absorptionsband bei  $\lambda =$  etwa 660—570.

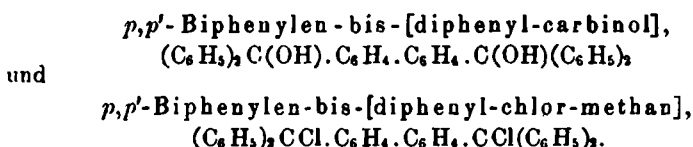
0.0708 g Sbst.: 0.2420 g CO<sub>2</sub>, 0.0391 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>63</sub>H<sub>44</sub>. Ber. C 94.42, H 5.58.

Gef. > 93.71, > 6.17.

Auf eine Molekulargewichts-Bestimmung mußte leider verzichtet werden, weil die Verbindung, wenn sie einmal getrocknet ist, von den in Betracht kommenden Lösungsmitteln zu schwer gelöst wird. Doch dürfte die Verbindung sicherlich monomolekular sein, da ihre prächtig blauen Lösungen beim Schütteln mit Luft augenblicklich entfärbt werden, ohne daß die Farbe zurückkehrt; ein Gleichgewicht zwischen zwei Lösungsformen besteht demnach hier nicht.

Das bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs (in benzolischer Lösung) durch Luftsauerstoff gebildete Peroxyd ließ sich nicht in analysenreinem Zustande gewinnen. Es schied sich bei Zusatz von Gasolin zur benzolischen Lösung in Form eines feinen, weißen Pulvers aus, welches bei den Versuchen zur Reinigung aus keinem Lösungsmittel krystallinisch erhalten werden konnte. Eine Analyse ergab 87.46% C und 5.8% H, während sich für ein normales Superoxyd (C<sub>63</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 90.73% C und 5.37% H berechnen würden.



Beide Verbindungen sind bereits von Tschitschibabin<sup>1)</sup> dargestellt und beschrieben worden. Tschitschibabin erhielt das Bis-carbinol aus dem  $p,p'$ -Biphenylen-dicarbon säure-dimethylester,  $CH_3O_2C.C_6H_4.C_6H_4.CO_2CH_3$ , durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid. Da der genannte Dicarbon säureester umständlich und kostspielig darzustellen ist, verwendeten wir an seiner Stelle das bequem zugängliche  $p,p'$ -Dibenzoyl-biphenyl,  $C_6H_5.CO.C_6H_4.C_6H_4.CO.C_6H_5$  (dessen Darstellung s. unten).

12 g Brombenzol werden in 100 ccm Äther in die Grignardsche Magnesiumverbindung übergeführt. Die erhaltene Lösung läßt man zu einer Suspension von 9 g Dibenzoyl-biphenyl in 100 ccm Benzol zulaufen. Es tritt unter Aufkochen Reaktion ein, das Diketon geht rasch in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich violett. Man erhitzt auf dem Wasserbad 3 Stunden zum Sieden, läßt erkalten, fügt noch 100 ccm Benzol hinzu und zersetzt mit Eis und verdünnter Schwefelsäure. Die benzolisch-ätherische Lösung wird abgehoben, mit Natriumsulfat kurz getrocknet und auf dem Wasserbad ziemlich weit eingengt. Der Rückstand scheidet das Bis-carbinol beim Stehen im Eisschrank in Krystallen aus. Man krystallisiert aus wenig Benzol um. Ausbeute 10 g.

Die Eigenschaften der Verbindung sind bereits von Tschitschibabin (l. c.) beschrieben. Die aus Benzol umkrystallisierte Substanz enthält 1 Mol. Krystallbenzol (ber. 13.09 %; gef. 13.13 %); durch Trocknen im Vakuum bei 100° läßt sie sich davon befreien. Die gelbrote Lösung des Carbinols in Eisessig-Schwefelsäure zeigt ein starkes Absorptionsband bei  $\lambda =$  etwa 550—480.

0.1384 g Sbst.: 0.4462 g  $CO_2$ , 0.0752 g  $H_2O$ .

$C_{28}H_{30}O_2$ . Ber. C 88.03, H 5.79.

Gef. » 87.93, » 6.08.

Die Überführung des Bis-carbinols in das entsprechende Bis-chlormethan geschah in folgender Weise: 8 g Bis-carbinol wurden in 120 ccm trockenem Äther gelöst. Die Lösung wurde bei Zimmer-temperatur mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und dann mit 20 ccm Acetylchlorid versetzt. Die Lösung wurde etwas eingengt, worauf sich beim Stehen im Eisschrank das Bis-chlormethan als weiße Krystallmasse ausschied. Die Eigenschaften entsprechen der Beschreibung, welche Tschitschibabin (l. c.) gegeben hat.

<sup>1)</sup> B. 40, 1812 [1907].

*p,p'*-Dibenzoyl-biphenyl,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Biphenyl in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid erhielt N. Wolf<sup>1)</sup> ein Gemisch von Mono- und Di-benzoyl-biphenyl. Irgend welche Angaben über die Bedingungen, unter welchen Wolf die Reaktion ausführte, fehlen.

Eine Vorschrift, nach welcher die Einwirkung so geleitet wird, daß ausschließlich Monobenzoyl-biphenyl (Phenyl-biphenylketon) entsteht, wurde von dem einen von uns bereits gegeben<sup>2)</sup>. Wir haben nun auch die Bedingungen ermittelt, unter welchen die Darstellung des Dibenzoyl-biphenyls leicht ausgeführt werden kann.

Man erwärmt in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolben 50 g Benzoylchlorid mit 50 g wasserfreiem Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad und trägt in kleinen Portionen 20 g Biphenyl ein. Unter häufigem Umschütteln setzt man das Erwärmen fort, bis die ganze Masse fest geworden ist. Dann läßt man erkalten und zersetzt mit Eis. Zur vollständigeren Entfernung des Aluminiumchlorids wird das rötlichgelbe Produkt noch tüchtig mit Wasser in einer Reibschale verrieben. Schließlich wird das Wasser abgepreßt und die Substanz (zur Entfernung von Benzoylchlorid usw.) mit wenig Alkohol ausgekocht. Den Rückstand krystallisiert man aus siedendem Nitrobenzol um. Ausbeute etwa 28 g.

Das Dibenzoyl-biphenyl wird so in silberweißen, schillernden Blättchen vom Schmp. 216° gewonnen. Es ist unlöslich in Alkohol, Äther und kaltem Benzol, ziemlich reichlich löslich in heißem Nitrobenzol und in heißem Pyridin.

*p,p*-Biphenylen-bis-[diphenyl-methyl] (Formel IV).

Die Darstellung des ungesättigten Kohlenwasserstoffes kann nach einer Vorschrift von Tschitschibabin<sup>3)</sup> geschehen. Besonders schön erhält man ihn bei folgender Arbeitsweise:

2 g Biphenylen-bis-[diphenyl-chlor-methan] werden in 25 ccm Benzol mit getrockneter Kupferbronze einen Tag lang auf der Maschine geschüttelt. Als Gefäß benutzt man zweckmäßig einen Kolben, wie er für die Darstellung der Metallketylen<sup>4)</sup> beschrieben wurde; nach der Verdrängung der Luft und der Beschickung wird derselbe zugeschmolzen. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv rotviolett. Sie wird in der für die Darstellung von Metallketylen<sup>5)</sup> beschriebenen Weise in ein zweites analoges Gefäß filtriert und dann mit Gasolin bis zum

<sup>1)</sup> B. 14, 2031 [1881].

<sup>2)</sup> Vanino, Handbuch der präparat. Chemie II, 515 [1914].

<sup>3)</sup> B. 40, 1818 [1907].

<sup>4)</sup> B. 46, 2843 [1913].

<sup>5)</sup> B. 46, 2844 [1913].



Auftreten eines Niederschlages versetzt. Darauf schmilzt man auch die zweite Röhre zu und stellt sie einige Tage in den Eisschrank. Der Kohlenwasserstoff scheidet sich dann in schönen Krystallblättchen von starkem, grünem Metallglanz ab; er kann dann ganz in der für die Gewinnung der Metallketyle beschriebenen Weise isoliert werden. Man erhält dann die Verbindung als dunkles Pulver von grünem Metallglanz.

0.1250 g Sbst.: 0.4319 g CO<sub>2</sub>, 0.0688 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>. Ber. C 94.21, H 5.79.  
 Gef. » 94.21, » 6.16.

(Die für die Analyse bestimmte Substanz wurde zur vollkommenen Reinigung vor dem Filtrieren und Trocknen noch mit etwas kaltem Benzol kurz digeriert.)

Die von Tschitschibabin gegebene Beschreibung können wir bestätigen. Die intensiv rotviolette Lösung zeigt ein Absorptionsband bei  $\lambda =$  etwa 600—540.

Der Versuch der Molekulargewichtsbestimmung scheiterte daran, daß die Substanz, sobald sie einmal getrocknet ist, schwer löslich ist.

*m,m'*-Biphenylen-bis-[diphenyl-carbinol] (Formel VIII).

18 g Brombenzol wurden in 100 ccm Äther in die Grignardsche Magnesiumverbindung übergeführt. Dazu wurde eine Lösung von 5 g *m,m'*-Biphenylen-dicarbonsäure-dimethylester (dargestellt nach Ullmann<sup>1)</sup>) in 100 ccm Benzol gefügt, worauf die Flüssigkeit 48 Stunden lang auf dem Wasserbad im Sieden erhalten wurde. Dann wurde mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die ätherisch-benzolische Lösung getrocknet und eingedampft. Der zähflüssige Rückstand wurde zunächst mit Ligroin verrieben, wobei er ziemlich fest wurde. Dann wurde die Substanz in siedendem Eisessig gelöst. Beim Erkalten schied sich aus der konzentrierten Lösung das Carbinol farblos und krystallinisch ab. Ausbeute 8 g.

Zur Reinigung läßt sich die Verbindung aus wenig siedendem Xylol umkrystallisieren.

Analyse der bei 100° im Vakuum getrockneten Substanz:

0.1062 g Sbst.: 0.3440 g CO<sub>2</sub>, 0.0607 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 88.03, H 5.79.  
 Gef. » 88.34, » 6.32.

Die Substanz krystallisiert in kleinen, flachen Prismen und Täfelchen vom Schmp. 183—184°. Sie färbt konzentrierte Schwefelsäure orangerot.

<sup>1)</sup> A. 332, 73 [1904].

*m,m'*-Biphenylen-bis-[diphenyl-chlor-methan] (Formel IX).

5 g des entsprechenden Bis-carbinols werden mit 50 g Acetylchlorid und 50 ccm Benzol  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler gekocht, worauf man die klare Lösung vollständig abdampft. Die als Rückstand hinterbleibende Krystallmasse wird mit Ligroin gewaschen.

0.1426 g Sbst. verbrauchen 5.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 12.79. Gef. Cl 12.45.

Kleine, lanzettförmige Kryställchen vom Schmp. 175—176°. Ziemlich leicht löslich in Benzol. Färbt Phenol intensiv dunkelbraun.

*m,m'*-Biphenylen-bis-[diphenyl-methyl] (Formel VII).

Erhitzt man eine benzolische Lösung von *m,m'*-Biphenylen-bis-[diphenyl-chlor-methan] unter Luftausschluß mit Kupferbronze, so entsteht eine orangerote Flüssigkeit, welche sehr sauerstoffempfindlich ist, beim Schütteln mit Luft indessen nicht ganz entfärbt wird, sondern hellgelb bleibt. Da offenbar der empfindliche Kohlenwasserstoff das Kochen mit Benzol nicht verträgt, wurde seine Darstellung in folgender Weise ausgeführt:

1.5 g Bis-chlormethan wurden mit 12 ccm Benzol und 8 g Quecksilber unter Kohlendioxyd eingeschmolzen. Das Reaktionsgemisch wurde dann 24 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die Flüssigkeit nahm dabei eine orangerote Färbung an. Die Lösung wurde alsdann unter Kohlendioxyd durch gehärtetes Filtrierpapier filtriert und bis zur bleibenden Trübung mit Gasolin versetzt, worauf sie wieder eingeschmolzen wurde. (Bezüglich der Apparatur siehe das unter *p,p'*-Biphenylen-bis-[diphenyl-methyl] Gesagte.) Beim Stehen im Eisschrank schied sich der Kohlenstoff im Lauf einiger Tage in Form vollkommen farbloser, kurzer, spitzer Nadeln an der Wandung des Gefäßes ab.

0.1203 g Sbst.: 0.4138 g CO<sub>2</sub>, 0.0663 g H<sub>2</sub>O.

[C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>]<sub>n</sub>. Ber. C 94.21, H 5.79.

Gef. » 93.81, » 6.12.

Die in festem Zustand vollkommen farblose Substanz löst sich leicht in Benzol. Die Lösung nimmt die orangerote Farbe der ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit wieder an; sie zeigt im Spektroskop zwei Absorptionsbanden, nämlich ein intensives bei  $\lambda$  512—520 und ein schwaches bei  $\lambda$  481—493. Beim Schütteln mit Luft wird die Lösung sofort entfärbt; nach einigen Sekunden tritt dann wieder die ursprüngliche Farbe auf. Dies Phänomen der Entfärbung und Wiederfärbung läßt sich bei vorsichtigem Schütteln mit Luft 8—10-mal nach einander beobachten, bis schließlich die Entfärbung endgültig ist. Diese bei Triarylmethylen durchaus nicht ungewöhnliche Erscheinung,

läßt darauf schließen, daß in der Lösung ein beträchtlicher Teil der Substanz assoziiert sein muß. Damit in Übereinstimmung befindet sich das Resultat einer ausgeführten Molekulargewichtsbestimmung, welches erkennen läßt, daß in einer etwa 3-prozentigen benzolischen Lösung des Kohlenwasserstoffs bei der Gefrierpunkttemperatur des letzteren weitaus der Hauptteil der Substanz als dimere Verbindung vorhanden ist.

0.4800 g Sbst. gaben in 14.82 g Benzol eine Depression von  $0.184^{\circ}$ . Dies entspricht einem Mol.-Gew. von 880, während sich für  $C_{28}H_{28}$  der Wert 484, für  $[C_{28}H_{28}]_2$  der Wert 968 berechnen würde.

Ein reines, krystallisiertes Superoxyd des Bis-triarylmethyls zu isolieren gelang nicht.

Anhydro-*o, o'*-Biphenylen-bis-[diphenyl-carbinol]  
(Formel VI).

Das innere Anhydrid des *o, o'*-Bis-carbinols erhielten wir, als wir aus dem Reaktionsprodukt von Diphensäure-dimethylester mit Phenylmagnesiumbromid, dem unreinen, schlecht krystallisierenden Bis-carbinol, durch Behandeln mit Chlorwasserstoff und Acetylchlorid das *o, o'*-Biphenylen-bis-[diphenyl-chlor-methan] darstellen wollten.

Die Substanz bildet kleine farblose Kryställchen vom Schmp.  $291-293^{\circ}$ . Sie ist leicht löslich in Benzol, schwerer in hochsiedendem Benzin, sehr schwer in Aceton und Eisessig.

Zur Analyse wurde der Körper aus einem Gemisch von Eisessig (4 Tle.) und Benzol (1 Tl.) umkrystallisiert. Er enthielt dann 1 Mol. Krystall-Eisessig, der beim Trocknen im Vakuum bei  $110^{\circ}$  entwich. (Gef. 12.95 %; ber. 12.44 %).

0.1232 g Sbst.: 0.4104 g  $CO_2$ , 0.0676 g  $H_2O$ .

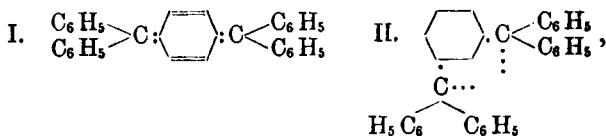
$C_{28}H_{28}O$ . Ber. C 91.10, H 5.64.

Gef. » 90.85, » 6.09.

Die Verbindung erwies sich beim Versuch der Substitution des Sauerstoffs durch Chlor sehr beständig. So wurde sie z. B. nach dem Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Phosphortrichlorid-Lösung unverändert zurückerhalten.

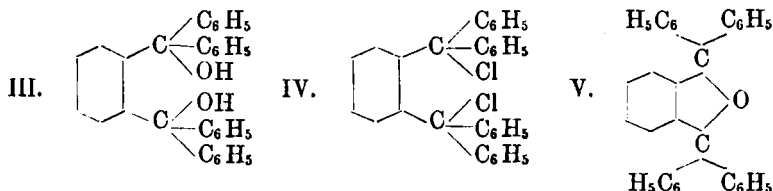
## II. Versuche zur Darstellung von Tetraphenyl-*o*-xylylen.

Der Unterschied in der Affinitätsverteilung bei Thieles Tetraphenyl-*p*-xylylen (I.) und dem von uns kürzlich beschriebenen Tetraphenyl-*m*-xylylen (II.):



zwei stellungsisomeren Kohlenwasserstoffen, ließ uns eine Untersuchung über die entsprechende *ortho*-Verbindung, das Tetraphenyl-*o*-xylylen, interessant erscheinen. Leider ist es uns bis jetzt nicht gelungen, diesen Kohlenwasserstoff zu erhalten, da sich seiner Darstellung eine experimentelle Schwierigkeit entgegenstellte.

Der normale Weg zur Gewinnung von Tetraphenyl-*o*-xylylen wäre der, daß man zunächst das entsprechende Bis-carbinol, das Tetraphenyl-*o*-xylylenglykol (III.) darstellt, dieses in das Tetraphenyl-*o*-xylylendichlorid (IV.)



überführt und letzterem durch Metall das Halogen entzieht. Leider erwies sich die Durchführung dieses Weges nicht möglich. Es gelang zwar, das Tetraphenyl-*o*-xylylenglykol (III.) zu erhalten; aber alle Versuche, diese Verbindung in das entsprechende Dichlorid zu verwandeln, scheiterten daran, daß sich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff, Acetylchlorid, Sulfurylchlorid und von Phosphorpentachlorid unter den verschiedensten Bedingungen an Stelle des chlorierten Produktes einfach ein Anhydrid, das sehr stabile Tetraphenyl-phthalan (V.) bildete.

Wir haben daher die Versuche zur Synthesierung des gesuchten Kohlenwasserstoffes in dieser Richtung eingestellt, werden aber, sobald die Umstände es erlauben, Experimente darüber anstellen, ob derselbe etwa aus Diphenylketen und *o*-Chinon zu erhalten ist, entsprechend der interessanten Staudingerschen Synthese des Tetraphenyl-*p*-xylylens (Tetraphenyl-chino-dimethan) aus Diphenylketen und *p*-Chinon<sup>1)</sup>.

#### Experimentelles.

##### Tetraphenyl-*o*-xylylenglykol (Formel III).

Man führt 30 g Brombenzol in 100 ccm Äther in die Grignard-sche Magnesiumverbindung über, fügt dazu eine Lösung von 20 g Phthalophenon in 200 ccm Benzol und erhitzt 24 Stdn. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkelorange. Man zersetzt nun das Reaktionsgemisch mit Eis und verdünnter Schwefelsäure, hebt die benzolische Schicht ab und trocknet

<sup>1)</sup> B. 41, 1355 [1908].

sie mit Natriumsulfat. Dann wird das Benzol aus dem Wasserbad möglichst vollständig abgedampft. Der hinterbleibende Rückstand erstarrt nach dem Erkalten beim Reiben mit dem Glasstab fast vollkommen. Er wird mit etwas Äther gewaschen und aus einem Benzol-Benzin-Gemisch umkrystallisiert. Ausbeute etwa 18 g.

0.1131 g Sbst.: 0.3607 g  $\text{CO}_2$ , 0.0630 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2$ . Ber. C 86.88, H 5.88.

Gef. » 86.92, » 6.19.

Die Verbindung bildet prismatische Krystalle; die nach vorausgehendem Sintern bei  $198^\circ$  schmelzen. Sie ist leicht löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Ligroin. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkel-orangegelber Farbe.

#### Tetraphenyl-phthalan (Formel V).

Das beschriebene Tetraphenyl-*p*-xylylenglykol geht unter der Einwirkung der verschiedensten wasserentziehenden Mittel leicht in das Anhydrid über. Kocht man z. B. die Lösung der Verbindung in nicht zu viel Eisessig 10 Minuten am Rückflußkühler und läßt dann erkalten, so erstarrt die Flüssigkeit durch Ausscheidung des Tetraphenyl-phthalans.

0.0955 g Sbst.: 0.3164 g  $\text{CO}_2$ , 0.0505 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}$ . Ber. C 90.56, H 5.66.

Gef. » 90.37, » 5.87.

Nadeln vom Schmp.  $174\text{--}175^\circ$ . In konzentrierter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe löslich.