

Über einige neue aromatische Kohlenwasserstoffe.

Von Dr. **Guido Goldschmidt**,
Privatdocent der Chemie an der Wiener Universität.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1881.)

Vor einer längeren Reihe von Jahren hat Zincke eine Reaction entdeckt, welche zur Bildung einer neuen Classe aromatischer Kohlenwasserstoffe führt. Diese interessanten neuen Substanzen entstehen, wenn Benzylchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und fein vertheilten Metallen, namentlich Zinkstaub erhitzt wird unter Austritt von Salzsäure. Neben dieser als vorherrschend anzusehenden Reaction gehen secundäre Umsetzungen her, vermöge welcher in allen Fällen sehr hochsiedende, grösstentheils unkrystallisirbare und zur Untersuchung ungeeignete Producte entstehen. Von den in Rede stehenden Kohlenwasserstoffen hat Zincke die Anfangsglieder der Reihe, das Benzylbenzol oder Diphenylmethan¹ und das Benzyltoluol oder Tolyphenylmethan² einer eingehenden Untersuchung unterworfen, nach welcher die von Zincke a priori für dieselben in Anspruch genommene Constitution und die Formeln Benzylbenzol $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$ und Benzyltoluol $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$ sich als richtig erwiesen. Später zeigten Plascuda und Zincke³, dass das beschriebene Benzyltoluol ein Gemenge zweier isomerer Kohlenwasserstoffe sei. Ferner sind von Verbindungen mit analoger Constitution noch dargestellt worden: Das Äthylbenzylbenzol $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-C_2H_5$ von Walker⁴ das Benzylpara- und Benzylisoxylol $C_6H_5-CH_2-C_6H_3-(CH_3)_2$

¹ Liebig's Ann. 159, pag. 367.

² Ebendasselbst 161, pag. 93.

³ Ber. d. d. chem. Gesellsch. V, pag. 906.

⁴ Ebendas. IV pag. 686.,

von Zincke.¹ Wehnen² hat das Benzylbenzol selbst auf Benzylchlorid bei Gegenwart von Zinkstaub einwirken lassen und gelangte hiebei zu zwei isomeren Dibenzylbenzolen $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_5$, welche übrigens bereits früher von Zincke als Nebenproduct bei der Benzylbenzol-Darstellung beobachtet worden sind und die auch Baeyer³ bereits durch Condensation von Formaldehyd und Diphenylmethan dargestellt hatte. Auch das Dibenzyltoluol ist als Nebenproduct bei der Bereitung des Benzyltoluols von Weber und Zincke⁴ aufgefunden worden. Das Benzylcymol hat Mazzara⁵ aus Campher-cymol nach dem Zincke'schen Verfahren erhalten und beinahe gleichzeitig wurde dasselbe auch von Weber beschrieben.⁶

Von nicht der Benzolreihe angehörenden Kohlenwasserstoffen ist nur das Naphtalin auf seine Reactionsfähigkeit mit Benzylchlorid untersucht worden. Froté⁷ fand, das es ebenfalls unter den beschriebenen Umständen unter Salzsäureaustritt Condensation stattfindet und dass der im Wesentlichen hiebei entstehende Körper, Benzylnaphtalin $C_6H_5-CH_2-C_{10}H_7$ sei. Eine ausführlichere Untersuchung desselben hat Miquel⁸ geliefert.

Es schien mir nicht uninteressant, zu untersuchen, ob die Zincke'sche Reaction auch auf höhere aromatische Kohlenwasserstoffe mit Erfolg angewendet werden könne, was wie aus Folgendem ersichtlich der Fall ist und habe ich vorläufig Diphenyl, Fluoren, Phenanthren und Stilben in dieser Richtung geprüft.

1. Diphenyl und Benzylchlorid.

Man erwärmt 4 Theile Benzylchlorid mit 5 Theilen Diphenyl bis zur Lösung des letzteren im Wasserbade; auf Zusatz von Zinkstaub erfolgt bei 100° schon nach einiger Zeit eine heftige Reaction. Es entweicht Salzsäure in Menge, die Flüssigkeit färbt sich zuerst tief dunkelblau, dann violett, schliesslich roth. Man

¹ Ber. d. d. chem. Gesellsch. IV, pag. 769.

² Ebendas. IX, pag. 309.

³ Ebendas. VI, „ 219.

⁴ Ebendas. VI, „ 119.

⁵ Gazz. chim. ital. 8, pag. 508.

⁶ Inauguraldissertation.

⁷ Compt. rendu. 76, pag. 639.

⁸ Bull. soc. chim. (2) 26, pag. 2.

entfernt das Gefäss zweckmässig aus dem Bade, bis die Heftigkeit der Einwirkung abgenommen hat und erwärmt dann wieder so lange als noch Salzsäure entweicht. Dann giesst man die noch warme Flüssigkeit vom überschüssigen Zink in eine Retorte ab. Bei der nun vorgenommenen Destillation entfärbt sich die Masse, sobald sie ins Sieden kommt. Die bis 310° übergelenden, hauptsächlich aus Diphenyl nebst wenig Benzylchlorid und geringen Mengen der neuen Kohlenwasserstoffe bestehenden Antheile, wurden jedesmal gesondert aufgefangen und bei neuen Darstellungen mit verwendet. Hierauf wurde das Thermometer entfernt und von dem Rückstande etwa die Hälfte abdestillirt. Der in der Retorte zurückbleibende dickflüssige Rückstand wurde nicht weiter berücksichtigt, nachdem mehrere übereinstimmende Versuche ergeben hatten, das daraus nur, nicht charakterisierbare, dicke Öle zu erhalten waren, aus welchen sich nach langem Stehen sehr geringe Mengen Anthracen abschieden, welches durch Schmelzpunkt und Alizarinbildung identificirt wurde.

Die Destillate waren hellgelbe, blau fluorescirende, angenehm aromatisch riechende Öle, die nach einiger Zeit theilweise erstarrten. Die Krystalle wurden durch Filtration an der Luftpumpe von dem flüssig gebliebenen Theile getrennt, dieser nochmals destillirt, die flüssigen Destillate in eine Kältemischung gestellt, in welcher eine geringe Quantität sich krystallinisch ausschied. Nach der Filtration wurde versucht, das Öl mit Wasserdämpfen zu destilliren, in der Erwartung, dasselbe dadurch vollständig zum Erstarren zu bringen. Es war aber selbst bei grösserer Spannung des Wasserdampfes nicht möglich erhebliche Quantitäten überzutreiben. Hingegen wurde ein beinahe farbloses Destillat erhalten, als das durch Chlorcalcium getrocknete Öl unter vermindertem Drucke destillirt wurde. Nach wochenlangem Stehen war eine beträchtliche Krystallisation eingetreten, welche durch Filtration wieder vom flüssigen getrennt wurde; durch Wiederholung des beschriebenen Verfahrens mit dem letzteren konnte schliesslich beinahe alles in feste Form gebracht werden.

Die zuerst ausgeschiedenen Krystallisationen unterschieden sich von den später erhaltenen schon durch ihr Aussehen,

während jene aus kleinen Blättchen bestanden, hatten diese eine deutlich nadelförmige Ausbildung und manchmal eine beträchtliche Länge; sie waren immer glasartig, durchsichtig. Es war also die Annahme gerechtfertigt, es hätten sich hier wahrscheinlich zwei isomere Benzyl-diphenyle gebildet, wenn man für den Vorgang einen der Zincke'schen Reaction entsprechenden Verlauf voraussetzte.

Die erste Krystallisation ist in den meisten Fällen sehr leicht zu reinigen, es genügt nach dem Pressen zwischen Fliesspapier gewöhnlich einmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist um einen durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr veränderlichen Schmelzpunkt zu finden. Häufig enthalten auch die Mutterlaugen nichts weiter als diesen Kohlenwasserstoff, während manchmal aus ihnen noch von der zweiten Verbindung gewonnen wird, welche in den späteren Ausscheidungen der öligen Destillate die vorherrschende ist. Ebenso hat man auch in den letzteren häufig nicht unbeträchtliche Mengen von dem schwerer löslichen Kohlenwasserstoffe durch fractionirte Krystallisation abzuscheiden.

Ich nenne den als Blättchen zuerst erhaltenen Kohlenwasserstoff, Para-Benzyl-diphenyl, den später als Nadeln gewonnenen Isobenzyl-diphenyl, nachdem wie aus Nachstehendem ersichtlich für ersteren die Parastellung unzweifelhaft erwiesen, für letzteren aber die Orthostellung nur wahrscheinlich gemacht wurde.

Die Ausbeute ist im Ganzen eine recht gute zu nennen und dürfte kaum geringer sein als 50 Procent vom angewandten Diphenyl. Sie vertheilt sich aber nicht immer in gleicher Weise auf die beiden neuen Kohlenwasserstoffe, von denen bei verschiedenen Darstellungen der erste, bei anderen aber der zweite in überwiegender Menge gebildet wurde.

Para-Benzyl-diphenyl.

Der Kohlenwasserstoff ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in Blättchen aus. Benzol und Äther nimmt sehr grosse Mengen auf. Heisser Eisessig ist ebenfalls ein sehr gutes Lösungsmittel, aus dem der Kohlenwasserstoff beim Erkalten in bis zolllangen, blättrigen Nadeln anschießt. Der Schmelz-

punkt liegt bei 85° , der Siedepunkt bei 650^{mm} des Vacuummeters einer Körtling'schen Wasserstrahlluftpumpe bei $285\text{--}86^\circ$.

Die Analysen und Dampfdichtenbestimmungen (nach V. Meyer's Luftverdrängungsmethode) führen zur Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{16}$, welche einem Benzylidiphenyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH}_2\text{--C}_6\text{H}_4\text{--C}_6\text{H}_5$ zukömmt.

0.2462 Grm. Substanz gaben 0.8443 Grm. Kohlensäure und 0.1514 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{16}$
C.	93.52	93.45
H	6.83	6.55
I. 0.0869 Grm. Substanz gaben bei $t = 18^\circ$ und $B = 748^{\text{mm}}$ $V = 9.0$ C.C.		
II. 0.0954 Grm. Substanz gaben bei $t = 21^\circ$ und $B = 750.5^{\text{mm}}$ $V = 9.8$ C.C.		

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{16}$
	I	II	
D.	8.25	8.41	8.44

Brom wirkt auf den Kohlenwasserstoff in ätherischer Lösung oder auch in Chloroform oder Eisessig selbst bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Das Reactionsproduct ist aber ein Harz. Ebenso entsteht auch durch directes Zusammenbringen von Brom und Kohlenwasserstoff eine Schmiere. Concentrirte Salpetersäure reagirt ebenfalls, aber auch hier lassen sich keine brauchbaren Derivate erzielen, sondern nur dunkelgefärbte, dickflüssige Producte. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Parabenzylidiphenyl in der Kälte nicht auf. Beim Erwärmen schmilzt es zunächst zu farblosen Tröpfchen, die sich langsam auflösen und dabei der Flüssigkeit anfangs eine schwach rosenrothe Färbung ertheilen. Bei steigender Temperatur wird diese immer dunkler roth. Wenn die Schwefelsäure ihren Siedepunkt erreicht hat, entweichen Dämpfe von schwefeliger Säure und selbst geringe Quantitäten Kohlenwasserstoff färben sie dann so intensiv, schön blauröthlich, dass sie selbst in dünnen Schichten undurchsichtig ist. Mit Pikrinsäure verbindet sich das Parabenzylidiphenyl nicht.

Oxydation des Para-Benzylidiphenyls.

Das gebräuchliche Chromsäuregemisch greift den Kohlenwasserstoff selbst bei dreitägigem Kochen nicht an. Leicht erhält man hingegen ein Oxydationsproduct, wenn man gesättigte Lösungen von berechneten Mengen des Kohlenwasserstoffes und Chromsäure in Eisessig mischt und nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, zur Beendigung der Reaction, auf dem Wasserbade erwärmt. Die Kohlensäureentwicklung ist dann sehr gering. Nachdem der grösste Theil des Eisessigs abdestillirt ist, wird die Masse in Wasser gegossen und das sich ausscheidende Oxydationsproduct abfiltrirt und gewaschen. Es ist durch Chromoxyd häufig ziemlich stark grün gefärbt und wird am leichtesten durch Destillation davon befreit, nach welcher es als weisse, krystallinisch erstarrende Masse erhalten wird. Aus Alkohol umkrystallisirt, schiesst es in schönen, vollkommen weissen atlasglänzenden Schuppen an, deren Schmelzpunkt bei 104° liegt.

Nach der Analyse und Dampfdichtenbestimmung hat der neue Körper die Molecularformel $C_{19}H_{14}O$ und ist daher ein Phenylbenzophenon, welches, wie unten gezeigt werden soll, ebenfalls der Parareihe angehört: $C_6H_5-CO-C_6H_4-C_6H_5$.

0.2419 Grm. Substanz gaben 0.7840 Grm. Kohlensäure und 0.1189 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{14}O$
C.....	88.39	88.37
H.....	5.46	5.43

0.1000 Grm. Substanz gaben bei $t=19^{\circ}$ und $B=755.8^{mm}$
 $V=9.4$ C.C.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{14}O$
D.....	9.0	8.9

Das neue Keton löst sich leicht in Alkohol, sehr leicht selbst in kaltem Chloroform und Benzol, in kalter Schwefelsäure mit hellbernsteingelber Farbe.

Mehrere Versuche die aber leider nur mit kleinen Quantitäten ausgeführt werden konnten und deshalb auch nicht zu einem befriedigenden Abschluss führten, das Paraphenylbenzophenon zu dem ihm entsprechenden Benzhydrol zu reduciren, ergeben das Resultat, dass Reduction durch Natriumamalgam wohl stattfindet, diese aber, wie es scheint, sehr leicht zu weit gehe, so dass grösstentheils der Kohlenwasserstoff regenerirt wird. Darauf weist die, diesem zukommende Farbenreaction mit Schwefelsäure hin, welche das schön krystallisirte Reductionsproduct zeigt und in Übereinstimmung hiemit lieferten Analysen und Dichtenbestimmung Zahlen, welche in der Mitte liegen zwischen jenen, welche der Kohlenwasserstoff und jenen, welchen das Keton, respective der erwartete Alkohol fordern. Es ist übrigens sehr wahrscheinlich, dass bei Wiederholung des Versuches mit grösseren Mengen es gelingen wird, das Paraphenylbenzhydrol in reinem Zustande zu isoliren.

Oxydation des Paraphenylbenzophenons.

Das Keton wurde mit überschüssigem Chromsäuregemisch am aufsteigenden Kühler gekocht. Die zuerst geschmolzene, auf der wässrigen Schicht schwimmende Masse fängt nach einiger Zeit an fest zu werden. Nach etwa 12 Stunden ist Alles zu einem Klumpen erstarrt, der von der verdünnten und erkalteten Chromoxydlösung abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wird. Das Reactionsproduct ist beinahe vollständig in kohlensaurem Natrium unter Aufbrausen löslich, daher eine Säure, welche aus der alkalischen Lösung durch Säuren in Gestalt eines sehr voluminösen in Wasser beinahe unlöslichen Niederschlages gefällt wird, der nach dem Filtriren und Waschen aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt wurde. Man erhält daraus den Körper in Form schöner Blättchen rein. Der bei 194—95° beobachtete Schmelzpunkt bleibt auch bei weiterem Umkrystallisiren constant.

Die Analyse der freien Säure ergab für dieselbe die Zusammensetzung der Formel $C_{14}H_{10}O_3$ entsprechend.

0.2230 Grm. Substanz gaben 0.6055 Grm. Kohlensäure und 0.0959 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$
C	74·05	74·33
H	4·77	4·42

Das Barytsalz wurde durch Digestion der Säure mit Barytwasser, ausfällen des überschüssigen Bariums durch Kohlensäure in der Siedehitze dargestellt. Es krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung in weissen Kryställchen aus, welche abfiltrirt wurden.

0·3488 Grm. der bei 160° auf Gewichtskonstanz gebrachten Substanz gaben 0·1408 Grm. schwefelsaures Barium.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_9O_3)_2Ba$
Ba	23·73	23·34

Bei 160° getrocknet gaben 0·3662 Grm. Substanz 0·0194 Grm. Wasser ab, was zwei Äquivalenten Krystallwasser entspricht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_9O_3)_2Ba + 2H_2O$
H ₂ O	5·29	5·77

Schmelzpunkt der freien Säure, deren Zusammensetzung und Löslichkeitsverhältnisse, sowie jene des Barytsalzes, ferner der Krystallwassergehalt desselben stimmen vollkommen mit den entsprechenden Eigenschaften der von Zincke zuerst aus Benzyltoluol dargestellten Benzoylbenzoesäure $C_6H_5-CO-C_6H_4-CO-OH$ überein. Für diese Säure ist durch Versuche von Kollaritz und Merz¹ und von Radziszewski² die Parastellung der Benzoylgruppe zur Carboxylgruppe mit Sicherheit nachgewiesen. Nachdem nun die Parabenzoylbenzoesäure durch einfache Oxydation aus dem beschriebenen Benzyl-diphenyl, beziehungsweise Phenylbenzophenon entsteht, müssen

¹ Ber. d. d. chem. Gesellsch. VI., pag. 536.

² Ebendas. VI., pag. 810.

auch diese Körper als der Parareihe angehörend betrachtet werden.

Bei dieser Gelegenheit sei es gestattet, einer Beobachtung Erwähnung zu machen, welche sich auf das Benzoylbenzoesaure Barium bezieht, und welche meines Wissens bisher nicht mitgeteilt worden ist. Versucht man dieses Salz unter Erwärmen mit stark verdünnter Salzsäure zu zersetzen, so erhält man einen weissen voluminösen Niederschlag, welchen ich zunächst für freie Säure hielt. Es stellte sich aber heraus, dass er noch bariumhältig ist, auch wenn er wiederholt mit heisser verdünnter Salzsäure gewaschen worden ist. Der Bariumgehalt betrug nahezu genau die Hälfte dessen, welcher von der Theorie für das neutrale Salz gefordert wird, so dass es den Anschein hat, die Parabenzoylbenzoesäure habe die Fähigkeit in ähnlicher Weise additionelle Verbindungen mit ihren neutralen Salzen zu bilden, wie dies von den Fettsäuren bekannt ist. Ich habe mich wiederholt davon überzeugt, dass auch aus den Mutterlaugen, aus welchen das Bariumsalz auskrystallisirt war, durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure immer aschenhältige Niederschläge erhalten werden.

0.3488 Grm. getrockneter Substanz gaben 0.0788 Grm. schwefelsaures Barium.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für (C ₁₄ H ₉ O ₃) ₂ Ba	Für (C ₁₄ H ₉ O ₃) ₂ Ba + 2C ₁₄ H ₁₀ O ₃
Ba. 13.29	23.34	13.19

Isobenzoyldiphenyl.

Diese Substanz ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich, als sein eben beschriebenes Isomere. Sie hat die Eigenschaft sich aus concentrirteren, namentlich heissen Lösungen als Öl abzuscheiden und ist dann selbst durch Berührung mit einem Krystall des Präparates nicht immer sofort zum Erstarren zu bringen. Nach längerer Zeit, oft erst nach Monaten ist eine schwache Krystallisation zu bemerken. Unter Einhaltung gewisser Bedingungen gelingt es aber jedesmal aus Lösungen des reinen Kohlenwasserstoffes, krystallinische Auscheidungen zu

erhalten. Man verfährt am besten in folgender Art. Der Kohlenwasserstoff wird in einer Quantität Weingeist aufgelöst, welche genügt um denselben bei einer Temperatur von etwa 60° in Lösung zu erhalten. Die alkoholische Flüssigkeit wird dann mit so viel Wasser verdünnt, dass sie sich zu trüben anfängt. Wenn man sie dann über Schwefelsäure im Exsiccator erkalten lässt, so ist nach einiger Zeit die ganze Flüssigkeit mit feinen Krystallnadelchen durchsetzt. Aus den Mutterlaugen gewinnt man noch weitere Quantitäten des Kohlenwasserstoffes. Zuweilen entstehen unter den beschriebenen Verhältnissen auch grössere, gut ausgebildete Nadeln, deren krystallographische Bestimmung ich Herrn Prof. v. Lang verdanke, der darüber folgende Angaben macht:

„Die Krystalle gehören ins monosymmetrische System, sie sind nadelförmig durch das Vorherrschen der Fläche (110) und (100). Ausserdem wurde nur noch die Fläche (001) beobachtet. Gemessen wurden die Winkel:

$$\begin{aligned} 110:\bar{1}\bar{1}0 &= 37^\circ 30' \\ 110:001 &= 71^\circ 50' \text{ woraus} \\ a:b &= 3:1015:1 \\ ac &= 108^\circ 10' \text{ folgt.} \end{aligned}$$

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 54° . Die im Haarröhrchen geschmolzene Substanz erstarrt nach dem Erkalten, selbst nach langer Zeit nicht wieder.

Der Siedepunkt wurde bei 650^{mm} des Körtling'schen Vacuummeters bei $283\text{--}287^\circ$ beobachtet.

Aus Analyse und Dampfdichte berechnet sich die Molecularformel $C_{19}H_{16}$.

0.2298 Grm. Substanz gaben 0.7895 Gr. Kohlensäure und 0.1378 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{16}$
C	93.69	93.45
H	6.66	6.55

I. 0.0938 Grm. Substanz gaben bei $t=17^\circ$ und $B=736.2^{\text{mm}}$
 $V=10.1$ C.C.

II. 0.1508 Grm. Substanz gaben bei $t=14^\circ$ und $B=732.5^{\text{mm}}$
 $V=15.1$ C.C.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{19}H_{16}$
D—	8.03	8.59	8.44

Durch Einwirkung von Brom in Lösung von Chloroform erhält man unter Bromwasserstoffentwicklung in der Kälte ein Substitutionsproduct, welches nach dem Verdampfen des Lösungsmittels als Öl zurückbleibt; dieses scheidet nach längerem Stehen Krystalle ab, hingegen wurden durch Salpetersäure ebenso wenig brauchbare Substanzen erzielt, wie bei der isomeren Paraverbindung. Auch ein Pikrinsäureadditionsproduct ist nicht darstellbar. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich das Isobenzylidiphenyl ähnlich wie sein Isomeres; jedoch ist die schliessliche Färbung nicht blauroth, sondern braunroth.

Oxydation des Isobenzylidiphenyls.

Lässt man den Kohlenwasserstoff lange Zeit, selbst drei Tage lang mit kochender Chromsäuremischung in Berührung, so ist bei der gebräuchlichen Concentration der letzteren eine Reduction der Chromsäure kaum zu bemerken; demgemäss ist die Kohlensäureentwicklung sehr gering und beinahe die ganze Menge des Kohlenwasserstoffes lässt sich von der erkalteten Flüssigkeit abheben.

Wendet man nur die Hälfte Wassers bei im Übrigen unveränderten Verhältnissen an, so wirken die Substanzen auf einander ein, die Kohlensäureentwicklung ist beträchtlich. Aus dem Rückstande gewinnt man, abgesehen von sehr geringen Quantitäten eines Oles nur einen Theil des unangegriffenen Kohlenwasserstoffes, während ein Oxydationsproduct sich nicht bildet. Nur bei einer Operation trübte sich eine Ätzkalilösung, mit welcher der Rückstand extrahirt worden war, beim Ansäuern ein wenig. Zu keinem günstigeren Resultate führte die Behandlung des Kohlenwasserstoffes mit freier Chromsäure in Eisessiglösung, bei gewöhnlicher Temperatur sowohl, als bei höherer und bei variirten Concentrationen. Es wurde immer ein Theil des verwendeten Kohlenwasserstoffes vollkommen zu Kohlensäure und

Wasser verbrannt, während der Rest mit geringen Mengen öligler Producte verunreinigt, unverändert blieb. Dieses Verhalten bei der Oxydation macht es sehr wahrscheinlich, dass der von mir Isobenzylidiphenyl genannte Kohlenwasserstoff eine Orthoverbindung ist. Sollte es gelingen, diese Annahme direct experimentell nachzuweisen, so wäre der Name dem entsprechend abzuändern.

Isomer mit den beiden beschriebenen Benzylidiphenylen ist das von Kekulé und Franchimont entdeckte, bei Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Benzylenchlorid entstehende Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH$.

2. Fluoren und Benzylchlorid.

Die beiden Substanzen wirken im Wasserbade bei Gegenwart von Zinkstaub nicht auf einander ein; erwärmt man hingegen über freiem Feuer, so tritt die Reaction ein unter Rothschiesslich Braunfärbung und Salzsäureentwicklung.

Um alles Fluoren, welches bei 305° siedet und das an der Umsetzung unbetheiligt geblieben ist, von der voraussichtlich viel höher siedenden neuen Verbindung zu trennen, wurde bis zur Thermometergrenze abdestillirt, dann die Vorlage gewechselt. Das zunächst übergelende Destillat erstarrt zum überwiegenden Theile, später gehen dicke, zähflüssige Schmierer über. Der krystallinische Theil wurde auf Thonplatten abgesaugt, zwischen Filtrirpapier gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Es fallen aus der erkalteten Lösung weisse Blättchen heraus, deren Schmelzpunkt bei 102° auch bei häufigerem Umkrystallisiren constant blieb.

Die Menge Fluoren, die mir zu Gebote stand, betrug nicht ganz 10 Grm., da überdies noch die Ausbeute eine sehr schlechte ist (ich erhielt kaum 0.5 Grm. des neuen Kohlenwasserstoffes), so konnte ich über die Eigenschaften und Verhalten desselben nichts weiter ermitteln, und gebe nur das Resultat der Analyse.

0.2365 Grm. Substanz gaben 0.8127 Grm. Kohlensäure und 0.1280 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

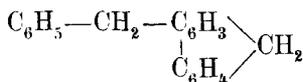
	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}$
C.....	93·71	93·75
H.....	6·01	6·25

Die nach dem V. Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren bestimmte Dampfdichte führte zu einer zu niederen Zahl, denn die Substanz hatte sich bei der Ausführung in Folge der hohen Temperatur theilweise zersetzt, was an der starken Schwärzung der Röhre ersichtlich war.

0·0648 Grm. Substanz gaben bei $t=13^{\circ}$ und $B=748\cdot0^{\text{mm}}$
 $V=7\cdot7$ C.C.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}$
D.....	7·03	8·8

Für das Benzylidiphenylenmetan oder Benzylfluoren ist mit Zugrundelegung der an ähnlichen Condensationsproducten gemachten Erfahrung, der Benzylrest C_6H_5 CH_2 trete immer in den aromatischen Kern der Kohlenwasserstoffe und nicht in dessen Seitenkette ein, die Constitutionsformel



gerechtfertigt. Durch Oxydation wäre es vielleicht auch möglich, Verbindungen darzustellen, aus welchen die relative Stellung der Benzylgruppe im Moleküle des Fluorens zu erschliessen sein wird. Die Lösung dieser Frage dürfte aber erst dann in Aussicht stehen, wenn man eine Methode finden sollte, welche den Kohlenwasserstoff selbst leichter und in besserer Ausbeute liefern würde.

3. Phenanthren und Benzylchlorid.

Man geht ganz so vor, wie es bei dem vorhergehenden Kohlenwasserstoffe beschrieben ist. Der über der Thermometergrenze abdestillirende Antheil des Condensationsproductes besteht wieder aus einer leichter flüchtigen und krystallisirenden, der Menge nach untergeordneten Fraction und aus zur Untersuchung ganz unbrauchbaren sehr hochsiedenden Schmierem.

Erstere wird auf einer Thonplatte zur Entfernung öligter Beimengung liegen gelassen, gepresst und mit Alkohol extrahirt, wobei eine weisse krystallinische Verbindung, welche darin sehr schwer löslich ist, zurückbleibt, während Phenanthren und sonstige Verunreinigungen in Lösung gehen. Die Substanz wird dann aus Benzol, in welcher sie leichter löslich ist und woraus sie in Gestalt glänzender Nadeln erhalten wird, umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 155—156°. Sie ist nachstehender Analyse zufolge das erwartete Benzylphenanthren $C_6H_5-CH_2-C_{14}H_9$.

0·2611 Grm. Substanz gaben 0·9012 Grm. Kohlensäure und 0·1406 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{16}$
C	94·13	94·03
H	5·98	5·97

Auch dieser Kohlenwasserstoff scheint bei Temperaturen, die über seinem Siedepunkt liegen, nicht unzersetzt zu bleiben, wenigstens weist hierauf die etwas zu klein gefundene Dichte bei bedeutender Schwärzung der Substanz im Apparate hin.

0·0687 Grm. Substanz gaben bei $t=15^\circ$ und $B=742\cdot5^{mm}$ $V=7\cdot0$ C.C.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{16}$
D	8·30	9·27

Oxydation des Benzylphenanthrens.

3 Theile des Kohlenwasserstoffes wurden mit 5 Theilen Chromsäure in Eisessiglösung bis zur vollständigen Reduction erhitzt, und die Masse, nachdem der grösste Theil des Eisessigs abdestillirt war in Wasser gegossen. Es scheidet sich ein orangegelbes Pulver ab, welches gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, alle Eigenschaften des Phenanthrenchinons zeigt, und auch die von Laubenheimer entdeckte Reaction gibt. Schmelzpunkt 201° .

Nachdem ein aus dem Benzylphenanthren zu erwartendes Oxydationsproduct $C_6H_5-CO-C_{14}H_7O_2$ genau dieselbe procen-

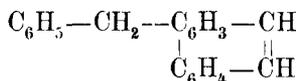
tische Zusammensetzung haben musste, wie das Phenanthrenchinon, wurde von dem vorliegenden Körper nur die Dampfdichte bestimmt, welche denselben ebenfalls als Phenanthrenchinon erkennen liess.

0.0928 Grm. Substanz gaben bei $t=19^\circ$ und $B=747^{\text{mm}}$
 $V=11$ C.C.

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_2$
D. 7.25	7.20

Die wässerigen, von diesem Oxydationsproducte abfiltrirten Flüssigkeiten wurden mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Dieser hinterliess nach dem Abdunsten einen geringen krystallinischen Rückstand, der zwischen Uhrgläsern in für Benzoesäure charakteristischen Formen sublimirte, und dessen Dämpfe zum Husten reizten. Das Sublimat hatte den Schmelzpunkt 120° und gab die bekannte Benzoesäurereaction mit Eisenchlorid.

Das Benzylphenanthren, welchem aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel



zukömmt, zerfällt also bei Behandlung mit Chromsäure in jene Atomgruppen, aus welchen es entstanden ist, wobei letztere zu Phenanthrenchinon, respective Benzoesäure oxydirt werden.

4. Stilben und Benzylchlorid.

Stilben liefert unter den beschriebenen Bedingungen keinen festen Kohlenwasserstoff durch Substitution der Gruppe $C_6H_5-CH_2-$, sondern nur dicke Öle. Von krystallisirten Substanzen konnte nur eine Quantität Anthracen isolirt werden, welche aber jedenfalls viel bedeutender war, als sich nach Zaleski's ¹ Beobachtung bei der Darstellung des Diphenylmethans zu bilden scheint und auch viel beträchtlicher als ich selbst bei den Condensationen von Diphenyl und Benzylchlorid gefunden habe. Dies gestattet vielleicht den Schluss, das Stilben sei an der Entstehung von Anthracen in diesem Falle mitbetheiligt.

¹ Ber. d. d. chem. Gesellsch. VI, pag. 810.

Das Anthracen wurde an seinem Schmelzpunkt 211° und an der Alizarinbildung erkannt, überdies durch Analyse und Dampfichte identificirt.

0.1836 Grm. Substanz gaben 0.6336 Grm. Kohlensäure und 0.0960 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}$
C	94.12	94.38
H	5.81	5.62

0.0849 Grm. Substanz gaben bei $t=17.5^{\circ}$ und $B=747.5^{mm}$ $V=11.8$.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}$
D	6.23	6.16
