

Über Hexabenzyläthan sowie dessen Derivate

von

Fritz Schmerda.

Aus dem III. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1909.)

Vorliegende Arbeiten verfolgten die Absicht, ausgehend vom Tribenzylcarbinol $(C_7H_7)_3COH^1$ den dem Triphenylmethan homologen Kohlenwasserstoff $(C_7H_7)_3CH$ darzustellen und aus diesem letzteren durch Nitrieren und Reduktion das dem Paraleukanilin homologe $(NH_2 \cdot C_6H_4CH_2)_3CH$, ferner durch Oxydation das dem Rosanilin homologe $(NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_3COH$ zu gewinnen. Leider führten die unten beschriebenen Operationen nicht zum Ziele, sondern zum Hexabenzyläthan und dessen Derivaten, deren Beschreibung den Gegenstand dieser Arbeit bildet.

Durch Behandeln des Tribenzylcarbinols mit Phosphor-pentabromid wurde zunächst das entsprechende Bromid $(C_7H_7)_3CBr$ gewonnen. Nach einer Reihe von Versuchen wurde die folgende Methode als beste Darstellungsweise ermittelt. Einige Gramme Carbinol werden mit der theoretischen Menge Phosphor-pentabromid (von diesem nur geringer Überschuß!) in zirka $\frac{1}{4}$ l trockenen Äthers gelöst und bei Zimmertemperatur 6 Tage lang verkorkt stehen gelassen. Zur Beendigung der Reaktion erhitzt man eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler. Die gebildete Substanz scheidet sich der Hauptmenge nach aus dem Äther ab. Zur Entfernung des Phosphoroxybromids, das eine ölige, schwere Schichte bildet, und des

¹ B. 37, 1447, Klages und Heilmann.

gelösten Bromwasserstoffes schüttelt man kurze Zeit mit Eiswasser, trennt im Scheidetrichter, filtriert die ausgeschiedene Substanz ab, trocknet das Filtrat mit Chlorcalcium und verarbeitet die ätherische Lösung getrennt. Durch Umkrystallisieren aus Aceton oder Ligroin erhält man ein weißes, sandiges Krystallpulver vom Schmelzpunkt 157° C., das sich analytisch tatsächlich als das gesuchte Bromid erweist.

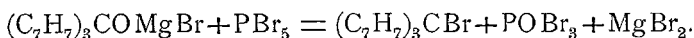
0·1673 g Substanz gaben 0·4718 g CO_2 und 0·0940 g H_2O .

0·2650 g Substanz gaben 0·1340 g Ag Br.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{Br}$
C	72·87	72·32
H	5·73	5·74
Br.....	21·52	21·9

Da die Ausbeute bei besprochener Operation in besten Fällen bei 30% der Theorie betrug, so versuchte man, diesen Körper auf andere Weise zu bekommen. Dies gelang auch mit einigem Erfolg folgendermaßen. Man führte die Grignard'sche Synthese des vorgenannten Carbinols nur bis zu dem Körper $(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{COMgBr}$ aus und fügte fünffach Bromphosphor in Äther gelöst hinzu:



Allerdings war dann die Ausbeute geringer als bei der obigen Darstellungsart. Bei Anwendung von 10 g phenylessigsäurem Äthyl erhielt man $3\frac{1}{2}$ g hochschmelzendes (136°), mit Aceton gewaschenes Rohprodukt. Von Eigenschaften des Bromids seien noch erwähnt seine Löslichkeit in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, die sehr geringe Löslichkeit in Essigester. Erwärmt man eine kleine Probe mit einer Spur Wasser am Wasserbad, zersetzt sich das Bromid unter Ausstoßung einer Wolke von Bromwasserstoff; letzterer entwickelt sich auch beim Schmelzen und beim Aufbewahren des Präparats nach mehreren Tagen. Die ungenügenden Analysenzahlen des Bromids, welche stets zu viel Kohlenstoff und zu wenig Brom gaben, ließen auf Doppelverbindungen von Bromid und Carbinol

(2:1) schließen. Diese sind krystallinisch. Der Schmelzpunkt wurde bei 145° C. gefunden.

0·1673 g Substanz gaben 0·4718 g CO₂ und 0·0940 g H₂O.

0·4845 g Substanz gaben 0·1896 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für 2 (C ₂₂ H ₂₁ Br) + C ₂₂ H ₂₂ O
C	76·91	76·74
H	6·25	6·20
Br.....	16·94	17·06

Fernere Umsetzungen des Carbinols wurden versucht, indem man sich die Erfahrungen von Ullmann¹ zunutze machte. Hiernach sollte das Carbinol mit alkoholischem Zinkchlorid zum Kohlenwasserstoff reduziert werden. Der Versuch lehrte jedoch, daß unverändertes Produkt zurückgewonnen wird. Bildung von Aldehyd konnte kaum nachgewiesen werden, hingegen roch das Reaktionsgemisch stark nach Äther.

Eine andere Reduktion wurde versucht, indem man Carbinol in absolutem Alkohol löste und einige Zeit Chlorwasserstoffgas durchleitete,² sie führte zu einem unerwarteten Resultat. Nach Abdestillieren des alkoholischen Chlorwasserstoffes erhielt man eine halogenhaltige Substanz, die aus Ligroin in Nadeln krystallisierte und den Schmelzpunkt 145° C. zeigte (zersetzt sich hierbei unter Entwicklung von Salzsäure).

Folgende Halogenbestimmung nach Carius ließ auf das Chlorid (C₇H₇)₃CCl schließen: 0·3097 g Substanz gaben 0·1349 g AgCl = 10·77% Cl statt theoretisch 11·07% Cl. Andere Reduktionsversuche, wie z. B. mit Zinkstaub und Essigsäure, ferner Zinkstaub und trockener Salzsäure führten nicht zum gewünschten Ziele, da das Reaktionsprodukt aus nicht krystallisierbaren Schmierem bestand. Es wurde also noch die Verwendung von rauchender Jodwasserstoffsäure, spezifisches Gewicht 1·96, zur Reduktion des Carbinols versucht. Zu

¹ B. 38, 2215.

² B. 38, 2702, Kaufmann und Grombach.

diesem Ende wurden je 8 g Carbinol mit 10 cm^3 dieser Jodwasserstoffsäure in schmalen Einschmelzröhren eingeschlossen und im Bombenofen durch 3 bis 4 Stunden auf 200° erhitzt. Nach Erkalten wurde der Inhalt mit Äther ausgezogen, mit Wasser und Bisulfitlauge bis zur Entfärbung geschüttelt, mit Wasser nachgewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdunsten gelassen. Es fällt eine weiße Krystallmasse aus, welche nach Reinigung durch Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 80 bis 81° zeigt. Das Umkrystallisieren geschieht aus Ligroin oder Ligroin und ein zweitesmal aus Weingeist, worauf im Vakuum getrocknet wird. Auch durch zweimalige Krystallisation aus Aceton, dem man bis zu 80 Volumprozent Eisessig zugesetzt hat, gelingt die Reinigung sehr gut. Anhaftende Essigsäure entfernt man durch Überleiten von Luft.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

0·1591 g Substanz gaben 0·5387 g CO_2 und 0·1008 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden
C	92·35
H	7·04

Es konnte sich hier nur um folgende zwei Körper handeln: $(C_7H_7)_3CH$ oder $(C_7H_7)_3C-C(C_7H_7)_3$. Für letzteren, doppel-molekularen Kohlenwasserstoff stimmen also die Zahlen besser.

	Theorie für	
	$C_{44}H_{42}$	$C_{92}H_{22}$
C	92·63	92·30
H	7·36	7·69

Daß es sich nun wirklich um den hochmolekularen handle, bewies mit Entschiedenheit eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode.

In 18·984 g Eisessig wurden 0·2196 g Substanz gelöst und hierbei eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·080° beobachtet, woraus man die Zahl 560·6 erhält statt 570 für $C_{44}H_{42}$.

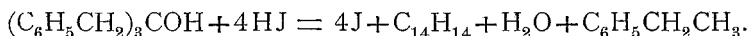
Bei der fraktionierten Krystallisation aus dem Aceton-Eisessiggemisch erhielt man aus den späteren Fällungen noch ein Nebenprodukt, einen weißen Körper, der jedoch bedeutend niedriger schmolz, nämlich bei 51 bis 52°, und sich als Dibenzyl $C_7H_7-C_7H_7$ erwies.

0·1454 g Substanz gaben 0·4915 g CO_2 und 0·1001 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7-C_7H_7$
C	92·25	92·30
H	7·65	7·67

Wahrscheinlich erfolgt diese Bildung:



Das Hexabenzyläthan wurde nach obigem Verfahren in einer Ausbeute von wenigstens 56% der Theorie in ganz reinem Zustand erhalten. Es besitzt ein gutes Krystallisationsvermögen, bildet bei rascherem Ausfällen feinkörnige, glänzende, schneeweiße Kryställchen, bei langsamer Ausscheidung (besonders aus Ligroin) große, durchsichtige Prismen. Geschmolzen erstarrt es nach einiger Zeit und gibt alsdann abermals den gleichen Schmelzpunkt von 81°. Unter Luftdruck von 746·3 mm (und 16° C.) konnte man einen Siedepunkt von etwa 353 bis 358° C. mittels Stickstoffthermometers ablesen. Man erhitzt dabei über kleiner Bunsenflamme. Bei raschem Destillieren zersetzt sich der Körper kaum, bei langsamem wird er gelb, dann bräunlich und es geht zunächst eine ligroinartige, sehr flüchtige Flüssigkeit über, später ein gelbbraunes Öl, das teilweise fest wird und nach Dibenzyl riecht. Mit Wasserdämpfen ist der Kohlenwasserstoff spurenweise flüchtig.

Als Lösungsmittel wären noch zu nennen: Äther, Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff, absoluter Alkohol. In Weingeist, besonders aber in Essigäther ist er schwer löslich und fällt beim Abkühlen ölig aus. Mit konzentrierter Schwefelsäure, ebenso mit Kalilauge erhielt man keinerlei Farbenreaktionen.

Nitrierung.

Im Laufe der weiteren Arbeiten war man vor allem bemüht, ein Hexanitroderivat darzustellen. Die besten Resultate erzielte man nach folgendem Verfahren. 2 g Kohlenwasserstoff wurden fein zerrieben, langsam im Laufe von 2 Stunden in 15 g Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·475 eingetragen. Die Salpetersäure stand in Eis und wurde mechanisch durch ein Rührwerk in flotter Bewegung erhalten. Die jedesmal eingetragene kleine Substanzmenge löst sich hierin allmählich mit roter Farbe, die bald wieder verschwindet. Schließlich wird das ganze aus dem Eise entfernt und etwa weitere 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Eingießen in viel kaltes Wasser scheidet sich eine gelbliche, voluminöse, flockige Masse aus. Selbe wird durch ein Tuch filtriert, mit Wasser reichlich gewaschen und, auf einer Tonplatte aufgestrichen, getrocknet. Nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol zeigt die Substanz einen Erweichungspunkt von 75° C.; ein vollkommenes Schmelzen, wie man es gewohnt ist, konnte nie beobachtet werden; bei zirka 115° erfolgt eine lebhaftere Zersetzung.

Analysen:

0·2006 g Substanz gaben 0·4614 g CO₂ und 0·0809 g H₂O.

0·3474 g Substanz gaben 29·4 cm³ feuchten N bei 743 mm und 18° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₄₄ H ₃₆ (NO ₂) ₆
C	62·73	62·85
H	4·48	4·28
N	9·55	10·00

Vorliegende Analysen stammen von einem Produkt, das bei etwa 40° im Luftstrom getrocknet wurde, da die Substanz leicht Spuren von Wasser zurückhält, worin sie auch andererseits spurenweise löslich ist. Eine sehr empfindliche Reaktion gibt sie (wie viele andere hochmolekulare Nitrokörper) mit alkoholischer Kalilauge. Sie löst sich hierin mit violetter Farbe,

welche beim Erwärmen mehr ins Rote umschlägt. Selbst Anwesenheit von Spuren verrät sich durch deutliche violette Färbung. Ist löslich in Eisessig, schwer in Weingeist.

Durch Oxydation und Identifizierung der Oxydationsprodukte sollte die Stellung der Nitrogruppe im Molekül ermittelt werden können. Oxydationsversuche des Nitrokörpers blieben sämtliche ohne erwünschten Erfolg. Man erhielt jedesmal entweder noch unverändertes Produkt oder es wurde alles bis zu Kohlensäure verbrannt, andere Oxydationsprodukte konnten nicht aufgefunden werden, weder Nitrobenzoesäuren noch Nitrobenzaldehyd, auch nicht salpetrige Säure oder Salpetersäure, desgleichen nicht Nitrobenzol oder Nitrotoluol.

Verwendet wurden in verschiedenen Konzentrationen: Kaliumbichromat und Schwefelsäure (Titer $0\cdot40473\text{ g H}_2\text{SO}_4$ pro Kubikzentimeter). Eine solche Lösung mit 9% Kaliumbichromat begann erst nach mehrstündigem Erhitzen anzugreifen. In einer 15prozentigen Lösung wurde der Nitrokörper bereits rasch verbrannt unter lebhaftem Aufschäumen. Lösungen von Chromsäure und Eisessig (wobei die Substanz gelöst war) wirkten etwas träger wie Kaliumbichromat, doch erzielte man keinen besseren Effekt; bemerkt möge noch werden, daß hierbei nur geringer Überschuß von Chromsäure verwendet wurde, $0\cdot2$ bis $0\cdot3\text{ g}$, und daß sämtliche Versuche auch nach kurzer Zeit schon behufs Untersuchung abgestellt wurden. Auch $\frac{1}{10}$ normale Kaliumpermanganatlösung wirkt gänzlich zersetzend. Mit verdünnter Salpetersäure (Titer $0\cdot3465\text{ g HNO}_3$) wurde gar keine Zersetzung wahrgenommen. Es erinnert dieses Verhalten an die Eigenschaften des sogenannten »Triphenylmethyl«, dessen überaus leichte Oxydierbarkeit und Spaltung des Moleküls ganz vereinzelt dasteht.

Reduktion des Nitrokörpers.

Da mit Zinn und Salzsäure sich Schwierigkeiten eingestellt hatten, weil das Produkt schmolz und so nur unvollkommen reagierte, führte man die Operation mit rauchender Jodwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht $1\cdot96$) durch. 4 g Substanz wurden mit 75 bis 80 g obiger Jodwasserstoffsäure in einem

Rundkolben mit angeschliffenem Rückflußkühler zirka eine halbe Stunde lang erhitzt, wobei der Körper ganz in Lösung ging. Nachher wurde mit Bisulfitlauge entfärbt, mit Kalilauge alkalisch gemacht, abcouliert, gewaschen und auf Ton getrocknet. Zur Reinigung löst man in Benzol und gießt diese Lösung in Ligroin, woraus die Base ausfällt. Es ist ein schwach gelblichrotes Pulver, sintert bei 61°, zersetzt sich bei 105° unter Gasentwicklung. Ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer in Ligroin.

Analysen:

0·1552 g Substanz gaben 0·4534 g CO₂ und 0·1014 g H₂O.

0·2189 g Substanz gaben 23·8 cm³ feuchten N bei 754 mm und 16° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für <u>C₄₄H₃₆(NH₂)₆</u>
C	79·66	80·00
H	7·25	7·27
N	12·57	12·72

Das Amidoderivat gibt mit alkoholischer Kalilauge keine Färbung, mit Eisenchlorid in Alkohol gelöst eine dunkelrote Lösung, mit Chlorkalk in Alkohol gelöst eine schön gelbe Färbung, mit Zinnchlorür eine weiße Fällung, mit alkoholischem Quecksilberchlorid eine weiße Fällung, die sich bei verdünnten Lösungen mit violetter Farbe löst. Salze der Mineralsäuren sind sämtlich leicht löslich. Diazotiert und mit Phenol gekuppelt entsteht ein gelber Farbstoff, mit Naphthol ein roter. Das Platindoppelsalz wurde näher untersucht und folgende konstante Zusammensetzung gefunden:

I. 0·1409 g Substanz gaben 0·0271 g Pt.

II. 0·3420 g Substanz gaben 0·0655 g Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für <u>C₄₄H₃₆(NH₂)₆·H₂PtCl₆</u>
	I	II	
Pt	19·23	19·15	18·40

Die etwas höheren Resultate dürften der leichten Reduzierbarkeit unter Einfluß des Lichtes zuzuschreiben sein; obige Zahlen stammen überdies aus einem Material von zwei verschiedenen Operationen. Die gelbe krystallinische Verbindung erhält man nur aus sehr konzentrierten Lösungen bei starker Kälte (-22°), auch kann sie nur mit gut gekühlter konzentrierter Salzsäure gewaschen werden, ist leicht löslich in Alkohol und wird beim Erwärmen leicht reduziert.

An dieser Stelle möge es mir gestattet sein, Herrn Prof. Dr. E. Lippmann für dessen reges Interesse an der Arbeit sowie Beistellung von Material bestens zu danken. Auch Herrn Fritsch, seinem unermüdlichen Assistenten, wärmsten Dank!
