

# Einwirkung von Tritylnatrium auf Inulin in flüssigem Ammoniak

Von

LEOPOLD SCHMID und RUDOLF FALKE

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Februar 1932)

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, das Inulin, welches die Fähigkeit zeigt, sich enorm leicht in flüssigem Ammoniak aufzulösen, in dieser Lösung mit Reaktionspartnern umzusetzen. Mit den Reaktionsprodukten sollten dann Molekelgewichtsbestimmungen vorgenommen werden, um damit auch an Derivaten des Inulins die Teilchengröße zu bestimmen. Vermöge seiner großen Reaktionsfähigkeit entschlossen wir uns, das Triphenylmethylnatrium mit dem Inulin in flüssigem Ammoniak in Reaktion zu bringen. Dies war um so näherliegend, als schon nach HELFERICH, Ber. D. chem. G. 56, S. 786, und Ber. D. chem. G. 57, S. 587, eine Reihe von einfachen und mehrwertigen Alkoholen und schließlich auch Zellulose und Stärke in Pyridinlösung mit dem Tritylrest zu veräthern waren. Wenn nämlich das Inulin durch den bloßen Lösungsvorgang zu einer durchschnittlichen Teilchengröße von 320 aufgelockert wird, so ist die Annahme nicht unbegründet, daß an diesen kleinen Teilchen eine Valenzbetätigung vorhanden sei, die durch das Radikal-Trityl abgesättigt werden könnte.

Wenn auch die Reaktion in dem skizzierten Sinn nicht verlaufen war, so scheinen uns die experimentellen Beobachtungen immerhin lohnend, sie kurz mitzuteilen:

Zum Unterschied von der Verätherung mit Triphenylchlormethan in Pyridinlösung waren bei dieser Reaktion vor allem zwei Schwierigkeiten zu überwinden. Erstens waren wir beim Arbeiten mit flüssigem Ammoniak an Temperaturen von  $-77$  bis  $-33^{\circ}$  gebunden und zweitens waren die verwendeten Reagentien teils gegen Luft, teils gegen Feuchtigkeit empfindlich. Die notwendige Folge davon war eine komplizierte Versuchsanordnung, die im Versuchsteil ausführlich beschrieben ist.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte nach quan-

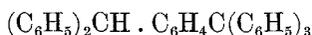
titativen Gesichtspunkten. Bei der Wahl der Lösungsmittel zwecks Trennung des Reaktionsgemisches waren die Löslichkeitsverhältnisse der entstandenen Triphenylmethylverbindungen, dann die für den Inulinäther zu erwartenden Löslichkeiten und schließlich die des Inulins zu berücksichtigen. Tritylmethan und Tritylkarbinol sind in Äther und Alkohol löslich. Für den Inulinäther durften ähnliche Verhältnisse erwartet werden, wie bei dem Trityläther der Stärke; nämlich Löslichkeit in  $\text{CHCl}_3$ , Unlöslichkeit in Alkohol und Äther. Inulin ist in warmem Wasser löslich. Damit war der Weg vorgezeichnet. Tritylmethan wurde mit Äther und Alkohol abgetrennt, hierauf mit Chloroform der vermutete Trityläther des Inulins und schließlich mit Wasser das nicht umgesetzte Inulin.

Nach dem Löslichkeitsverhalten der aus dem Chloroformauszug erhaltenen Substanz schien es wahrscheinlich, daß der gesuchte Inulinäther vorliege. Dafür sprachen auch Molekulargewichtsbestimmungen, die einen durchschnittlichen Wert von 483·7 ergaben, gegenüber dem theoretischen Wert von 566·27 für eine Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{—O—C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Die Entscheidung, daß es sich hier unmöglich um einen Inulinäther handeln kann, brachte jedoch eine Verbrennung, die einen Kohlenwasserstoff annehmen ließ.

Die nächste Aufgabe bestand nun darin, diesen Körper zu identifizieren. Der Schmelzpunkt dieses Kohlenwasserstoffes lag nach mehrfachem Umkristallisieren und nach einer Hochvakuumsublimation bei 226—227°. Die Verbrennungswerte sprachen für das Vorliegen eines aromatischen Kohlenwasserstoffes. Es war daher nicht schwer, in unserem Produkt das *p*-Benzhydryltetra-phenylmethan zu erkennen.

Um die Identität unserer Substanz mit dem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{33}\text{H}_{30}$  zu erweisen, war es ein erstes Erfordernis, diesen auf anderem Wege synthetisch darzustellen. Wir erwählten uns dazu die Methode von ULLMANN und BORSUM (Ber. D. chem. G. 35, S. 2879). Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Körpers stimmte mit dem in der Literatur angeführten von 226—227° überein. Nun wurde unsere Substanz und dieser Vergleichskohlenwasserstoff im Hochvakuum bei 180—195° sublimiert. Der Schmelzpunkt beider Körper war unverändert geblieben. Der Mischschmelzpunkt deutete auf Identität der beiden Substanzen. Weiterhin war es zur genauen Beweisführung notwendig, von unserer und der Vergleichssubstanz Derivate herzustellen, und auch diese auf

Identität zu untersuchen. Es werden in der Literatur in einer Arbeit von TSCHITSCHIBABIN (Ber. D. chem. G. 37, S. 4709) zwei aus dem Kohlenwasserstoff erhältliche Derivate angeführt. Das eine ist ein Bromkörper, das andere ein Karbinol. Kommt dem *p*-Benzhydryltetraphenylmethan die Formel



zu, so sieht der Bromkörper folgendermaßen aus:



und dem Karbinol entspricht die Formel:

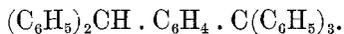


Eine Schwierigkeit lag vor bei der Herstellung des Bromkörpers. Von diesem wird schon in der Literatur hervorgehoben, daß er gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich sei. Wir begnügten uns daher, denselben nur als Zwischenprodukt zu bereiten, ohne ihn zu isolieren und setzten ihn in der Reaktion sofort zum Karbinol um. Dieses Karbinol bildet eine recht beständige Verbindung, konnte leicht gefaßt und rein erhalten werden. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Substanz stimmte schon ohne besonderes Reinigungsverfahren mit dem in der Literatur für Karbinol angeführten mit 219—220° überein. Genau in derselben Weise wurde auch der zum Vergleich synthetisierte Kohlenwasserstoff über seine Bromverbindung in Karbinol umgewandelt. Dieser Körper hatte einen Schmelzpunkt von 219—220°. Eine mit diesen beiden Karbinolen durchgeführte Hochvakuumsublimation änderte den Schmelzpunkt nicht mehr. Der Mischschmelzpunkt wies auch auf eine Identität dieser beiden Substanzen. Somit konnte der Beweis erbracht werden, daß die von uns im Chloroformauszug erhaltene Substanz nicht der gesuchte Inulinäther, sondern der Kohlenwasserstoff *p*-Benzhydryltetraphenylmethan war.

Besonders bemerkenswert ist aber, daß wir den Kohlenwasserstoff nur dann in guter Ausbeute erhalten konnten, wenn gleichzeitig Inulin bei der Reaktion zugegen war; (wir verwendeten 1, dann 2, schließlich 6 *g* Inulin). Um gegen den Einwand geschützt zu sein, daß das ein singulärer Fall wäre, wurde der Versuch mehrmals unter wechselnden Bedingungen wiederholt. Zuerst studierten wir das Verhalten von Ammoniak und Triphenylmethyl im Leerversuch. Dann wurde an Stelle des freien Trityls das Triphenylmethylnatrium angewendet. Hierbei trat niemals der Kohlenwasserstoff auf. Nach diesen Vorversuchen gingen wir dazu über, auch

Inulin einzutragen. Hier wurden wechselnde Mengen von Inulin benützt und jedesmal beobachteten wir die Bildung von Kohlenwasserstoff. Schließlich war noch ein neuer Versuch angesetzt worden, bei dem ganz analog gearbeitet, doch an Stelle des Inulins lösliche Stärke verwendet wurde. Hier, ebenso wie bei den Leerversuchen, war kein Kohlenwasserstoff zu bekommen. Wir erhielten wohl im Leerversuch eine geringe Menge einer Substanz, die aber nicht einmal zu einer Schmelzpunktskonstanz zu bringen war, so daß sich hier der Kohlenwasserstoff bestenfalls in nicht nachweisbaren Spuren gebildet haben kann. Somit darf betont werden, daß zur Bildung des Kohlenwasserstoffes die Anwendung von Inulin notwendig zu sein scheint.

Nachdem es sich herausgestellt hatte, daß der gesuchte Inulinäther nicht in der Chloroformfraktion zu finden sei, wurden auch die anderen Fraktionen einer quantitativen Aufarbeitung unterzogen. Der Äther-Alkoholextrakt lieferte uns das nicht umgesetzte Triphenylchlormethan quantitativ in Form von Triphenylmethan zurück. Beweisend war hiefür der nach Umkristallisieren und Sublimation erhaltene Schmelzpunkt von 92—93°, entsprechend dem theoretischen Schmelzpunkt des Triphenylmethans von 93°. Der gelbliche, wässrige Auszug enthielt das Inulin, das aus nicht zu verdünnt wässriger Lösung mit Alkohol auszufällen und ebenfalls quantitativ in unveränderter Form zurückzuerhalten war. Es zeigte gegenüber dem ursprünglichen Drehungswinkel (36·7°) einen solchen von 36·8°. Die nach den Extraktionen zurückgebliebenen Rückstände bestanden aus Quecksilber. Zusammenfassend kann man sagen, daß der ursprüngliche Plan einer Verätherung des Inulins durch den Triphenylmethylrest wenigstens unter diesen Bedingungen nicht möglich war. Hingegen entstand ein Kohlenwasserstoff, dessen Bildung merkwürdigerweise nur bei Anwesenheit von Inulin erfolgt. Es ist das das *p*-Benzhydryltetraphenylmethan von der Formel

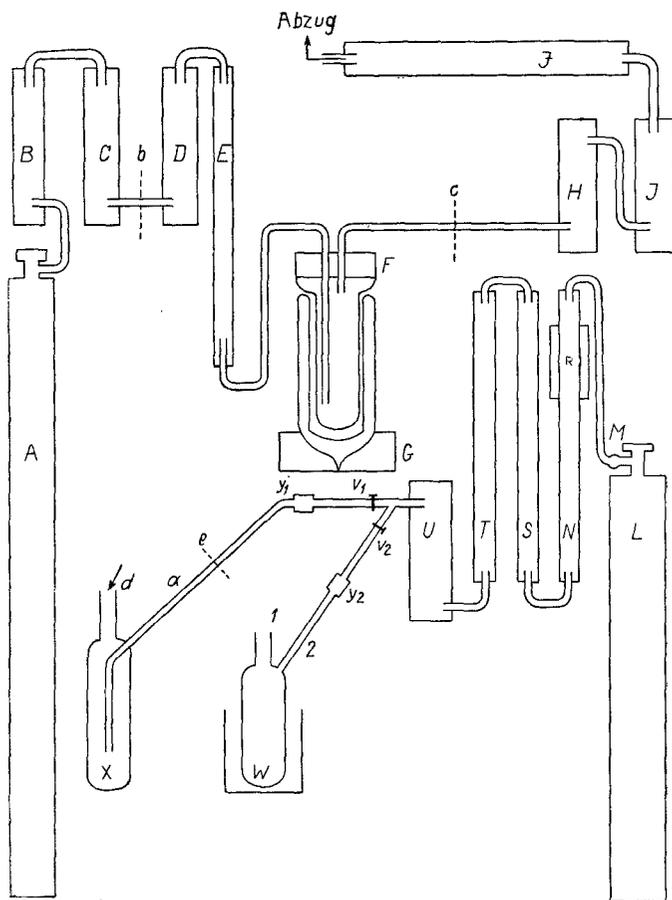


Seine Konstitution konnte durch Analyse, Synthese und Mischschmelzpunkt bewiesen werden.

### Experimenteller Teil.

Die erforderlichen Reagentien waren: Tritylchlorid, Tritylnatrium und Trityl. Das Tritylchlorid wurde dargestellt einmal nach GOMBERG (Ber. D. chem. G. 33, S. 3144), dann nach GRIGNARD

aus Phenylmagnesiumbromid und Benzoesäureäthylester. Tritylnatrium bereiteten wir durch Schütteln von 20 g Tritylchlorid mit 400 g 1%igem Natriumamalgam in 250 cm<sup>3</sup> absolutem Äther. Zur Darstellung des Trityls versetzten wir Tritylnatrium so lange



*A* = NH<sub>3</sub>-Bombe, *B, C, D, E* = Trockensysteme, *F* = Kondens-Eprouvette, *G* = Dewargefäß, *H, I, J* = Trockensysteme, *L* = N<sub>2</sub>-Bombe, *S, T, U* = Trockensysteme, *R* = Elektr. Ofen, *v*<sub>1</sub>, *v*<sub>2</sub> = Zweigleitungen, *W* = Schlenkröhre, *X* = Reaktionsgefäß, *y*<sub>1</sub>, *y*<sub>2</sub> = P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Rohre.

mit Tritylchlorid, bis die rote Farbe der Na-Verbindung verschwunden war. Zu einem Versuch verwendeten wir jedesmal das aus 20 g Tritylchlorid bereitete Tritylnatrium mit 1, 2 und 6 g Inulin. Die Versuchsanordnung wird durch die vorliegende Zeichnung wiedergegeben.

Links sieht man die Ammoniakbombe *A*, an die sich die Trockensysteme *B—E* anschließen. Das Ammoniak wird in der Eprouvette *F*, die sich im Dewarzylinder *G* befindet, mittels einer Kohlensäureazetonkältemischung kondensiert. Die abziehenden Gase gehen durch ein Trockensystem *H—J* in den Abzug. Auf der rechten Seite der Zeichnung befindet sich bei *L* die Stickstoffbombe in Verbindung mit dem Verbrennungsrohr *N* und der Trockenanlage *S—U*. Bei  $v_1$  und  $v_2$  teilt sich der Gasstrom in zwei Äste, die dann in entsprechender Weise an den Reaktionsgefäßen angebracht werden.

Die Arbeitsweise war die folgende: der Versuch begann mit der Kondensation von flüssigem Ammoniak. Zur Kondensation von  $130\text{ cm}^3$  Ammoniak waren meist  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden notwendig. In das flüssige Ammoniak wurden zirka 5 g festen Natriums eingetragen. Das so vorbehandelte Ammoniak blieb unter zeitweiser Erneuerung der Kältemischung 2—3 Stunden zur Trocknung sich selbst überlassen.

Schon während dieser Zeit begannen die Vorbereitungen zur Reinigung des Stickstoffs. Zu diesem Zwecke wurde der elektrische Ofen eingeschaltet und das mit Kupfer gefüllte Rohr erhitzt.  $\frac{3}{4}$  Stunden lang wird Stickstoff durch das Reaktionsgefäß *X* geleitet, dann ebenfalls im Stickstoffstrom das aus 20 g Tritylchlorid erhaltene Tritylnatrium (im Gefäß *W*) in die Röhre *X* eingetragen. Durch Eintauchen des Reaktionsgefäßes in warmes Wasser wurde hierauf der Äther verdampft. Diese Operation des Eingießens und Abdestillierens wiederholten wir, bis die Natriumverbindung quantitativ in das Reaktionsgefäß eingetragen war, was meist nach drei- bis viermaligem Nachwaschen mit absolutem Äther erreicht wurde. Die Umfüllung der Natriumverbindung und das Abdestillieren des Äthers beanspruchten 2—2½ Stunden.

Vor dem Zufügen des Ammoniaks war noch eine Umschaltung in der Apparatur erforderlich. Die eine der beiden Stickstoffzuleitungen  $v_2$ , an der sich das Gefäß *W* befunden hatte, war jetzt frei geworden. Sie sollte dazu dienen, das Ammoniak im indifferenten Gasstrom in das Reaktionsgefäß hinüberzudestillieren. Hierzu wurde die Verbindung zwischen den Trockentürmen *C* und *D* unterbrochen und *C* mit einer Ligatur verschlossen. Der Teil *A—C* war nun vom Versuch vollständig ausgeschaltet. An der Stelle *b* wird die freie Stickstoffzuleitung mit dem Trockensystem *D—E* verbunden. Nach der Lösung der Verbindung *c* zwischen Eprouvette *F* und dem Trockenturm *H*, sowie

nach Abnahme der anderen Stickstoffleitung  $v_1$  bei  $a$  wird das Reaktionsgefäß bei  $a$  an  $c$  befestigt, und gleichzeitig  $b$  mit dem Trockenturm  $H$  verbunden. Der Stickstoff tritt also jetzt bei  $b$  in die Apparatur ein, geht durch  $D$  bis  $E$  in die Eprouvette  $F$ , weiter durch das Reaktionsgefäß  $X$  und gemeinsam mit Ammoniakabgas durch das System  $H—J$  in den Abzug.

Nach dieser Umschaltung wird durch die Apparatur  $\frac{1}{4}$  Stunde lang Stickstoff geleitet und dann 1 g Inulin bei  $d$  eingetragen. Jetzt konnten wir auch damit beginnen, das Ammoniak in das Reaktionsgefäß  $X$  hinüberzudestillieren. Zu diesem Zwecke wurde die Eprouvette  $F$  aus der Kältemischung herausgenommen und an ihrer Stelle das Reaktionsrohr in den Dewarzylinder eingesetzt. Die Destillation ließ sich durch vorsichtiges Anwärmen der Eprouvette an der Luft und Abwischen des sich bildenden Eisbelages mit Alkohol beschleunigen. Unter ständiger Kühlung wurde die Reaktionsmasse 3 Stunden stehen gelassen. Dann wurde die Kältemischung nicht mehr erneuert, so daß das Ammoniak langsam verdampfte, was jeweils weitere 6—8 Stunden dauerte. Nach der Entfernung des Lösungsmittels war im Rohr noch festes rotes Triphenylmethylnatrium neben grauen, gelben und weißen Substanzteilen zu beobachten.

Dieser Versuch war mehrmals in dieser Weise wiederholt worden. Wir erhielten aus 20 g Triphenylchlormethan bei Gegenwart von 1, 2 und 6 g Inulin 0.625, 0.677 und 0.50 g Kohlenwasserstoff. Vergleichsweise führten wir einen Leerversuch durch, bei dem wir ebenfalls von 20 g Triphenylchlormethan ausgingen, ohne aber Inulin einzutragen. Hier wurden im Chloroformauszug nur 0.04 g einer Substanz gefunden, die aber nicht einmal zu einer Schmelzpunktskonstanz zu bringen war. Schließlich führten wir zur Orientierung auch einen Versuch durch, bei dem nur freies Triphenylmethyl zu flüssigem Ammoniak gesetzt wurde. Das Triphenylmethyl löste sich nicht auf, auch trat keine gegenseitige Reaktion der beiden Substanzen ein. Dies bewies eine mit dem nach Entfernung des Ammoniaks hinterbliebenen Abdampfrückstand durchgeführte Stickstoffprobe nach LASSAIGNE. Sie war negativ ausgefallen.

### Die Ätherextraktion.

Es wurde das Reaktionsgefäß dreimal zu einem Drittel mit absolutem Äther angefüllt, am Wasserbad kurz aufgeköcht und durch ein Filter gegossen. Der Äther färbte sich anfangs gelb.

Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein Öl zurück, das kristallinisch erstarrte. Ausbeute 6·6 g. Die Substanz ließ sich im gewöhnlichen Vakuum bei 13 mm leicht sublimieren und lieferte einen Schmelzpunkt, der auf Triphenylmethan stimmte (92—93°). (Theoretisch 93°.)

#### Die Alkoholextraktion.

Zur Substanzschonung wurde der Rohrinhalt jeweils nur einmal rasch aufgeköcht und ein längeres Erhitzen vermieden. Auch hier färbten sich die ersten Extrakte stark gelb an, doch war die Lösung nach sechsmaligem Extrahieren farblos. Nach dem Abdestillieren wurde ein öliger Rückstand erhalten, der im Vakuum erst nach einiger Zeit erstarrte. Ausbeute 12·6 g. Wir prüften die Substanz auf Einheitlichkeit, indem wir die einzelnen bei der fortgesetzten Alkoholbehandlung erhaltenen Fraktionen für sich untersuchten. Jede Fraktion zeigte denselben Schmelzpunkt. Schließlich wurde die Substanz im Vakuum bei 13 mm und 150° sublimiert. Der Schmelzpunkt des in dieser Weise gereinigten Körpers stimmte mit demjenigen des Triphenylmethans mit 93° überein.

#### Chloroformextraktion zur Abtrennung des Kohlenwasserstoffes.

Durch kurzes Evakuieren wurden die letzten Reste Alkohol aus dem Reaktionsrohre entfernt. Dann kochten wir den Rohrinhalt mit Chloroform kurz auf, ließen absitzen und filtrierten. Schon nach dreimaliger Wiederholung der Extraktion mit je 80 cm<sup>3</sup> war der anfangs gelbe Extrakt farblos geworden. Diese Operation wurde so lange fortgesetzt, bis das Chloroform keinen Abdampfrückstand mehr hinterließ. Der Extrakt war zunächst am Wasserbade eingeengt und dann im Vakuum zur Trockene verdampft worden. Es hinterblieb ein gelbes Öl, das bald erstarrte. Die Ausbeuten an Kohlenwasserstoff waren in den einzelnen Fällen die folgenden: ein Versuch lieferte aus 20 g Triphenylchlormethan bei Gegenwart von 1 g Inulin 0·625 g an Rohextrakt, ein zweiter aus der gleichen Menge Triphenylchlormethan (bei 6 g Inulin) 0·50 g an schon einmal umgefälltem Kohlenwasserstoff, während ein dritter Versuch 0·6774 g Substanz bei Gegenwart von 2 g Inulin nach einmaliger Fällung mit Alkohol lieferte. Das Filtrat dieser Alkoholfällung enthielt noch 0·167 g Trockensubstanz, die bei 100—150° sublimiert wurde und einen Schmelzpunkt von 92°

ergab. Dieser stimmte auf Triphenylmethan; mithin sind diese 0.167 *g* noch zum rückgewonnenen Triphenylmethan hinzuzurechnen.

#### Extraktion mit Wasser, Zurückgewinnung des Inulins.

Zunächst wurde das noch in der Röhre verbliebene Chloroform durch kurzes Evakuieren entfernt, dann der Rückstand mit heißem Wasser ausgezogen. Ein Auskochen der wässrigen Extrakte vermieden wir tunlichst, um das Inulin nicht der Gefahr einer Hydrolyse auszusetzen. Die Extrakte zeigten anfangs eine gelbe Farbe. Diese verlor sich aber bald nach etwa drei- bis viermaliger Wiederholung des Verfahrens. Die gesamte Flüssigkeit wurde nun im Vakuum schonend auf kleineres Volumen gebracht und dieser eingeeengte Extrakt langsam tropfenweise in viel Alkohol eingetragen. Dabei schied sich das Inulin als ein reinweißer Niederschlag ab. Es wurde filtriert, getrocknet und gewogen. Von 2 *g* Inulin erhielten wir auf diese Weise 1.982 *g* zurück.  $[\alpha]_D = 36.8^\circ$ .

#### Die Rückstände nach der gesamten Extraktionsfolge.

Diese bildeten eine graue Masse, die sichtlich viel metallisches Quecksilber enthielt. Das Gesamtgewicht des Rückstandes betrug 14.7 *g*. Hievon entfielen 14.68 *g* auf metallisches Quecksilber, das nach der Methode von VOLHARD bestimmt wurde.

#### Reinigung und Eigenschaften des Rohkohlenwasserstoffes aus der Chloroformextraktion.

Die Reinigung des Kohlenwasserstoffes geschah anfangs nur durch Auflösen der Substanz in warmem Chloroform und durch Wiederausfällen mit Alkohol. Bei fünfmaliger Wiederholung dieser Operation war ein konstanter Schmelzpunkt erhalten worden. Wir lösten die Substanz unter gelindem Erwärmen in Chloroform auf, filtrierten und engten die Lösung am Wasserbade auf etwa 2 *cm*<sup>3</sup> ein, dann versetzten wir mit 25 *cm*<sup>3</sup> Alkohol. Der Kohlenwasserstoff fällt als weißer Niederschlag aus. Nach mehrfacher Wiederholung der hier beschriebenen Operation erhielten wir den folgenden Schmelzpunkt: 197—200°. In der Mutterlauge verblieb nach jeder Umfällung etwa 0.01 *g* Substanz. Trotz dieser Konstanz des Schmelzpunktes suchten wir die Substanz noch weiter zu reinigen durch Umlösen und Ausfällen aus anderen Lösungsmitteln. Wir verwendeten dazu zunächst Benzol, in

welchem der Kohlenwasserstoff ebenfalls leicht löslich ist, lösten in der Wärme auf und fällten wieder mit Alkohol. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt. Ebenso ließ sich der Kohlenwasserstoff in Pyridin lösen und durch Fällen mit Alkohol daraus wieder zurückgewinnen. Durch fortgesetztes Auflösen und Wiederausfällen aus diesem Lösungsmittel war der Schmelzpunkt auf  $211^{\circ}$  erhöht worden. Eine weitere Erhöhung erfuhr er erst durch die Hochvakuumsublimation. Er stieg auf  $226\text{--}227^{\circ}$ . In Wasser ist der Kohlenwasserstoff nur spurenweise löslich. Außer in Chloroform, Benzol und Pyridin ist er noch in Schwefelkohlenstoff löslich und daraus mit Alkohol zu fällen. Unlöslich ist die Substanz in Alkohol, Äther und ebenso in kaltem und heißem Methylalkohol.

#### A n a l y s e d e r S u b s t a n z .

Molekelgewichtsbestimmung: In Chloroform ergab eine Einwaage von  $0.2850\text{ g}$  eine Siedepunktserhöhung  $\Delta = 0.080$  und ein Molekelgewicht von  $466.1$ , entsprechend dem theoretischen Wert von  $486.24$  für eine Formel von  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}$ .  $0.3500\text{ g}$  gaben  $\Delta = 0.100$  und ein Molekelgewicht von  $488$ . In Benzol gaben  $0.3297\text{ g}$  eine Depression  $\Delta = 0.100$  und ein Molekelgewicht von  $482.2$ .

#### D i e V e r b r e n n u n g .

Diese ergab für  $3.080\text{ mg}$  Substanz  $10.610\text{ mg}$   $\text{CO}_2$  und  $1.767\text{ mg}$   $\text{H}_2\text{O}$   
 " " "  $4.002\text{ mg}$  "  $13.702\text{ mg}$   $\text{CO}_2$  "  $2.157\text{ mg}$   $\text{H}_2\text{O}$ .  
 Ber. wurde für  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}$ : C  $93.78$ , H  $6.22\%$ .  
 Gef. " C  $93.95$ ,  $93.38$ ; H  $6.42$ ,  $6.03\%$ .

Unsere Substanz und der nach der Vorschrift von ULLMANN und BORSUM (Ber. D. ch. G. 35, S. 2878) erhaltene Vergleichskohlenwasserstoff wurden gleichzeitig einer Hochvakuumsublimation zwischen  $180\text{--}197^{\circ}$  unterzogen. Beide Körper lieferten schön kristallisierte Sublimate. Jedes derselben hatte einen Schmelzpunkt von  $226\text{--}227^{\circ}$ . Der gleichzeitig mit diesen beiden Substanzen durchgeführte Mischschmelzpunkt lag ebenfalls genau bei  $226$  bis  $227^{\circ}$ . Die Darstellung des Bromprodukts und des Karbinols aus unserer Substanz und dem Vergleichskohlenwasserstoff erfolgte nach der Vorschrift von TSCHITSCHIBABIN (Ber. D. chem. Ges. 37, S. 4709). Der Schmelzpunkt des eigenen Produktes lag bei  $219$  bis  $220^{\circ}$ , der des synthetischen Produktes bei  $219\text{--}220^{\circ}$ . Der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.