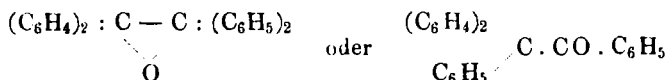


401. Heinrich Klinger und Carl Lonnes: Ueber Diphenyl-
diphenylen- und Tetraphenylenpinacolin.

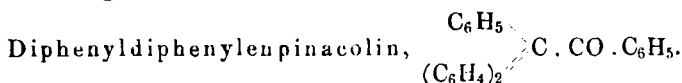
(Eingegangen am 13. August.)

Die Veröffentlichung von Graebe und Stindt¹⁾ veranlasst uns, über das bei einer ausgedehnten Untersuchung aromatischer Pinacoline Gefundene in Kürze zu berichten. Neben der demnächst zu erwartenden Doctorschrift des Einen von uns soll in den Ann. d. Chem. eine ausführlichere Mittheilung erscheinen.

Im Verlauf von Untersuchungen über die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Benzilsäure waren Klinger und Spiecker²⁾ zu Körpern gelangt, die nach ihrer Meinung als Pinacoline



aufgefasst werden konnten. Von den bisher bekannten unterschieden sich jedoch diese vermeintlichen Pinacoline nicht nur durch ihr Verhalten bei der Oxydation, sondern auch durch ihre intensiv gelbe Farbe. Man durfte annehmen, diese sei durch die Diphenylengruppe hervorgerufen; liefert doch auch das von Klinger und Spiecker zuerst dargestellte Diphenyldiphenylenäthylens intensiv gelbe Lösungen. Wir haben durch eine nähere Untersuchung dieser Körper nachgewiesen, dass sie nicht Pinacoline sind³⁾; wir haben aber zu gleicher Zeit zum Vergleich mit ihnen Diphenyldiphenylen- und Tetraphenylenpinacolin dargestellt. Hierüber soll zunächst berichtet werden.



Durch Behandeln eines Gemisches von Diphenyl- und Diphenylenketon mit Zinkstaub und Acetylchlorid nach Paal⁴⁾ konnte das gemischte Pinacolin oder ein ihm entsprechendes Pinaconacetat nicht erhalten werden. Die Darstellung gelang aber durch Oxydation des oben erwähnten Diphenyldiphenylenäthylens, das man nach Kaufmann⁵⁾ auch aus Benzophenonchlorid und Fluoren gewinnen kann.

Das Diphenyldiphenylenpinacolin, $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}$, schmilzt bei 172° ; aus Aceton erhält man es in farblosen, stark lichtbrechenden Krystallen.

Analyse: Ber. Procente: C 90.17, H 5.22.

Gef. » » 90.17, » 5.25.

Dieses Pinacolin kann auch aus Triphenylmethan, Kalium und Benzoylchlorid dargestellt werden, woraus hervorgeht, dass ihm die

¹⁾ Ann. d. Chem. 291, 1.

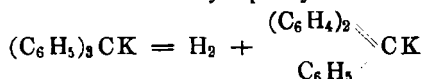
²⁾ Vergl. diese Berichte 29, 734.

⁴⁾ Diese Berichte 17, 911.

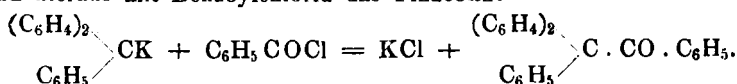
³⁾ Ebenda.

⁵⁾ Diese Berichte 29, 73.

oben gegebene Formel zukommt, dass es ein β -Pinacolin ist. Auf diesem Wege haben es Hanriot und St. Pierre¹⁾ dargestellt; sie schreiben ihm aber irrthümlicher Weise die Constitutionsformel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 : \text{C} : (\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zu. Das Pinacolin entsteht aus Triphenylmethankalium unserer Meinung nach folgendermaassen. Aus Kalium und Triphenylmethan bildet sich unter Wasserstoffentwicklung Triphenylmethankalium; aus diesem bei weiterem Erhitzen unter erneuter Entwicklung von Wasserstoff Phenyldiphenylenmethankalium:



und hieraus mit Benzoylchlorid das Pinacolin:



Die auf verschiedenen Wegen dargestellten Präparate erwiesen sich nach Messungen, für die wir Hrn. Prof. Busz danken, auch als krystallographisch identisch (monoklin; $a : b : c = 0.7086 : 1 : 1.2513$; $\beta = 59^\circ 9' 40''$).

Beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid auf $150-160^\circ$ wird das Pinacolin nicht verändert, ebenso wenig durch Acetylchlorid.

Durch alkoholisches Kali und auch, wie es scheint, durch Phenylhydrazin wird es in Benzoësäure und Phenyldiphenylenmethan gespalten, also ähnlich wie β -Benzpinacolin unter gleichen Umständen.

Sehr eigenthümlich verhält sich das Pinacolin beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure. Hierbei entsteht ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{26}\text{H}_{18}$, der in weissen Nadeln krystallisirt und bei 235° schmilzt. Bei der Oxydation geht er in einen bei 168° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2$ über.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{18}$.

Procente: C 94.53, H 5.47.

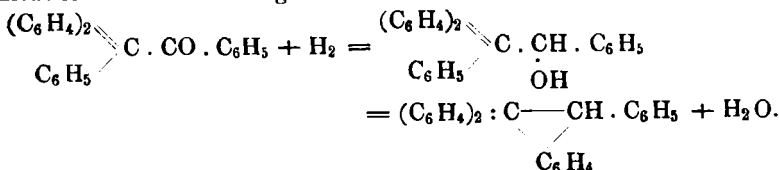
Gef. » » 94.56, 94.46, » 5.49, 5.47.

Analyse: Ber für $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2$.

Procente: C 86.15, H 4.98.

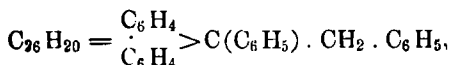
Gef. » » 86.24, » 5.00.

Die Jodwasserstoffsäure wirkt auf das Pinacolin demnach nur Sauerstoff entziehend; dieselbe Wirkung findet sich beim Tetraphenylenpinacolin wieder. Wir konnten noch nicht entscheiden, ob durch den Austritt von Sauerstoff sich das Molekül verdoppelt oder ob die Reaction vielleicht in folgendem Sinne verläuft:

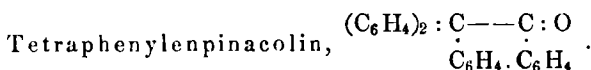


¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 1, 774; vergl. auch diese Berichte 22, Ref. 439, 660.

Hanriot und St. Pierre erhielten bei der Reduction mit Jodwasserstoff denselben bei 234° schmelzenden Kohlenwasserstoff; aber nach ihnen soll er die Zusammensetzung $C_{26}H_{20}$ und die Constitution $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 : C : (C_6H_5)_2$ besitzen. Auch der von ihnen aus der erhitzten Triphenylmethankaliumverbindung mit Benzylchlorid dargestellte Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 139° ist nicht das, wofür sie ihn halten, $C_{26}H_{22}$, sondern nach unsern Untersuchungen das unsymm. Diphenyldiphenylenäthan



worüber später berichtet werden soll.



Durch Behandeln einer ätherischen Lösung von Fluorenketon mit Acetylchlorid und Zinkstaub erhält man neben Tetraphenylenäthylen, $(C_6H_4)_2C : C(C_6H_4)_2$, und Tetraphenylenpinacondiacetat, $(C_6H_4)_2C(O \cdot C_2H_3O)C(O \cdot C_2H_3O)C_6H_4)_2$, als Hauptproduct Tetraphenylenpinacolin, $C_{26}H_{16}O$. Aus Benzol krystallisirt es in farblosen, bei 258° (uncorr.) schmelzenden Tafeln. Wir haben es auch bereits seit längerer Zeit neben Fluorenketon bei Oxydation von Tetraphenylenäthylen gewonnen (6 Th. und 2.7 Th.).

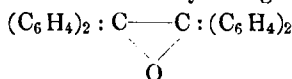
Analyse: Ber. für $C_{26}H_{16}O$.

Procente: C 90.67, H 4.67.

Gef. „ „ 90.52, 90.69, „ 4.63, 4.68.

Gräbe und Mantz¹⁾ haben gleichfalls Tetraphenylenäthylen oxydirt; nach ihnen bildet sich neben Fluorenketon ein bei 250—252° schmelzender Körper, dem sie die Formel $C_{39}H_{26}O_2$ zuzuschreiben geneigt sind. In welcher Beziehung diese Substanz zu der von uns beobachteten steht, ob es sich hier nicht im Grunde um ein und dieselbe handelt, bedarf noch der Aufklärung.

Offenbar die nämliche Verbindung $C_{26}H_{16}O$, die wir aus Diphenylenketon und aus Tetraphenylenäthylen dargestellt haben, bildet sich nach Graebe und Stindt²⁾, wenn Tetraphenylenäthylenbromid mit Wasser auf 150° erhitzt wird. Da diesem Dibromid offenbar die Formel $(C_6H_4)_2 : CBr : CBr : (C_6H_4)_2$ zukommt, so erscheint die von Graebe und Stindt für das Oxyd aufgestellte Formel

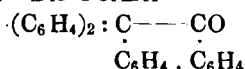


sehr einleuchtend. Die folgenden Beobachtungen sprechen aber nach unserer Ansicht dafür, dass diese Substanz nicht ein α -Pinacolin,

¹⁾ Ann. d. Chem. 290, 244.

²⁾ Ann. d. Chem. 291, 5.

nicht ein Tetraphenylenäthylenoxyd ist, sondern dass sie in die Reihe der β -Pinacoline gehört. Die Formel



lässt diese Verbindung als ein Analogon des β -Benzpinacolins und des oben beschriebenen Diphenyldiphenylpinacolins erscheinen; sie entspricht dem von uns Beobachteten recht gut.

1. Durch alkoholisches Kali wird das Pinacolin nach sehr kurzem Erhitzen in eine Säure $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2$ übergeführt, die bei 243° bis 244° schmilzt.

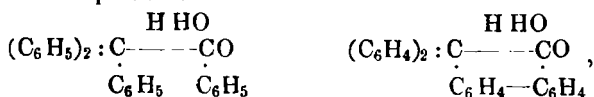
Analyse: Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2$.

Procente: C 86.17, H 4.98.

Gef. » » 86.07, » 5.02.

Das Aequivalent ergab sich acidimetrisch zu 362.7; berechnet 362.2.

Ganz dem Zerfall des β -Benzpinacolins in Triphenylmethan und Benzoësäure entsprechend:



nur ist in unserem Falle die Spaltung der Phenylengruppen wegen nicht vollständig.

2. Bis 340° spaltet die Säure nur wenig Kohlensäure ab, geht vielmehr unter Wasserverlust grösstentheils wieder in das Pinacolin über. Eine Kohlensäureabspaltung konnte auch durch alkoholisches Kali bei 200° nicht erreicht werden, wohl aber durch Erhitzen des Silbersalzes auf $230\text{--}250^\circ$, wodurch wir den Nachweis einer Carboxylgruppe für erbracht halten.

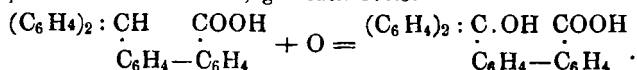
3. In alkalischer Lösung wird die Säure leicht zu einer bei $177\text{--}179^\circ$ unter schwacher Gasentwicklung schmelzenden Oxysäure $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_3$ oxydirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_3$.

Procente: C 82.53, H 4.78.

Gef. » » 82.76, » 4.89.

Aequivalent berechnet 377; gefunden 376.5.

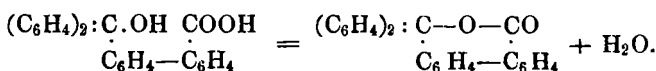


4. Aus dieser Säure spaltet sich sehr leicht Wasser ab und es entsteht ein Lacton, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_2$, das unscharf zwischen $213\text{--}219^\circ$ schmilzt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_2$.

Procente C 86.64 H 4.46,

Gef. » » 86.54 » 4.54.



Diese Verhältnisse lassen sich nicht wiedergeben, wenn man wie Graebe und Stindt dem Pinacolin die Formel eines Tetraphenylen-äthylenoxyds zuschreibt, ganz zwanglos dagegen, indem man von der β -Form, d. h. der Ketonform des Pinacolins ausgeht.

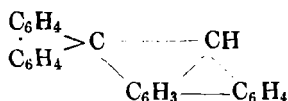
Gegen Jodwasserstoff verhält sich Tetraphenylenpinacolin ähnlich wie Diphenyldiphenylpinacolin; bei nicht zu heftiger Einwirkung beschränkt sich die Reduction auf Wegnahme von Sauerstoff, wodurch ein mit dem Tetraphenylenäthylen isomerer Kohlenwasserstoff, $C_{26}H_{16}$, entsteht. Er krystallisirt in weissen Nadeln und schmilzt bei 215° .

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{16}$.

Procente: C 95.11, H 4.89.

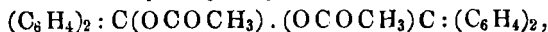
Gef. » » 95.09, » 4.91.

Brom wirkt auf den in siedendem Chlorkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoff nicht ein. Bei der Oxydation liefert er quantitativ einen bei 269° schmelzenden Körper $C_{26}H_{16}O_2$, der aus Benzol-Alkohol in farblosen Krystallen anschiesst. Nach dem oben dargelegten ist für diesen Kohlenwasserstoff die Formel



zum mindesten in Betracht zu ziehen.

Tetraphenylenpinacondiacetat,



aus Fluorenketon nach der Paal'schen Methode gewonnen (s. o.), krystallisirt aus Benzol-Alkohol in farblosen, zu Rosetten vereinigten Blättchen, die bei etwa 270° unter Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{22}O_4$.

Procente: C 80.70, H 4.95.

Gef. » » 80.64, 80.58, » 5.01, 4.99.

Nur mit vieler Mühe gelingt die Trennung vom Pinacolin.

Beim Verseifen mit alkoholischem Kali zerfällt das Acetat in Fluorenketon und Fluorenalkohol; durch Erhitzen mit 70procentiger Schwefelsäure auf ungefähr 100° entsteht aus ihm das Pinacolin.

Graebe und Stindt haben das Acetat aus Tetraphenylenäthylen-dibromid und essigsaurem Silber in nicht guter Ausbeute erhalten. Nach ihnen schmilzt es bei 230° . Wir fanden, dass der Schmelzpunkt durch die Art des Erhitzens sehr beeinflusst und schon durch geringe Beimengungen stark heruntergedrückt wird.