

übergeführt wird. Das reine Tetraphenylenäthylen lässt sich im Vacuum unzersetzt destilliren; aus Benzol bezw. Benzol-Alkohol erhält man es in prächtig granatrothen Nadeln oder compacten Krystallen vom Schmp. 189—190° (uncorr.).

Analyse: Ber. Procente: C 95.11, H 4.89.

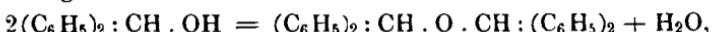
Gef. » » 94.94, » 4.90.

Die Angabe von Graebe und Stindt, dass beim Erhitzen von Fluoren und Bleioxyd neben Tetraphenylenäthylen Tetraphenylenäthan entsteht, können auch wir bestätigen¹⁾.

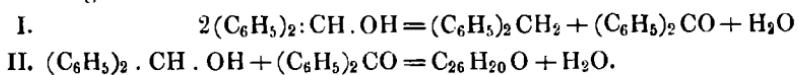
403. Heinr. Klinger und Carl Lönnes: Zur Kenntniss des Benzhydroläthers und der Benzpinacoline.

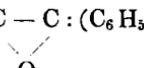
(Eingegangen am 13. August.)

Gelegentlich ihrer schönen grundlegenden Arbeiten über aromatische Pinacoline erwähnen Thörner und Zincke einen Körper $C_{26}H_{20}O$, den sie beim Schmelzen von Benzpinacon erhalten haben²⁾. Sie erklären ihn für identisch mit dem Linnewemann'schen Benzhydroläther, der sich beim Erhitzen von Benzhydrol bildet³⁾. Nach Linnewemann besitzt er die Formel $C_{26}H_{22}O$ und entsteht nach der Gleichung:



während nach Zincke und Thörner seine Bildung aus Benzhydrol wie folgt darzustellen ist:



Sie sind geneigt, ihn als das innere Anhydrid des Benzpinacons $(C_6H_5)_2 : C - C : (C_6H_5)_2$ zu betrachten:  , während das α -Benzpinacolin dessen Aether sein soll:



Kennzeichnend für den Benzhydroläther bezw. den aus Pinacon erhaltenen Körper ist nach Thörner und Zincke, dass er durch Acetylchlorid leicht und glatt in β -Benzpinacolin übergeführt wird.

Unsere Arbeiten über Diphenyldiphenylen- und Tetraphenylenpinacolin drängten uns dazu, uns auch mit den Benzpinacolinen näher

¹⁾ Ann. d. Chem. 291, 2.

²⁾ Diese Berichte 11, 65, 1896.

³⁾ Ann. d. Chem. 133, 6.

bekannt zu machen, und bei dieser Gelegenheit haben wir die Frage nach der Zusammensetzung des Benzhydroläthers von Neuem untersucht.

Wir haben den Benzhydroläther a) durch Erhitzen von Benzhydrol zum Sieden, b) durch Erhitzen von Benzhydrol mit Benzilsäure, c) durch Erhitzen von Benzhydrol mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° (Zagumenny) dargestellt. Er schmolz stets bei 109° und entsprach im Uebrigen der Beschreibung Linnemann's und Zagumenny's¹⁾. Sein Molekulargewicht ergab sich aus der Siedepunkts erhöhung einer Acetonlösung zu 362; berechnet für C₂₆H₂₂O 350, für C₂₆H₂₀O 348.

Da von Linnemann nur unscharfe Analysen dieser Verbindung vorliegen, so glaubten wir, vor allem diese Lücke ausfüllen zu müssen.

Analyse: Ber. f. C₂₆H₂₂O Proc.: C 89.14, H 6.28.

Ber. f. C₂₆H₂₀O » » 89.65, » 5.75.

Gef. » » (a) 89.21, (b) 88.98, (c) 88.96, 89.10.

Gef. » H (a) 6.35, (b) 6.28, (c) 6.28, 6.29.

Unsere Analysen, wobei wir den Wasserstoff sehr genau finden, sprechen ganz unzweideutig für die wasserstoffreichere Formel C₂₆H₂₂O. Hiermit stimmt überein, dass es uns nicht gelungen ist, den Benzhydroläther durch Erwärmen mit Acetylchlorid in β-Benzpinacolin überzuführen; zum Theil bleibt er unverändert, zum Theil entstehen Verbindungen, die bei der Destillation mit Wasserdampf in Benzhydrol übergehen.

Wir müssen demnach die von Thörner und Zincke aus Benzpinacon erhaltenen Substanz als von Benzhydroläther verschieden betrachten.

α -Benzpinacolin, C₂₆H₂₀O = (C₆H₅)₂C — C(C₆H₅)₂

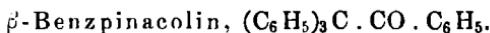


Das Molekulargewicht fanden wir aus der Siedepunktserhöhung einer Acetonlösung zu 328; berechnet für C₂₆H₂₀O: 347. Zu demselben Molekulargewicht führt nach Delacre sowohl die Raoult'sche Methode wie die Dampfdichtebestimmung²⁾. Trotzdem schreibt Delacre dem α -Benzpinacolin die doppelte Molekulargrösse zu, weil er bei der Reduction mit Amylalkohol und Natrium daraus einen Körper C₅₂H₄₂O vom Schmp. 208° erhalten hat. Bei Wiederholung dieses Versuchs erhielten auch wir diesen Körper (Schmp. 210°); er ist ganz unzweifelhaft identisch mit Tetraphenyläthan. Er krystallisiert, wie auch Delacre angiebt und wie Tetraphenyläthan zu krystallisiren pflegt, mit Krystallbenzol (gef. 18.44; ber. für C₂₆H₂₂ + C₆H₆: 18.93 pCt. C₆H₆). Die bei 130° getrocknete Substanz ergab C 93.39, H 6.59 pCt. statt C 93.40, H 6.60 pCt. wie C₂₆H₂₂ verlangt. Der von

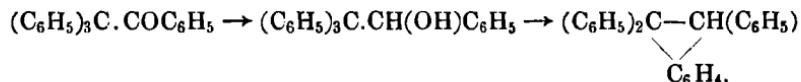
¹⁾ Ann. d. Chem. 184, 176.

²⁾ Diese Berichte 24, 664.

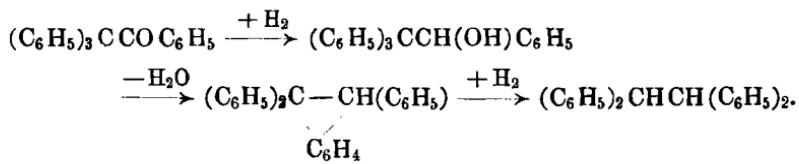
Delacre beschriebene Aether des Benzopinacolinalkohols, $C_{52}H_{42}O = (C_6H_5)_2CHC(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2CH(C_6H_5)_2$, erscheint für uns biernach als ein von Benzpinacolin noch nicht ganz vollständig getrenntes Tetraphenyläthan und hiermit fällt auch die Begründung der doppelten Molekularformel für das α -Benzpinacolin bis auf weiteres hinweg.



Das Molekulargewicht berechnet sich aus der Siedepunktserhöhung einer Acetonlösung zu 334 statt der für $C_{26}H_{20}O$ verlangten 347. α - und β -Benzpinacolin besitzen also dieselbe Molekulargrösse; ihre Verschiedenheit muss demnach, wie man auch bisher annahm, in ihrem chemischen Bau begründet sein. Delacre glaubt aber auch dem β -Benzpinacolin eine symmetrische Constitution zuschreiben zu müssen, da er daraus durch Zinkäthyl einen Alkohol $C_{26}H_{22}O$ und aus diesem durch Wasserabspaltung leicht Tetraphenyläthylen erhalten haben will. Wir deuten diesen Versuch folgendermaassen:



Das Endproduct würde also nicht Tetraphenyläthylen, sondern ein diesem isomerer und voraussichtlich sehr ähnlicher Kohlenwasserstoff sein. Diese Auslegung, die ihr Seitenstück in einer der vorstehenden Mittheilungen hat, lässt sich auch auf die Entstehung des symmetrischen Tetraphenyläthans aus dem unsymmetrischen β -Benzpinacolin bei Reduction mit Jodwasserstoff anwenden:



Die concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt nicht nur reducirend, sondern auf den zuerst gebildeten Alkohol auch wasserentziehend.

Königsberg i. Pr., Bonn a. Rh., August 1896.