

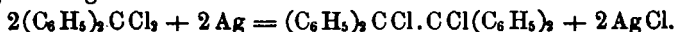
178. Julius Schmidlin und Robert von Escher: *symm.* Dichlor-tetraphenyl-äthan, das Chlorid des α -Benzpinakolins.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Schweizer. Polytechnikums und Privatlaboratorium von Dr. Keller in Zürich.]

(Eingegangen am 11. April 1910.)

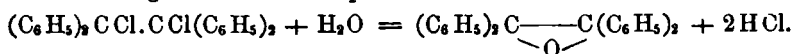
Aus Benzpinakon und ebenso aus den beiden Benzpinakolinen lassen sich die entsprechenden Chloride mittels Phosphorpentachlorid nicht gewinnen. Ebenso wenig gelingt es nach Untersuchungen von H. Biltz¹⁾, Halogen an Tetraphenyläthylen zu addieren, und das Tetraphenyläthan gestattet eine Substitution nicht. Zur Darstellung des offenbar wenig stabilen *symm.* Dichlor-tetraphenyl-äthans mußte deshalb eine direkte synthetische Methode ausfindig gemacht werden.

Aus dem Benzophenonchlorid hat man bisher durch Halogen-entziehung mittelst Metallen nur das von Behr²⁾ entdeckte Tetraphenyläthylen erhalten können. Wir haben nun als Zwischenstufe das Dichlortetraphenyläthan fassen können beim Schütteln von Benzophenonchlorid mit der Hälfte der zur vollständigen Halogen-Entziehung nötigen Menge molekularen Silbers:



Der Erfolg hängt bei Durchführung dieser Reaktion hauptsächlich von genügend lang andauerndem Schütteln ab. Unterbricht man das Schütteln zu früh, beispielsweise schon nach 12 Stunden, so vollendet sich die Reaktion beim Stehen über Nacht; aber wegen des nicht homogenen Reaktionsgemisches (Silber am Boden der Flasche) in ganz anderer, unerwünschter Weise, man erhält nur Tetraphenyläthylen neben unverändertem Benzophenonchlorid.

Dichlortetraphenyläthan steht zum Benzophenonchlorid in demselben Verhältnis, wie das Benzpinakon zum Benzophenon. Es ist demnach der Salzsäureester des Benzpinakons. Allerdings ist es nicht gelungen, mittels Alkalien oder Silberoxyd das Benzpinakon, oder nach der Methode von Würtz mit Silberacetat den Essigsäureester zu erhalten. Dagegen liefert das Dichlortetraphenyläthan beim Kochen mit Wasser glatt das α -Benzpinakolin:



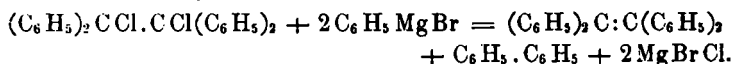
Durch diese Synthese dürfte ein endgültiger Beweis für die Oxydformel des α -Benzpinakolins erbracht sein. Ebenso darf auch die

¹⁾ Biltz, Ann. d. Chem. **296**, 231 [1897].

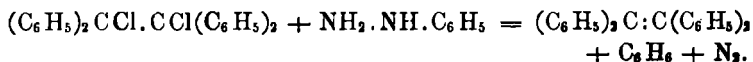
²⁾ Behr, diese Berichte **3**, 752 [1870].

Formulierung von Thörner und Zincke¹⁾ für das β -Benzpinakolin als gesichert gelten, nachdem wir dieses Keton sowohl aus Benzaldehyd und Triphenylmethylmagnesiumchlorid²⁾, unter nachfolgender Oxydation des primär entstehenden Alkohols, als auch aus Triphenyl-essigsäurechlorid und Phenylmagnesiumbromid³⁾ synthetisiert haben. Die Abweichung des β -Benzpinakolins von den allgemeinen Ketonreaktionen wird in dem gesamten, abnormen Verhalten, das man in der polyphenylierten Äthanreihe antrifft, ihre Erklärung finden, ebenso wie die auffällige Spaltung in Benzophenon und Benzhydrol, welche das Benzpinakon beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt erleidet, die an die Erscheinungen beim Hexaphenyläthan erinnert.

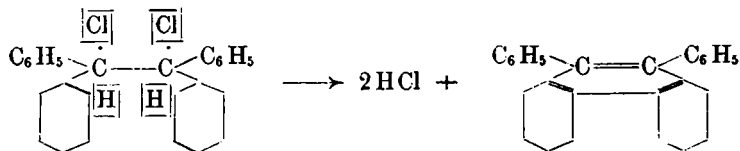
Wir beabsichtigten, das Dichlortetraphenyläthan in Hexaphenyläthan überzuführen, und machten dabei die Erfahrung, daß sich die beiden Chloratome außer durch Sauerstoff beim Kochen mit Wasser, nicht durch schwerere Radikale, wie zum Beispiel Phenylgruppen, ersetzen lassen. Aliphatische und aromatische Grignardsche Lösungen spalten einfach Halogen ab unter Bildung von Tetraphenyl-äthylen:



Phenylhydrazin setzt sich in ähnlicher Weise um zu Benzol, Stickstoff und Tetraphenyläthylen:



Besonders merkwürdig ist die Reaktion mit Benzol und Aluminiumchlorid, indem das Dichlortetraphenyläthan nicht mit dem zugesetzten Benzol, sondern mit seinem im eigenen Molekül schon vorhandenen Benzol in Reaktion tritt unter Bildung von 9.10-Diphenyl-phenanthren, das Werner und Grob⁴⁾ aus Phenanthrenchinon und Phenylmagnesiumjodid dargestellt haben.



Diese merkwürdige Bildung des Phenanthrenringes erinnert an die Versuche mit *symm.* Tetrabromäthan, Benzol und Aluminium-

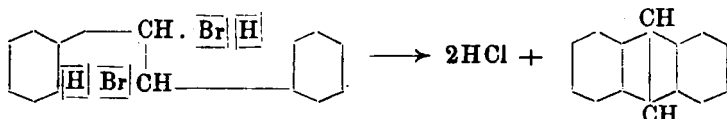
¹⁾ Thörner und Zincke, diese Berichte 11, 65 [1878].

²⁾ Schmidlin, diese Berichte 39, 4196 [1906].

³⁾ Siehe voranstehende Mitteilung.

⁴⁾ Werner und Grob, diese Berichte 37, 2887 [1904].

chlorid, wobei Anschütz¹⁾ nur wenig Tetraphenyläthan und bei der Destillation des Reaktionsproduktes große Mengen von Anthracen erhält. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht vermutlich aus intermediär gebildetem Dibromdiphenyläthan unter Abspaltung von Salzsäure:



Versucht man endlich, Dichlortetraphenyläthan mit Phenol zu kondensieren, so erfolgt Abspaltung eines Moleküls Salzsäure, ohne daß ein Phenolrest ins Molekül eintritt; auch beim Erhitzen mit Eisessig spaltet sich dasselbe Molekül Salzsäure ab. Man erhält dabei ein Monochlorid, das eine Zwischenstufe zwischen dem Dichlortetraphenyläthan und Diphenylphenanthren bildet, indem es beim Behandeln mit Aluminiumchlorid ebenfalls in letztgenannten Kohlenwasserstoff übergeht. Betrachtungen über die Konstitution dieses Monochlorids möchten wir noch aufsparen, bis die Untersuchung desselben weiter fortgeschritten sein wird.

Auch der Anilinrest läßt sich nicht dem Molekül des Dichlortetraphenyläthans einverleiben; unter Verlust von Salzsäure entsteht ein noch nicht näher untersuchter Kohlenwasserstoff.

Aus den angeführten Reaktionen des Dichlortetraphenyläthans geht dessen Nichtverwendbarkeit für eine Hexaphenyläthan-Synthese hervor; das gewonnene experimentelle Material bietet aber andererseits wertvolle Anhaltspunkte über das Verhalten hochphenylierter Halogenäthane. Es ergeben sich daraus Beziehungen, die auch zu den anderen Anomalien der Polyphenyläthane hinüberleiten.

Nach Werner²⁾ sollen im Triphenylmethyl die drei Phenylreste von dem Methankohlenstoff so viel an Affinität absorbieren, daß zum Zusammenhalt zweier Triphenylmethylreste ein nur ungenügender Valenzrest bleibt. Diese Anschauung läßt sich auch auf die übrigen hoch phenylierten Glieder der Äthanreihe übertragen. Tetraphenyläthylen addiert kein Halogen, es besitzt keine vollwertige Doppelbindung mehr, denn die vier Phenylreste haben den beiden Kohlenstoffatomen mehr als vier Valenzeinheiten entnommen, es verbleibt für die Verknüpfung der beiden Diphenylmethylreste demnach nur eine vollwertige Valenz nebst einer Restvalenz. Diese Restvalenz ist nicht mehr genügend, um Halogene direkt zu addieren; sie hält im Dichlortetraphenyläthan die Halogenatome nur locker gebunden, so

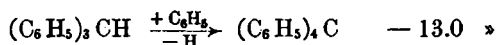
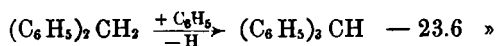
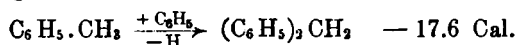
¹⁾ Anschütz, Ann. d. Chem. **235**, 200 [1886].

²⁾ Werner, diese Berichte **39**, 1278 [1906].

daß alle Reaktionen dieses Körpers zur Abspaltung von Chlor oder Salzsäure führen, ohne daß dabei Substitution stattfindet. Wir können Triphenylchlormethan mit dem Dichlortetraphenyläthan in Parallele setzen; mittels Silber gibt dieses leicht Tetraphenyläthylen, jenes Hexaphenyläthan (Triphenylmethyl). Triphenylmethan entspricht dem Tetraphenyläthan, indem beide Kohlenwasserstoffe sich durch ihre Fähigkeit, Krystallbenzolverbindungen zu geben, auszeichnen, eine Wirkung der Affinität der intramolekular ungenügend beschäftigten Wasserstoffatome.

Derartige Erwägungen dürften die außergewöhnlichen Eigenschaften in der Reihe der phenylierten Äthane und in der Reihe der phenylierten Methane mit einander in Einklang bringen.

Das Tetraphenylmethan einzig scheint, wie dies Baeyer¹⁾ kürzlich auch am Beispiel des Oxy-tetraphenylmethans hervorgehoben hat, aus der Reihe herauszufallen, indem es unerwarteterweise ein sehr stabiler Körper ist. Gerade diese Tatsache steht aber in besonders guter Übereinstimmung mit der Theorie der lockeren Bindung der Triphenylmethylreste, denn das Tetraphenylmethan ist kein Triphenylmethanderivat mehr, es kann hier grundsätzlich keine ungleiche Verteilung der Valenzkräfte mehr stattfinden, sondern die vier Phenyle müssen sich gleichmäßig in die Valenz des Methan-Kohlenstoffs teilen. Der Übergang des Systems Triphenylmethan mit unsymmetrischer Verteilung der Valenz in das symmetrische System des Tetraphenylmethans vollzieht sich mit einem merkbaren Sprung, der sich auch energetisch in Zahlen ausdrücken läßt. Betrachten wir die aus unseren²⁾ seinerzeit bestimmten Verbrennungswärmen abgeleitete negative Wärmetönung, welche der Substitution eines Wasserstoffatoms durch den Phenylrest entspricht, so beobachten wir vom Methan bis zum Triphenylmethan eine zunehmend schwierigere Substitution durch Phenyl (Zunahme der negativen Substitutionswärme³⁾), beim vierten Phenylrest vollzieht sich die Substitution dagegen am leichtesten (niedrigste negative Substitutionswärme).



¹⁾ Baeyer, diese Berichte 42, 2629 [1909].

²⁾ Schmidlin, Compt. rend. 136, 1560 [1903]; Ann. chim. phys. [8] 7, 195, 200 [1906].

³⁾ Substitutionswärme gleich Differenz der Bildungswärmen. Bildungswärme gleich Differenz zwischen Verbrennungswärme und der Summe der Verbrennungswärmen der einzelnen Elemente.

Auch die farblose Triphenylelessigsäure und ihre Derivate zeigen recht deutlich die lockere Bindung des Triphenylmethylrestes: die Säure selbst spaltet leicht Kohlensäure ab, ihr Chlorid, Anhydrid, sowie der Aldehyd spalten, unter Umständen schon bei Zimmertemperatur, Kohlenoxyd ab.

symm. Dichlor-tetraphenyl-äthan, $(C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2$.

100 g Benzophenonchlorid werden in einer Schüttelflasche von 1 l Inhalt mit 500 ccm absolutem Äther, 50 g Glasperlen und 48 g bei 180° getrocknetem molekularem Silber geschüttelt. Das Silber wird durch elektrolytische Reduktion von Chlorsilber dargestellt, indem man in die wäßrige Chlorsilberpaste eine Tonzelle, welche verdünnte Schwefelsäure und einige Zinkstangen enthält, hineinpreßt. Die Zinkstangen stehen durch einen Silberdraht in leitender Verbindung mit einem in die Chlorsilberpaste tauchenden Silberblech.

Das Schütteln muß ununterbrochen 36 Stunden lang andauern, sonst bildet sich in der ruhenden Flüssigkeit infolge nicht homogener Verteilung des Silbers ausschließlich Tetraphenyläthylen neben unverändertem Benzophenonchlorid. Die vom Silber abfiltrierte ätherische Lösung scheidet beim Einengen farblose Krystalle von Dichlortetraphenyläthan ab; die Mutterlauge ist gewöhnlich gelb bis grün gefärbt. Der abfiltrierte Silberrückstand enthält viel von dem Dichlorid; man kocht ihn deshalb mit Benzol aus und erhält beim Eindampfen die Krystallbenzolverbindung des Dichlorids. Ausbeute im Mittel 45 g.

Das aus Äther oder Benzol umkrystallisierte Dichlortetraphenyläthan schmilzt bei 182° (korr. 186°) unter Aufschäumen und Abspaltung von Salzsäure. In konzentrierter Schwefelsäure ist das Chlorid unlöslich; es entwickelt sich keine Salzsäure.

In Petroläther und Ligroin ist die Substanz unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich. In kaltem Äther löst sich der Körper schwer, in siedendem Äther ist er mäßig löslich, Chloroform und Benzol lösen sehr leicht, mit letzterem bildet er eine Krystallbenzolverbindung, $(C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2 + C_6H_6$. In kaltem Eisessig ist die Substanz unlöslich, in siedendem Eisessig spaltet sich ein Molekül Salzsäure ab unter Bildung eines Monochlorides. Wasser spaltet erst in der Siedehitze Chlor ab; es entsteht α -Benzpinakolin.

Krystalle aus Äther.

I. 0.1304 g Sbst.: 0.3728 g CO_2 , 0.0741 g H_2O . — II. 0.1610 g Sbst.: 0.4606 g CO_2 , 0.0836 g H_2O . — III. 0.1192 g Sbst.: 0.3440 g CO_2 , 0.0618 g H_2O . — IV. 0.1200 g Sbst.: 0.3459 g CO_2 , 0.0650 g H_2O .

I. 0.1286 g Sbst.: 0.0867 g AgCl. — II. 0.1186 g Sbst.: 0.0811 g AgCl. III. 0.1136 g Sbst.: 0.0831 g AgCl. — IV. 0.1496 g Sbst.: 0.1094 g AgCl. — V. 0.1359 g Sbst.: 0.0994 g AgCl.

$C_{26}H_{20}Cl_2$. Ber. C 77.41, H 4.96, Cl 17.62.
 Gef. » 77.97, 78.01, » 6.31, 5.76, » 16.68, 16.91, 18.09,
 » » 78.70, 78.61, » 5.76, 6.02, » 18.13, 18.09.

0.1113 g Sbst. in 24.07 g Benzol, Erniedrigung des Schmp. 0.072° . —
 0.2154 g Sbst. in 24.07 g Benzol, Erniedrigung des Schmp. 0.130° .

$C_{26}H_{20}Cl_2$. Ber. Mol.-Gew. 403. Gef. Mol.-Gew. 321, 344.

Krystallbenzolverbindung.

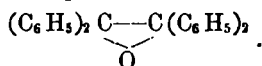
2.1923 g feinpulverisierte Sbst., nach 3 Monaten im Vakuum konstant, verlieren dabei 0.2876 g Benzol.

$C_{26}H_{20}Cl_2 + C_6H_6$. Ber. Benzol 16.21. Gef. Benzol 13.12.

0.1271 g Sbst.: 0.3697 g CO_2 , 0.0675 g H_2O . — 0.1203 g Sbst.: 0.0735 g AgCl.

$C_{32}H_{26}Cl_2$. Ber. C 79.83, H 5.40, Cl 14.76.
 Gef. » 79.32, » 5.90, » 15.11.

Umwandlung des Dichlor-tetraphenyl-äthans in α -Benzpinakolin,



1.6 g fein pulverisiertes Dichlorid werden während 10 Stunden mit Wasser gekocht. Alles Chlor wird dabei als Salzsäure abgespalten; der abfiltrierte Rückstand ist chlorfrei. Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man Nadeln von α -Benzpinakolin vom Schmp. 203° (korr. 208°). Die Ausbeute ist quantitativ.

0.1114 g Sbst.: 0.3685 g CO_2 , 0.0591 g H_2O .

$C_{26}H_{20}O_2$. Ber. C 89.66, H 5.75.
 Gef. » 90.21, » 5.89.

In der Kälte findet selbst bei längerem Schütteln mit Wasser keine Abspaltung von Salzsäure statt. 2.5 g Dichlortetraphenyläthan, in Benzol gelöst, bleiben nach 48-stündigem Schütteln mit 10 g feuchtem Silberoxyd unverändert. 2.7 g des Dichlorids, in trockenem Äther gelöst, bleiben beim Schütteln und Kochen mit 10 g Silberacetat unverändert, beim Kochen in Toluollösung findet dagegen Verharzung statt.

Umlagerung in β -Benzpinakolin, $(C_6H_5)_3C.CO.C_6H_5$.

0.2 g des oben erhaltenen α -Benzpinakolins werden mit 20 g Acetylchlorid während 4 Stunden gekocht. Der Eindampfrückstand gibt beim Umkristallisieren aus Alkohol reines β -Benzpinakolin vom Schmp. 178° (korr. 182°). Die Identität wurde durch eine Schmelzpunkt-Mischprobe mit aus Benzpinakou dargestelltem β -Benzpinakolin festgestellt. Die Ausbeute ist quantitativ.

Destillation des Dichlor-tetraphenyl-äthans.

Das Dichlorid spaltet beim Schmelzpunkt Salzsäure ab und erfährt dabei eine komplizierte Zersetzung. 4 g Dichlorid wurden bei 20 mm Druck und 260° destilliert. Es hinterbleiben ziemlich große Mengen verkohlten Rückstandes; das Destillat gibt nach dem Auskochen mit Petroläther und Umkrystallisieren aus Benzol Tetraphenyl-äthylen vom Schmp. 222° (korr. 227°), das durch die Mischprobe identifiziert wurde.

Einwirkung von Silber auf Dichlor-tetraphenyl-äthan.

2 g Dichlorid wurden mit 6 g Silber während 36 Stunden in Benzollösung geschüttelt. Beim Eindampfen krystallisieren 1.5 g Tetraphenyl-äthylen, das, mehrmals umkrystallisiert, bei 222° (korr. 227°) schmilzt.

0.2019 g Sbst.: 0.6956 g CO₂, 0.1148 g H₂O.

C₂₆H₂₀. Ber. C 93.97, H 6.02.

Gef. » 93.96, » 6.31.

0.0990 g Sbst. in 19.05 g Benzol: Schmelzpunktniedrigung 0.089°.

0.1992 » » 19.05 » » » 0.175°.

C₂₆H₂₀. Mol.-Gew. Ber. 332. Gef. 298, 298.

Einwirkung von Grignardschen Lösungen auf Dichlor-tetraphenyl-äthan.

1 g Dichlorid wurde in einer aus 20 g Jodbenzol und 8 g Magnesium bereiteten ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumjodid gelöst und während 1 Stunde gekocht. Nach dem Zersetzen mit verdünnter Salzsäure und Abdampfen der ätherischen Schicht wurde der Rückstand mit Petroläther ausgekocht zur Entfernung des Diphenyls und hierauf erst aus Äther und dann aus Benzol umkrystallisiert. Als einziges Reaktionsprodukt erhielten wir Tetraphenyl-äthylen; dasselbe war auch der Fall bei Vornahme der Reaktion in der Kälte, oder wenn anstatt Phenylmagnesiumjodid Phenylmagnesiumbromid oder auch Äthylmagnesiumbromid verwendet wurde.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dichlor-tetraphenyl-äthan.

2.8 g Dichlorid wurden mit 3.5 g Phenylhydrazin in ätherischer Lösung während 20 Stunden gekocht; die Lösung enthielt nachher unverändertes Dichlorid.

3 g Dichlorid wurden mit 1.7 g Phenylhydrazin während 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt; es erfolgt rasch Stickstoff-Entwicklung und Gelbfärbung der Masse. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser angerührt, mit Essigsäure angesäuert und nach dem Waschen mit Wasser getrocknet, mit Petroläther ausgekocht und aus Äther und Benzol umkrystallisiert. Die Substanz erwies sich durch die Mischprobe als identisch mit Tetraphenyl-äthylen, irgendwelche stickstoffhaltige Substanz war nicht entstanden. Auch die Verwendung von 4.5 Molekülen Phenylhydrazin auf 1 Molekül Chlorid änderte nichts an diesem Ergebnis.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Dichlor-tetraphenyl-äthan.



In 100 ccm absolut trocknes; mit 5 g fein pulverisiertem Aluminiumchlorid versetztes, kochendes Benzol werden allmählich 7 g Dichlortetraphenyläthan portionenweise eingetragen. Unter Entwicklung von Salzsäuregas färbt sich die Lösung braunrot. Nachdem die Lösung noch eine halbe Stunde gekocht hat, zersetzt man mit Eis, schüttelt die Lösung mit starker Salzsäure und dampft die Benzolschicht zur Trockne ein. Nach dem Auskochen mit Petroläther und Behandeln mit wenig Äther hinterbleibt ein weißes Pulver, das aus Äther oder Benzol in Nadelchen krystallisiert. Auch durch Sublimieren läßt sich der Körper in feinen Nadelchen vom Schmp. 234° (korr. 240°) erhalten. Ausbeute 3.5 g.

Auch beim Behandeln von 3 g Chlorid in Schwefelkohlenstofflösung ohne Benzol wurde mit 2 g Aluminiumchlorid unter Salzsäure-Entwicklung derselbe Kohlenwasserstoff erhalten. Ausbeute 0.6 g.

0.1306 g Sbst.: 0.4540 g CO₂, 0.0670 g H₂O.

C₂₆H₁₈. Ber. C 94.55, H 5.45.

Gef. » 94.80, » 5.69.

Die Schmelzpunkt-Mischprobe erwies die Identität des Kohlenwasserstoffs mit dem von Werner und Grob¹⁾ dargestellten 9.10-Diphenylphenanthren. Bei der Darstellung von 9.10-Dioxy-9.10-diphenyl-dihydrophenanthren nach Werner und Grob beobachteten wir als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid aus 20 g Jodbenzol auf 10 g Phenanthrenchinon das Auftreten von bis 4 g Phenanthren-chinonhydron vom Schmp. 187°.

Einwirkung von Eisessig auf Dichlor-tetraphenyl-äthan. Monochlorid C₂₆H₁₉Cl.

6.5 g Dichlorid wurden mit 60 g Eisessig während 48 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Sobald der Eisessig siedet, erfolgt Abspaltung von Salzsäure. Die Eisessiglösung wird in Wasser eingerührt, und der entstehende Niederschlag wird getrocknet und aus Äther umkrystallisiert. Nachher erhält man beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol feine, glänzende Nadelchen vom Schmp. 183° (korr. 187°). Die Substanz schmilzt zum Unterschied vom Dichlorid ohne Gasentwicklung und spaltet beim 10-stündigen Kochen mit Wasser kein Chlor ab.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2887 [1904].

0.1204 g Sbst.: 0.3771 g CO₂, 0.6669 g H₂O. — 0.0525 g Sbst.: 0.0188 g AgCl. — 0.0497 g Sbst.: 0.0180 g AgCl.

C₇₆H₁₉Cl. Ber. C 85.13, H 5.19, Cl 9.68.

Gef. > 85.41, > 6.15, > 8.85, 8.96.

Das Monochlorid ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem, mäßig löslich in heißem Alkohol. In Äther, Benzol und Chloroform ist die Substanz leicht löslich.

Das Monochlorid ist, wie die Analysen zeigen, sehr schwer zu reinigen, weil nebenbei wechselnde Mengen von β -Benzpinakolin auftreten, die ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie das Monochlorid zeigen; β -Benzpinakolin ist etwas schwerer löslich als das Monochlorid.

Auch dieses so erhaltene β -Benzpinakolin, das durch eine Schmelzpunkt-Mischprobe identifiziert wurde, läßt sich nicht chlorfrei herausfraktionieren.

0.1300 g Sbst.: 0.4255 g CO₂, 0.07209 g H₂O. — 0.1172 g Sbst.: 0.0060 g AgCl.

C₇₆H₂₀O. Ber. C 89.66, H 5.74, Cl 0.

Gef. > 89.26, > 6.16, > 1.26.

Einwirkung von Phenol auf Dichlor-tetraphenyl-äthan.

15 g Dichlorid wurden mit 50 g Phenol während 12 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt; sobald das Phenol zu schmelzen anfängt, beginnt eine lebhaft Salzsäure-Abspaltung. Die orangegelb gefärbte Masse wird mit viel Wasser angerührt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Ausbeute 13 g. Nach sehr häufigem Umkrystallisieren aus Äther steigt der Schmelzpunkt auf 183° (korr. 187°). Durch eine Schmelzpunkt-Mischprobe wurde der Körper mit dem oben beschriebenen Monochlorid identifiziert.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Monochlorid.

0.5 g Monochlorid werden in Benzol gelöst und mit 0.4 g Aluminiumchlorid versetzt; es spaltet sich Salzsäure ab. Die nach dem Zersetzen mit Wasser und Eindampfen des Benzols erhaltene Substanz bleibt auch nach dem Auskochen mit Petroläther und Umkrystallisieren aus Äther, unter Zusatz von Tierkohle, schwach gelb gefärbt. Sie läßt sich durch Krystallisation nur unvollkommen reinigen; der Schmelzpunkt erreichte 230°, die Mischprobe mit 9.10-Diphenyl-phenanthren läßt die Substanz damit identisch erscheinen. Aus 0.2 g. Erst beim Sublimieren erhielt man geringe Mengen reiner Substanz, beute die sich absolut sicher mit Diphenylphenanthren identifizieren ließen.

Kondensationsversuch mit Anilin.

Mit Anilin und Eisessig entsteht Monochlorid, mit Anilin allein (2.2 g Dichlorid mit 20 g Anilin auf dem Wasserbad 24 Stunden erhitzt) erhält man nach dem Abtreiben des Anilins mit Wasserdampf geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffes, der aus Alkohol und Äther in grünlich schimmernden Nadeln vom Schmp. 145° krystallisiert.