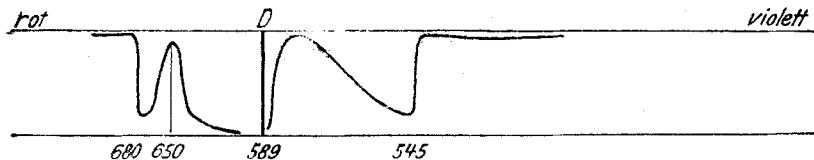


0.3043 g Sbst.: 1.0008 g CO₂, 0.0160 g H₂O.
 C₃₉H₂₆O. Ber. C 89.72, H 5.89.
 Gef. » 90.14, » 6.10.

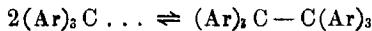
Absorptionspektrum des Pentaphenyl-äthyls.



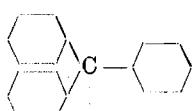
257. W. Schlenk und Hermann Mark:
 Über Analoga des Pentaphenyl-äthyls.

(Eingegangen am 22. Mai 1922.)

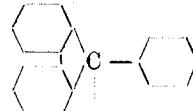
Wie durch Untersuchungen über verschiedenartige Triarylmethyle festgestellt worden ist, läßt sich durch Wahl geeigneter Substituenten im Triphenylmethyl das zwischen den freien Radikalen und ihren Assoziationsprodukten, den Hexaaryl-äthanen, bestehende Gleichgewicht:



sowohl nach links, als auch nach rechts verschieben. Es ist früher gezeigt worden, daß z. B. der schrittweise Ersatz der Phenyle durch Biphenyle auf das Gleichgewicht verschiebend im Sinne des Schemas von rechts nach links wirkt, also zugunsten der freien Radikale, und zwar in dem Maße, daß das Tribiphenylmethyl überhaupt keine Neigung mehr zur Assoziation besitzt. Andererseits läßt sich diese Neigung zur Assoziation beträchtlich dadurch heben, daß man im Triphenylmethyl anstelle von zwei Phenylgruppen eine Biphenylgruppe einführt. Das so gebildete Phenyl-biphenyl-methyl:



Triphenyl-methyl

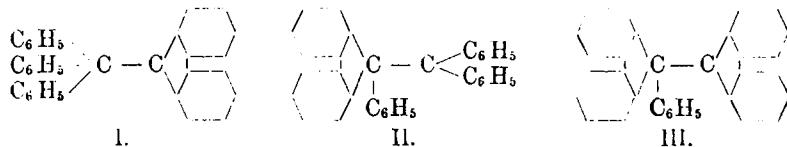


Phenyl-biphenyl-methyl

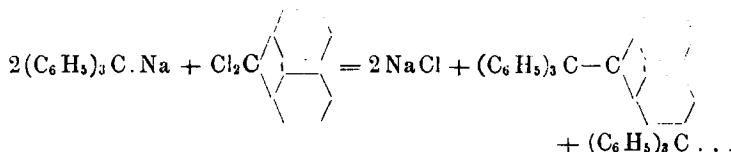
ist in seinen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur so weitgehend zum substituierten Äthan assoziiert, daß die freien Radikale hier praktisch überhaupt nicht mehr in Erscheinung treten und eine Dissoziation erst bei höherer Temperatur bemerkbar wird.

Es schien uns nun von Interesse festzustellen, wie sich beim Pentaphenyläthyl entsprechende Substitutionen im Lösungszustand der Verbindung geltend machen. Das Problem vereinfacht sich, verglichen mit dem beim Triphenylmethyl insofern, als beim Pentaphenyläthyl bereits ein Grenzfall vorliegt, da diese Verbindung, wie in der voranstehenden Abhandlung gezeigt wurde, so wie das Tribiphenylmethyl bereits keine Neigung mehr zur Assoziation erkennen lässt. Demgemäß beschränkten wir uns auf die Untersuchung der Wirkung der Substitution von Phenylgruppen durch Biphenylgruppen.

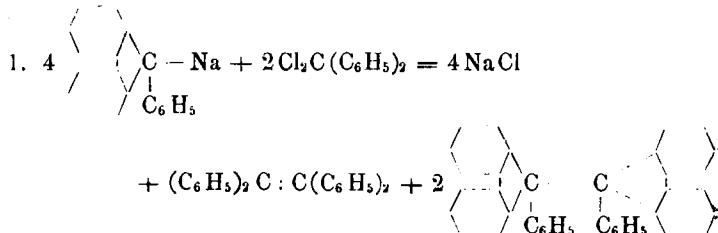
Wie die Formel des Pentaphenyläthyls ohne weiteres erkennen lässt, bestehen hier folgende Substitutionsmöglichkeiten:



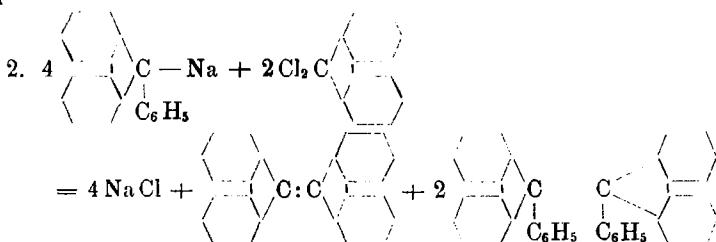
Auf dem von uns eingeschlagenen Weg, welcher demjenigen der Darstellung von Pentaphenyläthyl angepaßt war, ließ sich von diesen drei Verbindungen nur die erste (I.) erhalten. Dieser Weg bestand darin, daß man auf ein Triaryl-methyl-natrium (Triphenylmethyl-natrium bzw. Biphenyl-phenyl-methyl-natrium) ein Diaryldichlor-methan (Benzophenonchlorid bzw. Fluorenchlorid) einwirken ließ. Während nämlich das Radikal I. in relativ guter Ausbeute nach der Reaktionsgleichung:



erhalten werden konnte, traten bei den Versuchen zur Darstellung der Radikale II. und III. zwei andere, nicht zu freien Radikalen führende Reaktionsverläufe praktisch vollkommen in den Vordergrund:



und



Was die Eigenschaften des von uns dargestellten Biphenylen-triphenyl-äthyls (I.) anlangt, so ist von Interesse, daß dieses Radikal wie das analoge Pentaphenyläthyl in Lösung vollkommen monomolekular vorhanden ist. Dunkelrote Farbe der erhaltenen Krystalle deutet darauf hin, daß bei der Verbindung auch im festen Zustand keine Assoziation eintritt.

Im Gegensatz zu der beträchtlichen Beeinflussung der Substitution zweier Phenylgruppen durch ein Biphenyl im Triphenylmethyl macht sich in diesem Falle eine assoziationsfördernde Wirkung des Biphenylens also nicht merkbar geltend. Es mag dies seinen Grund darin haben, daß das Pentaphenyläthyl seiner Natur nach einer recht starken Beeinflussung bedarf, um zu einem assoziierenden Radikal zu werden; d. h. also, daß es nicht so sehr an der Grenze zwischen dissoziierendem und assoziierendem Produkt steht, um durch eine mäßige Abschwächung des Dissoziationsbestrebens sichtlich beeinflußt zu werden.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Biphenylen-triphenyl-äthyl.

Zu einer ätherischen Lösung von Triphenylmethyl-natrium (aus 6 g Triphenyl-chlor-methan) wird analog dem Verfahren der Darstellung von Pentaphenyläthyl in einem Stickstoff-Rohr tropfenweise eine ätherische Lösung von Fluorenchlorid hinzugefügt. Dabei hellt sich die Farbe der Flüssigkeit zunächst einen Augenblick lang ein wenig gegen gelb auf, um dann tief dunkelrot zu werden und zu bleiben. Aus dieser intensiv gefärbten Lösung krystallisieren nach dem Abfiltrieren vom Natriumchlorid (unter Stickstoff) beim Stehenlassen ziemlich große, violette, prismatische Krystalle aus, die sich leicht von der überstehenden Flüssigkeit abtrennen und mit Äther waschen lassen. Die Eigenschaften und Analysenwerte zeigen, daß diese Krystalle das gesuchte Biphenylen-triphenyl-äthyl darstellen. Infolge seiner sehr geringen Löslichkeit läßt sich das Biphenylen-triphenyl-äthyl viel leichter vom begleitenden Triphenylmethyl abtrennen, als das Pentaphenyläthyl.

Fügt man zu einer Lösung von Biphenylen-triphenyl-äthyl eine Chlor-Lösung in Chloroform, so entfärbt sich die Flüssigkeit augenblicklich, zweifellos unter Bildung des entsprechenden Chlor-äthans, denn die Flüssigkeit nimmt beim Schütteln mit Kupferpulver die ursprüngliche Farbe wieder an. Gegen Feuchtigkeit ist dieses Biphenylen-triphenyl-chlor-äthan ebenso sehr empfindlich, wie das Pentaphenyl-chlor-äthan. Es dissoziiert im Sonnenlicht bei Zimmertemperatur in Chlor und das freie, stark gefärbte Biphenylen-triphenyl-äthyl; beim Aufbewahren einer solchen dissozierten Lösung im Dunkeln wird es regeneriert.

1. 0.3514 g Sbst. gaben in 20 ccm Benzol eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0.275°.

2. 0.6968 g Sbst. gaben in 20 ccm Benzol eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0.542°.

$C_{39}H_{23}$. Mol.-Gew. Ber. 407. (Ref. 391, 395.

258. F. Boedecker und H. Volk: Zur Kenntnis ungesättigter Gallensäuren, III. Abhandlung: Über die Beziehungen der Apo-cholsäure, Dioxy-cholensäure (Schmp. 260°) und Cholsäure zur Desoxy-cholsäure.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. J. D. Riedel A.-G.)

(Eingegangen am 2. Juni 1922.)

Wie früher¹⁾ berichtet wurde, entstehen bei der Behandlung der Cholsäure mit wasserabspaltenden Mitteln im wesentlichen 2 kristallisierte ungesättigte Säuren $C_{24}H_{38}O_4$, die Apo-cholsäure und die Dioxy-cholensäure, Schmp. 260°. Die erstere bildet, ähnlich wie die Desoxy-cholsäure, mit zahlreichen organischen Substanzen den Choleinsäuren analoge Additionsprodukte. Aus diesem Verhalten der Apo-cholsäure wurde geschlossen, daß sie in nächster Beziehung zur Desoxy-cholsäure stehen und wahrscheinlich die beiden Hydroxyle an der gleichen Stelle enthalten müsse wie die Desoxy-cholsäure. Ein Beweis für diese Auffassung war zunächst nicht zu erbringen, da die Hydrierung der Apo-cholsäure nicht gelingen wollte.

Die weitere Untersuchung der Apo-cholsäure hat nun gezeigt, daß sie beim Abbau mit Brom in einer Ausbeute von etwa 40 % in eine ausgezeichnet krystallisierende Dioxy-choladiensäure vom Schmp. 247° übergeht, die nicht mehr befähigt ist, den Choleinsäuren

¹⁾ Fr. Boedecker, B. 53, 1852 [1920]. Fr. Boedecker und H. Volk, B. 51, 2489 [1921].