II. Ueber Derivate des Biphenylenbiphenylcarbinols;

von *Wilhelm Schlenk* und *Anna Herzenstein*.

[Dritte Mittheilung über „Triarylmethyle“.]

(Eingelaufen am 15. Januar 1910).

Das in der vorausgehenden Abhandlung beschriebene Tribiphenylmethyl nimmt unter den „Triarylmethylen“ insofern eine Sonderstellung ein, als es in Lösung vollkommen dissociirt ist, während alle anderen bis jetzt untersuchten derartigen Verbindungen in Lösung sich stets in einem Gleichgewichtszustand zwischen monomolekularer und dimolekularer Form befinden. Es bot nun Interesse, Verbindungen aus der Körperklasse der Triarylmethyle zu suchen, welche das entgegengesetzte Extrem repräsentiren, d. h. welche in Lösung nur in dimolekularer Form, also als Hexaaryläthane existiren.

Dabei kam uns ein Zufall zu Hülfe. Wir erhielten nämlich gelegentlich unserer Arbeiten als Nebenproduct einmal *Biphenylenbiphenylchlormethan* der Constitution:

und dieses konnten wir leicht in das Dibiphenylenbiphenyläthan der Constitution

überführen, ein Hexaaryläthan, welches in Lösung nur undissociirt (farblos) existirt.

Bei den Versuchen der Darstellung von Tribiphenylcarbinol nach der Methode von Friedel und Crafts beobachteten wir nämlich unter nicht genau zu ermittelnden Verhältnissen¹⁾ die Bildung eines Carbinols, das sich in Eisessig-Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löst. Da sich zeigte, dass das aus diesem Carbinol darstellbare Chlorid in seinem Verhalten in einigen wesentlichen Punkten von dem der bisher untersuchten Triarylchlormethane abweicht, untersuchten wir die Verbindung näher und identificirten sie mit Bestimmtheit als Biphenylenbiphenylcarbinol

Dieses Carbinol ist dem in Schwefelsäure mit orangerother Farbe löslichen Diphenylmonobiphenylcarbinol

nahe verwandt, da es sich von ihm nur durch eine Bindung zwischen den beiden Phenylresten unterscheidet. Der große Unterschied in der Farbtiefe der Eisessig-Schwefelsäurelösungen der beiden Carbinole erklärt sich gut aus dem Vorhandensein des Fünfringes im blau-löslichen Carbinol, der dem mit orangerother Farbe löslichen Carbinol fehlt. Wie letzteres giebt das Biphenylenbiphenylcarbinol intensiv gefärbte Doppelsalze und ein stark gefärbtes Perchlorat; auch wird es von Acetylchlorid glatt ins entsprechende Chlormethan übergeführt. Letzteres weicht aber, wie bereits erwähnt, in einigen Punkten wesentlich von dem ihm in der Zusammensetzung nahe stehenden Diphenylmonobiphenylchlormethan und den Triarylchlormethanen ab. Es löst sich nämlich

¹⁾ Vergl. diese Annalen 368, 302 (1909).

in Phenol²⁾ und ebenso in flüssigem Schwefeldioxyd farblos auf; auch bleibt seine benzolische Lösung beim Behandeln mit Metallen (Zink, molekularem Silber, Kupfer) farblos, obgleich der Verbindung (wie allen Triarylchlormethanen) dabei das Halogen entzogen wird. Als Reactionsproduct bildet sich so das oben formulirte Dibiphenylenbiphenyläthan.

Dieses hexasubstituirte Aethan unterscheidet sich vom Hexaphenyläthan (Triphenylmethyl) und den anderen sogen. Triarylmethylen, abgesehen von der erwähnten Farblosigkeit seiner Lösung, principiell dadurch, dass es in fester Form und in Lösung gegen Luftsauerstoff relativ beständig ist, d. h. ihn nicht unter Bildung eines Superoxydes glatt absorhirt. Interessant ist, dass sich jedoch ein solches Peroxyd recht wohl bildet, wenn man während der Einwirkung von Kupferpulver auf die kochende Lösung von Biphenylenbiphenylchlormethan Sauerstoff in die Flüssigkeit einleitet, wenn man also auf das nascentende, in freiem Zustand nicht existenzfähige Biphenylenbiphenylmethyl Sauerstoff einwirken lässt.

Das abnorme Verhalten des Dibiphenylenbiphenyläthans steht mit den oben geschilderten Abweichungen, welche das Biphenylenbiphenylchlormethan gegenüber allen anderen Triarylchlormethanen aufweist, zweifellos in ursächlichem Zusammenhang. Aus dem Mangel unseres Aethans an Dissociationsfähigkeit geht hervor, dass die zwischen den beiden Methylresten wirksame Valenz, die im Folgenden kurz als vierte Valenz des Methankohlenstoffatoms bezeichnet werden soll, in der vorliegenden Verbindung einen grösseren Affinitätsbetrag darstellt als in allen bisher untersuchten Hexaaryläthanen. In bester Uebereinstimmung mit diesem Umstand muss man das Verhalten des Biphenylenbiphenylchlormethans in Bezug auf die Bildung von Additionsproducten finden,

²⁾ Vergl. K. H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1151 (1909); A. v. Baeyer, ebenda S. 2624.

wenn man sich auf den von Werner in seiner Abhandlung³⁾ „Ueber wechselnden Affinitätswerth einfacher Bindungen“ vertretenen Standpunkt stellt. Es lässt sich nämlich nach Werner's Anschauungen erwarten, dass, da die vierte Valenz des Methankohlenstoffatoms im Biphenylenbiphenylchlormethan weniger geschwächt ist als z. B. im Diphenylmonobiphenylchlormethan, das Chloratom in ersterer Verbindung über weniger unverbrauchte Valenzkraft verfügt als in letzterer; deshalb lässt sich vom Werner'schen Standpunkt aus vorhersagen, dass das Biphenylenbiphenylchlormethan nicht so sehr wie das Diphenylmonobiphenylchlormethan die Fähigkeit besitzen wird, unter Bethätigung von Nebenvalenzen Molekülverbindungen zu bilden. Diese Deduction findet in unseren experimentellen Beobachtungen eine vollkommene Bestätigung. Zwar entbehrt unser Chlorid nicht vollständig der Fähigkeit, Additionsverbindungen zu geben; es bildet z. B. mit Zinnchlorid ein tief gefärbtes Doppelsalz. Zur Anlagerung von Schwefeldioxyd oder Phenol, wie sie bei anderen Triarylchlormethanen beobachtet wurde, ist es aber nicht befähigt. Erwähnt sei hier auch, dass das Verhalten des Tribiphenylchlormethans gegenüber Schwefeldioxyd ebenfalls in bester Uebereinstimmung steht mit der von Werner vertretenen Anschauung. Aus der Thatsache, dass das Tribiphenylmethyl in Lösung vollkommen dissociirt ist, muss der Schluss gezogen werden, dass die Valenzkraft des Centralkohlenstoffatoms durch die Bindung der drei Biphenylreste ausserordentlich stark in Anspruch genommen ist. Demnach ist zu erwarten, dass im Tribiphenylchlormethan dem Chloratom noch besonders viel unerschöpfte Valenz zur Verfügung steht. Dass dies wohl wirklich der Fall ist, geht aus der Thatsache hervor, dass die Anlagerungsverbindung des genannten Chlormethans mit Schwefeldioxyd vergleichsweise ganz ungewöhnlich beständig ist.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1278 (1906).

Die folgende kleine Tabelle giebt eine Uebersicht darüber, wie die Dissociationsfähigkeit der „Triaryl-methyle“ in enger Beziehung steht zur Befähigung der entsprechenden Carbinolchloride, Molekülverbindungen zu bilden:

Grad der Dissociation in Benzol	Neigung zur Addition	
	a) mit Phenol	b) mit Schwefeldioxyd
Tribiphenylmethyl: vollkommene Disso- ciation	Tribiphenylchlormethan: Lösung in Phenol blauviolett. (An- lagerung)	
		Tiefviolette Lösung; beim Verdunsten hinterbleibt $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3CCl + 4 SO_2$
Phenyldibiphenyl- methyl: Ueberwiegende Disso- ciation	Phenyldibiphenylchlormethan: Lösung in Phenol violettroth. (An- lagerung)	
		Tiefrothe Lösung; beim Verdunsten hinterbleibt unverändertes Chlor- methan. (Labile Addition)
Diphenylmonobi- phenylmethyl: Dissociation zu nur etwa 10 pC.	Diphenylmonobiphenylchlormethan: Lösung in Phenol r. th. (Anlagerung)	
		Orangerothe Lösung; beim Verdunsten hinter- bleibt unverändertes Chlormethan. (Labile Addition)
Dibiphenylen- dibiphenyläthan: Keine Dissociation	Biphenylenbiphenylchlormethan: Lösung in Phenol farblos. (Keine Anlagerung)	
		Farblose Lösung. (Keine Addition)

Von besonderem theoretischen Interesse ist die Thatsache, dass das freie Tribiphenylmethyl mit Schwefeldioxyd krystallisirte Anlagerungsproducte giebt. Es liegt hier offenbar ein Fall vor, in welchem die vierte Valenz des Kohlenstoffs sich je nach den Umständen sowohl als normale Valenz (Hauptvalenz) als auch als „Nebenvalenz“ bethätigen kann — ein Zeichen, dass es sich bei den Unterschieden zwischen Hauptvalenzen und

Nebenvalenzen im Wesentlichen um graduelle Verschiedenheit der Valenzkraft handelt.⁴⁾

Was die Basicität der Triarylcabinole anlangt, so deuten die Erfahrungen, welche wir an unseren Carbinolen gemacht haben, darauf hin, dass mit der Abnahme der Stärke der vierten Valenz der Carbinolkohlenstoffatome die Basicität der Verbindungen zunimmt. Stellt man sich nämlich nach dem Vorgang v. Baeyer's⁵⁾ Lösungen von äquimolekularen Mengen der vier Carbinole,

Tribiphenylcarbinol,
Phenylidibiphenylcarbinol,
Diphenylmonobiphenylcarbinol,
Biphenylenbiphenylcarbinol

in Eisessig-Schwefelsäure dar, und bestimmt man die Mengen Eisessig, welche zu den so erhaltenen gefärbten Lösungen zugesetzt werden müssen, bis in jedem einzelnen Fall Entfärbung (Hydrolyse) eintritt, so zeigt sich, dass bei weitem am leichtesten Carbinol 4, weniger leicht 3, am schwersten aber 1 hydrolysiert wird.

Experimentelles.

Biphenylenbiphenylcarbinol,

Diese Verbindung wurde von uns auf verschiedene Weise erhalten. Trotz zahlreicher Versuche gelang es uns aber nicht, eine Methode zu finden, welche das Carbinol in befriedigender Ausbeute liefert. Da das entsprechende Chlormethan (s. unten) etwas leichter zugänglich ist, so empfiehlt es sich, das Carbinol durch Verseifung dieser Verbindung darzustellen.

Versuch zur Darstellung aus Fluorenon und p-Jodbiphenyl nach Grignard. Bei der Einwirkung der Magnesium-Aether-

⁴⁾ Vergl. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, 2. Aufl., S. 71.

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3013 (1902).

verbindung von p-Jodbiphenyl auf Fluorenon entsteht zwar das gewünschte Carbinol, wie aus einer tiefblauen Färbung hervorgeht, welche beim Lösen des Reactionsproductes in Eisessig-Schwefelsäure auftritt. Trotzdem ist dieser Weg zur Darstellung des Carbinols ungeeignet, weil das letztere mit dem nicht in Reaction getretenen Fluorenon eine Anlagerungsverbindung giebt, welche sich nur schwer und unvollständig in ihre Componenten spalten lässt.

Wie wir uns überzeugten, entsteht dieses Anlagerungsproduct auch beim Zusammenbringen der beiden Componenten in Ligoönlösung. Es krystallisirt in schönen hellgelben Oktaëdern vom Schmelzp. 123° . In welchem molekularen Verhältniss die beiden Addenden zusammen treten, wurde nicht ermittelt, weil die Analyse allein hierüber keinen Aufschluss geben kann. —

Aus dem *Biphenylenbiphenylchlormethan* (s. unten) erhält man das *Carbinol* in der üblichen Weise, indem man ersteres in heissem Eisessig gelöst (etwa 1:30), mit trockenem Natriumacetat versetzt und einige Minuten kochen lässt. Aus der erkalteten Flüssigkeit wird das Carbinol durch Zusatz von viel Wasser quantitativ ausgeschieden; man reinigt es durch Lösen in Eisessig und vorsichtiges Ausfällen mit Wasser oder durch Lösen in Benzol und Füllen mit Gasolin.

Das *Biphenylenbiphenylcarbinol* ist sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in kochendem Eisessig, schwieriger in Ligoöin und Aether, fast unlöslich in Gasolin. Die benzolische Lösung scheidet auf Zusatz von Gasolin das Carbinol in Form dünner, sternförmig verwachsener Nadeln vom Schmelzp. $137-139^{\circ}$ aus. Beim Ausfällen der Substanz aus ihrer Lösung in Eisessig erhält man fünfseitige Blättchen vom Schmelzp. 149° .

0,3180 g gaben 1,0460 CO_2 und 0,1620 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}$	Gef.
C	89,82	89,71
H	5,39	5,69

Molekulargewicht:

1. Angewandt 1,1170 g Substanz, 11,19 g Benzol, Gefrierpunktsdepression 1,43°.
2. Angewandt 0,5781 g Substanz, 11,39 g Benzol, Gefrierpunktsdepression 0,811°

Ber. für	Gef.	
$C_{26}H_{18}O$	I	II
334	348	313 (Mittel 330,5).

In Eisessig-Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit tiefer, rein blauer Farbe. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Carbinol unverändert wieder ab. Beim Erwärmen der blauen Lösung schlägt die Farbe in Folge chemischer Veränderung der Substanz in violett um. Mit hochprocentiger Ueberchlorsäure⁶⁾ giebt das Carbinol ein in stark metallisch glänzenden, tiefblau durchscheinenden Prismen krystallisirendes Perchlorat.

Biphenylenbiphenylchlormethan,

Die Verbindung entsteht beim Kochen des Carbinols mit Acetylchlorid. Da das Carbinol direct nur sehr schwer zugänglich ist, erwies sich die Darstellung des Chlorides auf folgendem Weg als die zweckmässigste: Man trägt in die Lösung von 60 g Biphenyl in 75 ccm Schwefelkohlenstoff 25 g fein gepulvertes, etwas verwittertes Aluminiumchlorid ein und kocht die Flüssigkeit dann auf dem Dampfbad am Rückflusskühler 10 Minuten lang. (Das etwas verwiterte Aluminiumchlorid ist hier dem ganz frischen vorzuziehen, da letzteres leicht Verharzung veranlasst.) Dann lässt man eine Lösung von 30 g Fluorenondichlorid⁷⁾ in 50 ccm Schwefel-

⁶⁾ Vgl. K. A. Hofmann, Kirmrenther u. Thal, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 183 (1910).

⁷⁾ Nach Ida Smedley (Journ. chem. Soc. **87**, 1249 [1905]) soll sich Fluorenondichlorid (9,9-Dichlorfluoren) in conc. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe lösen. Wie wir hingegen fanden, löst sich die ganz reine Substanz vollkommen farblos und erst nach kurzem

kohlenstoff ziemlich rasch zutropfen und erhitzt darnach wieder 10 Minuten lang zum Sieden. Nach dem Erkalten giesst man die Flüssigkeit von der dunklen, ausgeschiedenen Masse ab und zersetzt letztere mit Eiswasser unter Zusatz von Benzol. Das Benzol, welches das Carbinolchlorid gelöst enthält, wird von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, getrocknet und eingeeengt. Auf Zusatz von Gasolin scheidet es dann das rohe Biphenylenbiphenylchlormethan krystallisirt aus. Das Rohproduct wird aus hochsiedendem Ligroin unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Ausbeute $6\frac{1}{2}$ g.

Bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Biphenyl in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhielten wir neben anderen Producten einige Male Biphenylenbiphenylchlormethan, manchmal aber auch Tribiphenylchlormethan. Trotz zahlreicher Versuche gelang es uns nicht, Versuchsbedingungen zu ermitteln, welche den Process mit Sicherheit nach der einen oder der anderen Richtung zu lenken gestatten. In der Regel entstand allerdings das Biphenylenbiphenylchlormethan, wenn wir bei tiefer Temperatur und mit verwittertem Aluminiumchlorid arbeiteten. Doch waren auch dann stets die Ausbeuten so gering, dass die Reaction zur Darstellung der Verbindung nicht empfohlen werden kann.

0,2675 g gaben 0,1081 AgCl.

	Ber. für $C_{26}H_{17}Cl$	Gef.
Cl	10,07	9,99

Das Carbinolchlorid ist sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht löslich in heissem Ligroin, aus welchem letzterem es sich in derben Krystallkörnern ausscheidet. Schmelzp. 138—140°. In Phenol und Kresol, sowie in flüssigem Schwefeldioxyd löst sich die Substanz farblos auf. Mit wasserfreiem Zinnchlorid und Aluminiumchlorid

Stehen tritt die Violettffärbung auf, welche Fluorenon mit Schwefelsäure giebt. Setzt man zu reinem Fluorenondichlorid aber eine ganz geringe Menge Fluoren oder Biphenyl, so erzeugt Schwefelsäure eine intensive Blaufärbung.

giebt sie dunkel gefärbte, metallisch glänzende Doppelsalze, deren Lösungen in Acetylchlorid blau sind. Mit Alkohol setzt sich das Biphenylenbiphenylchlormethan um unter Bildung des Aethyläthers des Carbinols (Schmelzpt. 167° , aus Alkohol umkrystallisirt).

Dibiphenylenbiphenyläthan,

2 g Biphenylenbiphenylchlormethan werden in 50 cem thiophenfreiem Benzol gelöst und mit 6 g Kupferbronze (Naturkupfer C) zwei Stunden lang in einer Kohlensäureatmosphäre gekocht. (Bezüglich der Apparatur sei auf die Vorschrift der vorhergehenden Abhandlung zur Darstellung von Tribiphenylmethyl verwiesen.) Die heiss filtrirte Lösung scheidet das Dibiphenylenbiphenyläthan beim Erkalten schön krystallisirt (farblos) aus. Ausbeute: etwa 1,3 g.

Die Substanz ist schwer löslich in kaltem Benzol, noch schwerer in Alkohol; in Nitrobenzol und in Chloroform löst sie sich verhältnissmässig leicht auf. Bei Ausschluss von Luft kann sie ganz unverändert aus heissem Benzol umkrystallisirt werden; man erhält sie dann in Form kleiner, farbloser Prismen vom Schmelzpt. 175° bis 176° . Löst man sie bei Luftzutritt in heissem Benzol, so scheidet die Lösung beim Erkalten ebenfalls reines Dibiphenylenbiphenyläthan aus, doch tritt offenbar in Folge von Oxydation theilweise Zersetzung der gelösten Substanz ein, was daran zu erkennen ist, dass die Mutterlauge dann braunroth gefärbt ist. Die gleiche Rothfärbung tritt ein, wenn man eine kalte Lösung der Substanz in Nitrobenzol mehrere Stunden an der Luft stehen lässt. In festem Zustand ist die Verbindung, wenn sie trocken aufbewahrt wird, vollkommen beständig. Ihre Lösung in Chloroform entfärbt Jodtinktur weder in der Kälte,

noch in der Wärme. Mit conc. Schwefelsäure giebt die Substanz keine Farbenreaction.

0,1209 g gaben 0,4195 CO₂ und 0,0609 H₂O.

	Ber. für C ₅₀ H ₃₄	Gef.
C	94,64	94,63
H	5,36	5,59

Molekulargewicht. 30,42 g Nitrobenzol; a) 0,2031 g Substanz, b) 0,3114 g Substanz; a) 0,073°, b) 0,111° Gefrierpunktsdepression. — Ber.: 634. Gef.: a) 640, b) 646.

Biphenylenbiphenylmethyloxyd,

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man die Lösung von 2 g Biphenylenbiphenylchlormethan in 40 ccm Benzol mit 6 g Kupferbronze unter Einleiten von Sauerstoff eine Stunde lang am Rückflusskühler kocht. Die dabei entstehende braunrothe Lösung wird heiss filtrirt; sie scheidet beim Erkalten das Peroxyd in Form von sechsseitigen Blättchen vom Schmelzp. 193° rein aus. Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Nitrobenzol. In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit tiefblaugrüner Farbe auf.

0,1001 g gaben 0,3298 CO₂ und 0,0496 H₂O.

	Ber. für C ₅₀ H ₃₄ O ₂	Gef.
C	90,10	89,85
H	5,10	5,50