

XXVII. Diphenylmethangruppe.

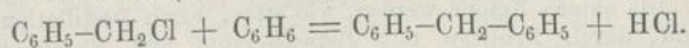
U e b e r s i c h t.

$(C_6H_5)_2=CH_2$ Diphenylmethan	$(C_6H_5)_2=CH.OH$ Benzhydrol	$(C_6H_5)_2=CO$ Benzophenon
$(C_6H_5)_2=CH-CH_3$ Diphenyläthan		
$(C_6H_5)_2=CH-CO_2H$ Diphenyllessigsäure	$(C_6H_5)_2=C(OH)-CO_2H$ Benzilsäure	
$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$ Tolylphenylmethane	$C_6H_5-CH(OH)-C_6H_4-CH_3$ Tolylphenylcarbinole	$C_6H_5-CO-C_6H_4-CH_3$ Tolylphenylketone
$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CO_2H$ Benzylbenzoësäuren etc.	$C_6H_5-CH(OH)-C_6H_4-CO_2H$ Benzhydrylbenzoësäuren	$C_6H_5-CO-C_6H_4-CO_2H$ Benzoylbenzoësäuren
$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ \diagdown \\ C_6H_4 \end{array} > CH_2$ Fluoren	$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ \diagdown \\ C_6H_4 \end{array} > CH.OH$ Fluorenlkohol	$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ \diagdown \\ C_6H_4 \end{array} > CO$ Diphenylketon

Das Diphenylmethan leitet sich vom Methan ab durch Eintritt zweier Phenylgruppen, so wie das Toluol durch den einer solchen. Es ist daher dem letzteren Kohlenwasserstoff in den meisten Beziehungen durchaus ähnlich. Nur enthält es keine CH_3 -gruppe mehr und kann daher durch Oxydation keine Säure (mit gleich vielen Kohlenstoffatomen) geben; durch Sauerstoffeintritt entstehen Benzhydrol und Benzophenon. Sobald aber weitere Kohlenstoffatome hinzutreten, wiederholen sich dieselben Verhältnisse wie beim Toluol, Xylol etc., und aus den entstandenen Homologen können die mannigfaltigsten Säuren, Alkoholsäuren, Ketonsäuren etc., hervorgehen.

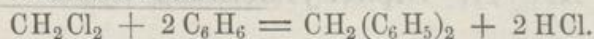
Bildung von Diphenylmethan und seinen Derivaten:

1. Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzol unter Vermittelung von Zinkstaub (*Zincke*, A. 159, 374) oder Aluminiumchlorid (*Friedel-Crafts*) entsteht Diphenylmethan:

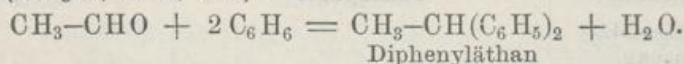


Statt Benzol können auch dessen Homologe, sowie Phenole und tertiäre Amine in Anwendung kommen.

In analoger Weise entsteht Diphenylmethan direct durch Einwirkung von Methylenchlorid, CH_2Cl_2 , auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium:



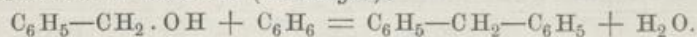
2. Durch Einwirkung von Fettaldehyden, wie Aldehyd oder Formaldehyd, auf Benzol etc. bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure entstehen Diphenylmethankohlenwasserstoffe (*Baeyer*, B. 6, 221):



Aldehyd und Formaldehyd werden hierbei in Form von Paraldehyd, resp. Methylal (S. 144) verwendet. Formaldehyd selbst condensirt sich mit Anilin zu Diamido-, mit Dimethylanilin zu Tetramethyldiamidodiphenylmethan (s. d.). Weiteres s. a. B. 27, 2321.

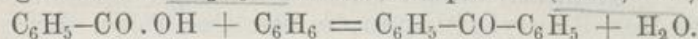
Aromatische Aldehyde erzeugen Triphenylmethanderivate (S. 455).

2^a. Analog treten aromatische Alkohole mit Benzol und Schwefelsäure in Reaction (*V. Meyer*):

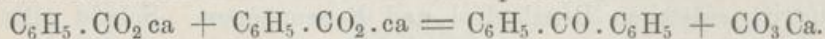


Aehnliche Reactionen sind auch mittelst Ketonen, Aldehydsäuren und Ketonsäuren einerseits, Phenol und tertiären Anilinen andererseits ausgeführt worden.

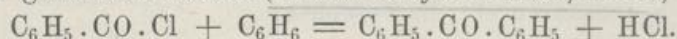
3. Durch Einwirkung von Benzoësäure auf Benzol bei Gegenwart von P_2O_5 entsteht Benzophenon (*Merz*, B. 6, 536):



4. Durch Erhitzen der gemischten Kalksalze aromatischer Säuren entstehen Benzophenon resp. analoge Ketone (nach der allgemeinen Bildungsweise 2. der Ketone, S. 148), so aus benzoësaurem Kalk für sich Benzophenon:



5. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.Cl}$, etc. auf Benzol etc. unter Vermittelung von Aluminiumchlorid entstehen gleichfalls Ketone (*Friedel-Crafts* u. *Ador*, B. 10, 1854):



Auch hier (und bei 3) können statt der Benzolkohlenwasserstoffe Phenole (besser Phenoläther) oder tertiäre Amine verwendet werden.

5^a. Da die Säurechloride aus Benzolen, Phosgen und Chlorzink entstehen, so können statt ihrer unter den geeigneten Bedingungen aus diesen Agentien sich *direct* Ketone bilden.

6. Die obigen Ketone werden, wie stets, durch Destillation über Zinkstaub, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor etc. (s. S. 45) in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe verwandelt.

1. **Diphenylmethan**, $(C_6H_5)_2CH_2$, wird aus Benzylchlorid, Benzol und Chloraluminium dargestellt (vgl. B. 27, 3238). Weisse Nadeln, Sm.-P. 26°. In Alkohol und Aether leicht löslich; riecht angenehm orangenartig und siedet unzersetzt bei 262°.

Bildet Nitro-, Amido- und Oxyderivate.

p-Diamidodiphenylmethan, $CH_2(C_6H_4NH_2)_2$, wird erhalten durch Erhitzen von Anhydroformaldehydanilin, $C_6H_5 \cdot N = CH_2$ (s. d.) mit Anilin und Anilinsalz. Silberglänzende Blättchen, Sm.-P. 87°; kann zur Fuchsin-Darstellung (s. d.) dienen.

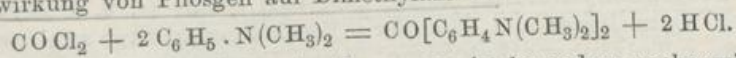
Durch Erhitzen von Diphenylmethan mit Brom erhält man **Diphenylbrommethan**, $(C_6H_5)_2CHBr$, welches mit Wasser bei 150° in **Benzhydrol**, **Diphenylcarbinol**, $(C_6H_5)_2CH.OH$, übergeht. Letzteres entsteht auch aus Benzophenon durch Natriumamalgam oder Erhitzen mit Aethylalkohol auf 300°, wobei Aldehyd gebildet wird. Seideglänzende Nadeln. Besitzt durchaus den Charakter eines secundären Alkohols, bildet also Ester, Amin etc. und ist leicht oxydirbar zum zugehörigen Keton, dem Benzophenon.

Tetramethyldiamidobenzhydrol, $CH(OH)[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, entsteht u. a. durch Reduction des entsprechenden Ketons (s. u.). Farblose Prismen, in Eisessig mit intensiv blauer Farbe löslich. Dient zu vielen Farbstoffsynthesen.

Benzophenon, **Diphenylketon**, $(C_6H_5)_2CO$, wird durch Destillation von benzoösaurem Kalk (*Peligo* 1834) dargestellt, und entsteht auch direct durch Oxydation des Diphenylmethans mit Chromsäure. Es ist das einfachste rein aromatische Keton und zeigt vollkommenen Ketoncharakter, ist also reducirbar zu Benzhydrol, bildet mit Phosphorpentachlorid ein Dichlorid, $(C_6H_5)_2C:Cl_2$, verbindet sich mit Phenylhydrazin etc.

Es ist ausgezeichnet durch seinen Dimorphismus, indem es entweder in grossen rhombischen Prismen, Sm.-P. 49° (stabil), oder in Rhomboedern, Sm.-P. 27° (labil), krystallisirt. S.-P. 297°. Schmelzendes Kali zersetzt es zu Benzoësäure und Benzol.

Unter seinen Derivaten ist zu erwähnen das **p-Diamidobenzophenon**, $CO(C_6H_4.NH_2)_2$, welches aus Fuchsin durch Kochen mit Salzsäure entsteht. Sm.-P. 237°. Seine Tetramethylverbindung, **Tetramethyldiamidobenzophenon**, $CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, entsteht durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin:



Die Parastellung der Amidogruppen ist besonders nachgewiesen.

Es steht in naher Beziehung zu Farbstoffen, indem es durch weitere Behandlung mit Dimethylanilin in Methylviolett (s. d.), durch Einwirkung von Ammoniak in **Auramin** (schöner gelber Farbstoff) und durch Amine in Derivate desselben übergeht (B. 20, 3260).

p-Dioxybenzophenon, $[C_6H_4(OH)]_2CO$, entsteht u. a. bei der Zersetzung complicirterer Farbstoffe (Rosanilin, Aurin) durch Erhitzen mit Wasser oder Alkalien. Kann synthetisch aus Anisaldehyd erhalten werden (B. 14, 328) und enthält daher die Hydroxyle in Parastellung; s. ferner B. 24, 1340. — Ein Derivat des *o-Dioxybenzophenons* ist das

Diphenylenketonoxyd, *Xanthon*, $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ O \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$ (*Graebe*, A. 254, 265), welches aus Phenylsalicylsäure (S. 434) leicht durch Wasserabspaltung mittelst conc. Schwefelsäure entsteht. Seine Dioxyverbindung ist das **Euxanthon**, $(HO)C_6H_3 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ O \end{smallmatrix} \rangle C_6H_3(OH)$, welches aus einer gelben Malerfarbe, Indischgelb, „Piuri“, dargestellt und auch synthetisch erhalten worden ist. Hellgelbe Nadeln. Sm.-P. 240°.

Ein **Trioxybenzophenon**, *Alizarin* gelb C, wird durch Condensation von Pyrogallol und Benzoësäure mittelst Chlorzink erhalten. Gelber, Beizen färbender Farbstoff (ähnlich verwendbar wie Alizarin). B. 24, R. 378; 24, 967.

Homologe des Diphenylmethans; Fluoren.

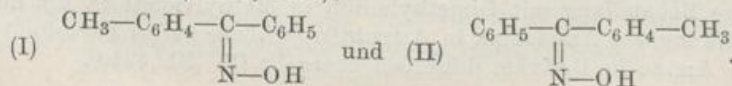
2. **Diphenyläthan**, $(C_6H_5)_2CH-CH_3$ („*unsymmetrisches*“; siehe S. 464), wird aus Benzol und Paraldehyd nach S. 450, 2. gewonnen. Unzersetzt siedende Flüssigkeit. Von ihm leitet sich ab die

Benzilsäure, *Diphenylglycolsäure*, $(C_6H_5)_2C(OH)-CO_2H$, welche aus Benzil (S. 465) beim Schmelzen mit Kali (durch moleculare Umlagerung) entsteht. Nadeln oder Prismen, in conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe löslich. Wird durch Jodwasserstoff reducirt zu

Diphenylelessigsäure, $(C_6H_5)_2=CH-CO_2H$ (Nadeln oder Blättchen), welche ihrerseits synthetisch aus Phenylbromessigsäure, $C_6H_5-CHBr-CO_2H$, Benzol und Zinkstaub nach Bildungsweise 1., S. 449, erhalten worden ist (*Constitutionsbeweis*). Durch Oxydation bilden beide Substanzen Benzophenon; es wird also wie in den einfacheren Fällen aller Kohlenstoff abgespalten, welcher nicht mit den Benzolkernen direct verbunden ist.

3. **Tolyphenylmethane**, $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$. Von diesen entstehen die p- und o-Verbindung aus Benzylchlorid und Toluol nach S. 449. Sie liefern bei der Oxydation die entsprechenden Tolyphenylketone und dann die Benzoylbenzoësäure (s. u.).

Tolyphenylketone, $C_6H_5-CO-C_6H_4-CH_3$ (s. d. Uebersicht S. 449). Darstellung: s. o. Von der p-Verbindung existiren zwei stereoisomere **p-Tolyphenylketoxime**, deren Untersuchung zum Ausbau der Lehre von der Stickstoffisomerie wesentlich beigetragen hat (s. S. 154 u. *Hantzsch*, B. 23, 2325, 2776):



Sie geben bei der *Beckmann'schen* Umlagerung (Behandeln mit in Eisessig und Essigsäureanhydrid gelöstem Salzsäuregas, oder in Aetherlösung mit Phosphorpentachlorid und darauf mit Wasser, vgl. B. 20, 2581; 24, 52, 4028; 27, 300) *structurisomere Säureanilide*, und zwar das stabile anti-Tolylphenylketoxim, (Formel I), *Toluylanilid*, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-NHC}_6\text{H}_5$ (spaltbar in Toluylsäure und Anilin), das labile syn-Tolylphenylketoxim, (Formel II), dagegen *Benztoluidid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (spaltbar in Benzoësäure und Toluidin), neben Toluylanilid, da es sich unter den Reactionsbedingungen zum Theil in die Anti-modification verwandelt.

Benzoylbenzoësäuren, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$ (B. 6, 907). Unter diesen ist die o-Säure (Sm.-P. 127°) z. B. auch synthetisch durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid darstellbar. Sie sind zu Benzhydrylbenzoësäuren (-Anhydrid) resp. Benzylbenzoësäuren (s. Uebersicht) reducirbar. Durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid auf 180° liefert die o-Säure Anthrachinon, wie denn überhaupt vom o-Tolylphenylmethan und -keton aus verschiedene Uebergänge zur Anthracenreihe (s. d.) führen.

4. **Fluoren**, *Diphenylenmethan*, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{>CH}_2$, steht zum Diphenylmethan in gleicher Beziehung wie Carbazol (S. 447) zum Diphenylamin. Es ist ein Diphenyl- und gleichzeitig ein Methanderivat. Im Steinkohlentheer enthalten. Bildet sich beim Durchleiten von Diphenylmethan durch glühende Röhren (wie Diphenyl aus Benzol), und aus Diphenylenketon durch glühenden Zinkstaub. Farblose, violett fluorescirende Blättchen; Sm.-P. 113°, S.-P. 295°. Das zugehörige Keton, **Diphenylenketon**, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{:CO}$ (gelbe Prismen, Sm.-P. 84°), wird u. a. durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Kalk erhalten, durch nascirenden Wasserstoff in **Fluorenalkohol** (S. 449; farblose Blätter, Sm.-P. 153°) und durch schmelzendes Kali in Diphenylcarbon-säure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$, übergeführt.

5. **Tolylphenyläthan**, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)\text{CH-CH}_3$, entsteht durch Condensation von Styrol mit Toluol (B. 24, 2785). In analoger Weise condensirt sich Styrol mit Phenolen (B. 25, 3889).

XXVIII. Triphenylmethangruppe.

Durch dreimaligen Eintritt von Phenyl in das Methan entsteht das Triphenylmethan, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, dem auch wieder Homologe, z. B. Tolyldiphenylmethan, $\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{>CH}_3$, Ditolylphenylmethan, $\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{>CH}_2$, etc. correspondiren.