

Die hier beschriebene Pyrazolsynthese soll nach zwei Richtungen erweitert werden: 1. An Stelle des Phenacylbromids andere α -Halogenketone, resp. auch α -Halogenfettsäureester anzuwenden, 2. Diazobenzosalze auch mit der Phenacylacetessigsäure zu combiniren. Für den zweiten Fall sind gemischte Ketone der Pyrazolreihe vorauszusehen.

Universitätslaboratorium, Zürich.

Ahtheilung des Hrn. Prof. V. Merz.

468. C. Graebe: Ueber einen rothen Kohlenwasserstoff, Dibiphenylenäthen.

(Eingegangen am 12. Oktober.)

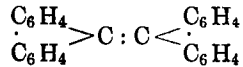
Wie aus verschiedenen Publicationen über Farbstoffe hervorgeht, wird die Existenz farbiger Kohlenwasserstoffe entweder verneint oder als zweifelhaft angesehen. Hierzu hat wohl wesentlich der Umstand beigetragen, dass es gelungen war, ursprünglich als gefärbt beschriebene Kohlenwasserstoffe, wie das Chrysen, bei weiterer Reinigung farblos zu erhalten. Bestimmt bewiesene Angaben über das Gefärbtsein von Kohlenwasserstoffen liegen nun in der That wenig vor. Für das rothbraune Carotin nahm freilich schon Zeise an, dass es ein Kohlenwasserstoff sei, doch wurde es später auf Grund einer Untersuchung von Husemann als sauerstoffhaltig angesehen und erst neuerdings ist durch die Arbeiten von Arnaud nachgewiesen worden, dass in der That der rothe Farbstoff der Mohrrüben ein Kohlenwasserstoff ist.

Beim Ueberleiten von Fluoren über erhitztes Bleioxyd hatten de la Harpe und van Dorp¹⁾ einen Kohlenwasserstoff, $C_{26}H_{16}$, entdeckt, von dem sie angeben, dass er eine rothe Farbe besitze und dass es nicht gelungen sei, ihn zu entfärben. Vor einigen Jahren wurde nun von einem meiner Schüler, Hrn. Dr. v. Mantz²⁾, die Beobachtung gemacht, dass Brom bei einer Temperatur von 240—300° das Fluoren in einen schön rothen Körper verwandelt, der dieselbe Zusammensetzung hat wie der durch Bleioxyd erhaltene. Er fand ferner, dass er auch beim Einleiten von Chlor in auf 280—290° erwärmtes Fluoren und beim Erhitzen des letzteren mit Schwefel ent-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1048.

²⁾ Dissertation, Genève 1892.

steht. de la Harpe und van Dorp folgern aus der Bildung ihres Kohlenwasserstoffs die Constitutionsformel:



Folgende Beobachtungen, welche von Mantz gemacht hat, beweisen, dass dieselbe in der That als richtig anzunehmen ist:

1. Der Kohlenwasserstoff verbindet sich leicht und unter Erwärmen mit 2 Atomen Brom oder Chlor.

2. Bei der Oxydation bildet sich als Hauptproduct Biphenylketon.

3. Beim Glühen mit Zinkstaub wird wieder Fluoren regenerirt.

4. Dass er durch Wasserstoffaufnahme leicht in einen farblosen Kohlenwasserstoff, $\text{C}_{26}\text{H}_{18}$, übergeht, hatten schon de la Harpe und van Dorp beobachtet. Mantz erhielt ihn auch beim Erwärmen des Bromadditionsproductes mit alkoholischem Kalihydrat. Eine Molecularbestimmung nach Raoult bestätigte die Formel, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}$, für den rothen Kohlenwasserstoff.

Die Namenbildung für denselben lässt sich am besten bewerkstelligen, wenn man den von dem internationalen Congress für Chemie im Jahre 1889 in Paris angenommenen Vorschlag annimmt, dass die Vorsilbe bi für Körper zu benutzen sei, die durch Verdoppelung der Radicale gebildet sind, und die Vorsilbe di dagegen für doppelte Substitution. Der Atomcomplex,

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \cdot \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$$
 wäre daher als Biphenylen zu bezeichnen, wie dies auch in den letzten Supplementheften des Dictionnaire de Chimie von Wurtz durchgeführt ist. Da obiger Kohlenwasserstoff als ein Aethylen oder Aethen, entsprechend den in diesem Frühjahr in Genf gefassten Beschlüssen, angesehen werden kann, indem zweimal das Radical Biphenylen eingetreten ist, so ergibt sich der Name Dibiphenylenäthen für den rothen Kohlenwasserstoff.

Ich habe nun die Untersuchung dieses Körpers selbst aufgenommen, um erstens zu ermitteln, ob der von de la Harpe und van Dorp aufgefundenene Kohlenwasserstoff mit dem von v. Mantz dargestellten identisch ist, weil letzterer dies unentschieden liess und zweitens, um womöglich zweifellos festzustellen, dass er roth gefärbt ist.

Die nach beiden Methoden dargestellten Körper stimmen genau in ihren Eigenschaften überein; vollkommen rein bilden sie intensiv gelblich rothe Nadeln und Säulen, die bei $187-188^\circ$ (corr.) schmelzen. Man beobachtet hierbei, dass die rothe Farbe um so schöner wird, je reiner der Kohlenwasserstoff ist, und man erhält dann auch bei der Analyse richtige Zahlen, während von Mantz bei dem weniger

sorgfältig gereinigten Körper nur 99.1—99.6 pCt. für Kohlenstoff und Wasserstoff fand.

Von folgenden Analysen bezieht sich die erstere auf Dibiphenyläthen, welches mit Brom, und die zweite auf ein Präparat, welches mit Bleioxyd dargestellt wurde.

	Ber. für $C_{26}H_{16}$	Gefunden		
C	95.12	95.08	94.71	94.80 pCt.
H	4.88	5.07	5.15	4.98 »

Zur Darstellung des rothen Kohlenwasserstoffs eignet sich am besten die Einwirkung von Bleioxyd auf Fluoren, aber anstatt letzteres über das zur schwachen Rothgluth erhitzte Oxyd zu destilliren, erwärmt man zweckmässiger beide Oxyde in einer in einem Oelbad befindlichen Retorte anfangs bis zum Siedepunkt des Fluorens und dann noch kurze Zeit auf 350° . Man zieht den Rückstand mit Schwefelkohlenstoff aus und reinigt durch Krystallisation aus Alkohol und Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. Genauere Angaben werde ich mittheilen, nachdem die Methode noch besser ausgearbeitet ist. Alle Versuche, durch Krystallisation, Behandeln mit Schwefelsäure, Reinigen der Pikrinsäureverbindung, den Kohlenwasserstoff zu entfärben, führten nur zu dem Resultat, dass die Farbe um so schöner wird, je reiner der Kohlenwasserstoff ist. Für das Gefärbtsein des Dibiphenyläthens scheint mir nun folgender Versuch durchaus beweisend. Das Bromadditionsproduct, $C_{26}H_{16}Br_2$, lässt sich vollkommen farblos erhalten. Durch Erwärmen desselben mit Natrium und einer zur Lösung genügenden Menge Toluol wird es in den rothen Kohlenwasserstoff zurückverwandelt. Man beobachtet dabei, dass die anfangs vollkommen farblose Lösung roth wird und die Färbung um so intensiver auftritt, je weiter die Bromabspaltung fortschreitet. Durch Umkrystallisiren kann man ein vollkommen bromfreies Product erhalten, welches in Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt mit dem sorgfältig gereinigten Dibiphenyläthen übereinstimmt. Die Farbe der Krystalle ist genau dieselbe intensiv gelblichrothe, welche etwa zwischen der von Kaliumbichromat und von Chromsäure in der Mitte steht. Die Krystalle haben Aehnlichkeit mit dicken und in Folge dessen stark gefärbten Alizarinkrystallen. Die dritte der obigen Analysen bezieht sich auf den aus der Bromverbindung regenerirten Kohlenwasserstoff.

Für das Gefärbtsein des Dibiphenyläthens ist offenbar die Gruppe $>C=C<$ wesentlich, da sowohl das Bromadditionsproduct, wie der durch Reduction entstehende Kohlenwasserstoff, $C_{26}H_{18}$, farblos sind. Letzterer ist jedenfalls als Dibiphenyläthan aufzufassen. Die Atomgruppierung des rothen Kohlenwasserstoffs zeigt Analogie mit derjenigen des Azobenzols, nur haben die doppelt gebundenen

Kohlenstoffatome auf die Färbung einen geringeren Einfluss wie die Stickstoffatome, da sowohl Diphenyläthen wie Tetraphenyläthen farblos sind. Damit eine Färbung auftritt, ist eine weitere Kohlenstoffcondensation nöthig, wie sie in den Biphenylengruppen vorhanden ist. Die gleiche Erscheinung zeigt sich bekanntlich bei dem stark gefärbten Biphenylketon im Vergleich mit dem farblosen oder nur äusserst schwach gefärbten Benzophenon.

Die Untersuchung der Derivate des Dibiphenyläthens ist in Angriff genommen, um zu sehen, welchen Einfluss die substituirten Elemente auf die Färbung ausüben.

Genf. Universitäts-Laboratorium.

**469. Otto N. Witt, E. Noelting und E. Grandmougin:
Ueber Abkömmlinge des Indazols.**

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. October.)

Vor einiger Zeit¹⁾ berichteten wir über einige aus dem Nitro-orthodiazotoluolchlorid erhaltene Indazolverbindungen. Seitdem hatten wir Gelegenheit einige dieser Verbindungen in grosser Menge darzustellen, auch zur besseren Charakterisirung dieser Derivate einige neue Körper zu den schon beschriebenen hinzuzufügen. Ueber dieselben möchten wir hier kurz berichten.

Das Acetylnitroindazol, $C_7H_4.N_2(COCH_3).NO_2$

ist nach der früher angegebenen Methode²⁾ leicht in grösseren Mengen mit theoretischer Ausbeute darstellbar. Aus verdünnten alkoholischen Lösungen erhält man es in grossen, mehrere Centimeter langen flachen Nadeln, die bei 140° schmelzen. (N gef. 20.79 pCt., ber. 20.48 pCt.) Durch Reduction dieses Derivates hofften wir zu dem im Indazolkern acetylrten Amidindazol:



zu gelangen.

Die Versuche scheiterten aber an der leichten Verseifbarkeit der Verbindung. Schon beim Zusatz von wenig Ammoniak zur alkoholischen Lösung trat Braunfärbung ein, und die mit Schwefelwasserstoff

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3635.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3638.