

2. Product aus Bromindanthren.

0.1723 g Sbst.: 0.5174 g CO₂, 0.0620 g H₂O. — 0.1250 g Sbst.: 7.7 ccm N (20°, 730 mm).

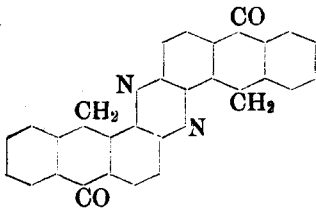
0.1524 g erhöht den Siedepunkt von 20.8 g Nitrobenzol um 0.074°.

0.2044 g » » » » 20.8 g » » 0.125°.

C₂₈H₁₆O₂N₂. Ber. C 81.51, H 3.92, N 6.81, M 412.

Gef. I » 81.89, » 4.00, » 6.92, » 361, 456.

Gef. II » 81.56, » 4.02, » 6.95, » 439, 489.



Hiermit erscheint als bewiesen, dass dem Indanthren ein Complex zweier Anthracenreste zu Grunde liegt; die Stickstoffatome müssen an einem Ringsysteme beteiligt sein, da sonst ein Körper mit ausgesprochen basischen Eigenschaften entstanden wäre. Ferner lässt die Beobachtung, dass zwei Sauerstoffatome leichter zu reduciren sind als die restlichen zwei, und dass für jedes eliminierte Sauerstoffatom zwei Wasserstoffatome eintreten, den Schluss ziehen, dass zwei Carbonylgruppen geschützt sind; wenn man ferner mit Rücksicht auf die Beständigkeit und die intensive Färbung, sowie den neutralen Charakter eine Hydrirung am Stickstoff als wenig wahrscheinlich betrachtet und die Entstehung aus β -Amidoanthrachinon in Erwägung zieht, so ergibt sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit für das Reductionsproduct vorstehende Formel und für das Indanthren die entsprechende Tetraketonformel¹⁾.

Auch an dieser Stelle spreche ich Hrn. Prof. Gnehm meinen besten Dank für seine gütige Unterstützung aus.

Zürich, Techn.-chem. Laboratorium des Eidgen. Polytechnicums.

183. E. B. Auerbach: Beitrag zur Kenntniss des Pentolringes.

(Eingegangen am 13. März 1903.)

Am Schlusse seines Vortrages vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft »Ueber die synthetische Darstellung von Kohlenstoffringen« sagt Perkin jun.²⁾, dass die Feststellung, ob ungesättigte Kohlenstoffringe sich wie gewöhnliche ungesättigte Verbindungen verhielten, oder ob ihnen dem Benzolring ähnliche Eigenschaften zukämen, noch der weiteren Ausbildung barre. Diese Ausführungen, sowie auch ver-

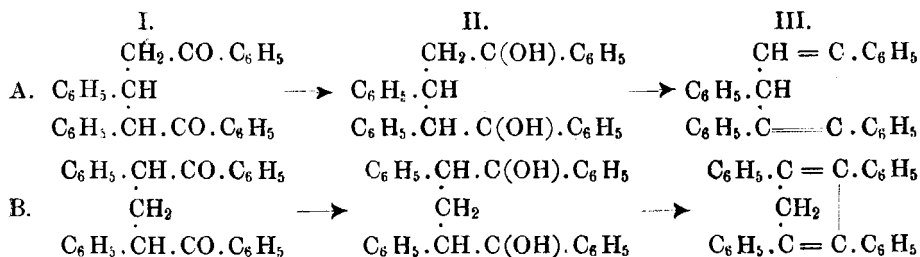
¹⁾ Vergl. Friedländer, Chem.-Ztg. 26, 698 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 2128 [1902].

schiedene Veröffentlichungen der letzten Zeit veranlassen mich, einige Versuche zu besprechen, die im Leipziger I. chemischen Institut schon vor einigen Jahren im Auftrage des inzwischen verstorbenen Geh.-Raths Wislicenus unternommen worden waren, und in deren Verlauf sich einige interessante Beobachtungen über die Natur des Pentolringes ergeben hatten¹⁾.

Ich ging vom Desoxybenzoinbenzylidenacetophenon (s. A. I. der Formeln) aus, gelangte durch Reduction dieses 1.5-Diketons zu einem cyclischen Pinakon (A. II.), dem Tetraphenylcyclopentandiol, und stellte aus diesem durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser den ungesättigten Kohlenwasserstoff, das Tetraphenylcyclopentadiën oder Tetraphenylpentol (A. III.), dar.

Kurze Zeit vorher hatte Carpenter²⁾ aus einem dem Desoxybenzoinbenzylidenacetophenon isomeren 1.5-Diketon, dem 1.3-Diphenyl-1.3-Dibenzoylpropan (B. I.) ebenfalls durch Reduction das entsprechende Pinakon (B. II.) und daraus durch doppelte Wasserabspaltung einen ungesättigten Kohlenwasserstoff (B. III.) erhalten.



Unerwarteter Weise zeigte es sich nun, dass zwar die entsprechenden Pinakone (A. II. und B. II.) verschieden waren, dass dagegen mein Kohlenstoff (A. III.) dem von Carpenter dargestellten (B. III.) nicht nur isomer, sondern mit ihm identisch war. Dies kann aber nur dadurch erklärt werden, dass in einer der obigen Formeln die Doppelbindungen »umklappen« und gleichzeitig ein Wasserstoffatom an den benachbarten Kohlenstoff wandert. Es ist dies also ein weiterer Beweis für die Thatsache, dass das Cyclopentadiën sich durchaus wie ein aromatischer Kohlenwasserstoff, d. h. analog dem Benzol, verhält. Diese Analogie hatte ja auch Nietzki und Rosemann dazu geführt, denjenigen Kohlenwasserstoff, von dem obige Verbindung sich ableitet, Pentol zu nennen³⁾. Wie es bei gleichen Substituenten nur ein einziges Pentasubstitutionsproduct des Benzols giebt, so ist also beim Pentol nur ein einziges Tetrasubstitutionsproduct möglich.

¹⁾ Inaug.-Dissert., Leipzig 1899.

²⁾ Ann. d. Chem. 302, 223.

³⁾ Diese Berichte 22, 916 [1889].

Sowohl Carpenter (*loc. cit.*), als ich hatten auf den ungesättigten Kohlenwasserstoff Brom einwirken lassen und waren stets nur zu einem Dibromid gekommen. Es gelang nie, ein Tetrabromid darzustellen, das doch von Krämer und Spilker¹⁾ beim Stammkohlenwasserstoff, dem einfachen Cyclopentadien, leicht erhalten wurde.

Eine einwandfreie Erklärung für diese damals sehr auffällige Erscheinung wussten wir nicht; wir vermutheten nur, dass aus dem intermediär vielleicht entstandenen Tetrabromadditionsproduct sofort ein Dibromsubstitutionsproduct entstanden sei, womit auch die beobachtete starke Bromwasserstoffentwicklung in Einklang stand. Ob dieses Dibromid, entgegen dieser früheren Annahme, die Formel eines 1,4-Dibromadditionsproductes hat, wie dies Thiele²⁾ für das einfache Dibromcyclopentan nachgewiesen hat, ist auch heute meines Erachtens noch nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Diese Annahme wird sogar unwahrscheinlich gemacht durch die tiefrothe Farbe des Körpers³⁾.

In meinen Zweifeln an einer glatten Bromaddition derartiger Ringssysteme werde ich noch bestärkt durch eine Veröffentlichung Thiele's selbst. Er erwähnt nämlich⁴⁾, dass die Einwirkung von Brom auf den Dicyclopentadiendicarbonsäureester unter starker Bromwasserstoffentwicklung stattfindet, und er weist deshalb auch selbst die Möglichkeit einer Substitution neben der Addition nicht von der Hand.

Auch in seinem additionellen Verhalten zeigt sich also das Pentol dem Benzol analog, das ja ebenfalls selbst leicht Bromadditionsproducte liefert, während solche von seinen Homologen und übrigen Substitutionsproducten nicht bekannt sind.

Reduction des 1,5-Diketons (A. I.) zum Pinakon (A. II.)

Die Reductionen wurden unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt; stets blieb die Ausbeute an einem krystallinischen Product sehr gering. Die besten Ausbeuten lieferte noch folgendes Verfahren: Desoxybenzoïnbenzylidenacetophenon⁵⁾ wurde in Portionen von 3 g in 100 g Eisessig gelöst und in die stark siedende Lösung allmählich 20—25 g Zinkstaub eingetragen. Nach 40 Stdn. wurde die heisse Flüssigkeit vom Zink getrennt und in kaltes Wasser gegossen, der ab-

¹⁾ Diese Berichte 29, 552 [1896].

²⁾ Ann. d. Chem. 308, 333; 314, 296.

³⁾ Ebenso ist es übrigens auch Newmann beim Triphenylcyclopentadien ergangen; auch er erhielt kein Tetrabromid, und sein Dibromid ist intensiv gelb gefärbt. Ann. d. Chem. 302, 236.

⁴⁾ Diese Berichte 34, 70 [1901].

⁵⁾ Knoevenagel und Schmidt, Ann. d. Chem. 281, 53.

filtrirte Niederschlag getrocknet und dann mit Ligroïn ausgekocht, bis eine neue Portion Ligroïn fast farblos blieb¹⁾).

Der in Ligroïn unlösliche Theil wurde mit einem Gemisch von 1 Theil absolutem Alkohol und 5 Theilen Ligroïn behandelt und von unverändertem Ausgangsmaterial abfiltrirt. Aus dieser Lösung schieden sich allmählich grosse, derbe Krystalle (Platten und Pyramiden mit deutlicher Pinakoïdbildung) ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 171° zeigten. Die Ausbeute erreichte im günstigsten Falle 8–10 pCt. der Theorie.

0.1729 g Sbst.: 0.5417 g CO₂, 0.0993 g H₂O. — 0.1753 g Sbst.: 0.5485 g CO₂, 0.1011 g H₂O.

0.2028 g Sbst. in 16.3 g Chloroform 0.120° Siedepunktserhöhung

0.4095 » » » 16.3 » » 0.240° » » »

C₂₉H₂₆O₂. Ber. C 85.71, H 6.40, Mol.-Gew. 406.

Gef. » 85.45, 85.34, » 6.38, 6.41, » 380.6, 382.4.

Darstellung des Tetraphenylpentols (A. III).

Die Ueberführung des Pinakons in den ungesättigten Kohlenwasserstoff gelang in sehr guter Ausbeute, indem 2 g Pinakon in 75 g absolutem Alkohol gelöst und unter allmählichem Zusatz von 50 ccm rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1.2) 15 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht wurden. Nach wenigen Minuten trübte sich die Flüssigkeit und schied einen flockig werdenden Niederschlag aus, der beim Erkalten noch stark zunahm. Zweckmässig liess man bei möglichstem Luftabschluss erkalten, da hierdurch das Entstehen einer starken Rothfärbung in der Flüssigkeit verhindert wurde. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol unter Zusatz weniger Tropfen Benzol umkrystallisirten Substanz liegt bei 177—178°, also genau, wo Carpenter angiebt. Auch die übrigen Eigenschaften stimmen vollkommen überein, sodass an einer Identität nicht zu zweifeln ist, zumal Vergleichspräparate mir zur Verfügung standen.

0.1064 g Sbst.: 0.3669 g CO₂, 0.0609 g H₂O. — 0.2079 g Sbst.: 0.7146 g CO₂, 0.1200 g H₂O.

C₂₉H₂₂. Ber. C 94.05, H 5.95.

Gef. » 94.04, 93.75, » 6.36, 6.41.

Berlin, Pharmakologisches Institut.

¹⁾ Aus diesen Ligroïnlösungen wurde stets in einer Ausbeute von ca. 60 pCt. des angewandten Diketons ein amorphes, durch kein Mittel krystallinisch zu erhaltendes Product gewonnen, das zwar auch die für das Pinakon berechneten Werthe bei der Verbrennung ergab und einfaches Molekulargewicht hatte, sich aber nicht zum ungesättigten Kohlenwasserstoff anhydrisiren liess. Näheres vergl. Dissertation.