

früheren Versuche<sup>1)</sup>. Abgesehen von der sorgfältigeren Versuchsanordnung ist vielleicht der Umstand eine Erklärung für diese Differenzen, dass obige Versuche mit ausgesuchtem Material zu einer Zeit gemacht worden sind, als die Blüten ihre volle Entwicklung erreicht hatten. Zu einer genauen Bestimmung der zu dieser Zeit mit den entsprechenden Blüten bei der Enfleurage erhaltenen Oelmengen, wie sie früher<sup>2)</sup> durchgeführt worden war, hatte ich keine Gelegenheit. Vergleicht man diese bei obigen Versuchen gewonnene Ausbeute mit der früheren Ausbeute bei der Enfleurage<sup>3)</sup>, so würde sich ergeben, dass bei der Enfleurage nicht 9 Mal, sondern nur 4—5 Mal soviel ätherisches Oel in das Pomadenfett übergeht<sup>4)</sup>, als in der Blüte enthalten ist. Die Zahlen sind aus obigen Gründen und auch weil der je nach der Temperatur 10—15 pCt. betragende Fettverlust bei der Enfleurage nicht in die Calculation eingesetzt worden war, ungenau und eigentlich nicht vergleichbar. Ich habe aber in allen meinen Versuchen nur die wirklich ermittelten Zahlenwerthe angegeben, und ich will daher diese diesmal nicht ermittelten Daten nicht weiter berücksichtigen. Selbstredend würde diese Verminderung des Factors 9 auf 4—5, auch wenn die letztere, kleinere Zahl sich be nochmaliger, genauer Durchführung von Vergleichsversuchen bestätigen sollte, die neue Auffassung des Enfleurageprocesses<sup>5)</sup> nicht wesentlich beeinflussen.

Berlin, 10. März 1904. Laboratorium des Hofmann-Hauses.

228. Johannes Thiele und Hans Balhorn:  
Ueber einen chinoïden Kohlenwasserstoff.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut Strassburg.]

(Eingegangen am 28. März 1904.)

Während chinoïde Verbindungen, welche statt des einen doppelt gebundenen Sauerstoffs Kohlenstoff enthalten, vielfach dargestellt sind, ist es bisher nicht gelungen, beide Sauerstoffatome des Chinons durch Kohlenstoff zu ersetzen und so zu Abkömmlingen des Chinon-bismethylenids oder *p*-Xylylens,  $\text{CH}_2:\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}:\text{CH} \\ \text{CH}:\text{CH} \end{array} \text{C}:\text{CH}_2$ , zu gelangen.

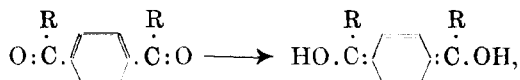
<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2921 [1901].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 2922 [1901].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 293, 2929 [1901].

<sup>4)</sup> Also ungefähr die bei den ersten Vergleichsversuchen (diese Berichte 33, 1589 [1900]) ermittelten Werthe.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 34, 293, 2928 [1901]; 36, 1459 [1903]; Die chemische Industrie 25, 1 [1902].

Zur Darstellung solcher Körper würden sich mehrere Wege bieten. Erstens könnten Körper mit der Atomgruppierung  $O:C.C_6H_4.C:O$  reducirt werden:

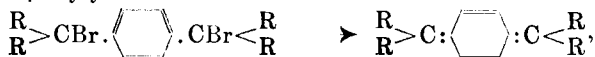


unter Addition in 1.8-Stellung. Allerdings war zu erwarten, dass diese Reductionsproducte in den meisten Fällen nicht fassbar sein, sondern sich umlagern würden<sup>1)</sup>; daher haben die Versuche, auf diesem Wege chinoide Verbindungen zu erhalten — welche fortgesetzt werden —, noch zu keinem praktischen Resultat geführt.

Behandelt man indessen *p*-Dibenzoylbenzol mit Zinkstaub und Eisessig, so entsteht eine sehr vergängliche, intensive Gelbfärbung,

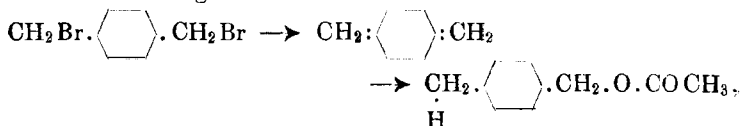
welche wohl von einer Verbindung  $C_6H_5.C:\text{C}_6\text{H}_4:C.C_6H_5$  herrühren dürfte. Ebenso verhalten sich andere, ähnlich constituirte Körper<sup>2)</sup>.

Ein anderer möglicher Weg besteht in der Abspaltung von Halogen aus *p*-Xylylen-Bromiden oder -Chloriden:



eine Reaction, welche der Bildung von Chinon aus Hydrochinon ganz analog ist und auch thatsächlich zum gewünschten Ziele führte<sup>3)</sup>.

Das *p*-Xylylen selbst,  $CH_2:C < \begin{matrix} CH:CH \\ CH:CH \end{matrix} > C:CH_2$ , war allerdings nicht zu erhalten. *p*-Xylylenbromid ergab mit Zinkstaub und Eisessig neben Xylol ein unlösliches, weisses Pulver, vielleicht ein Polymerisationsproduct primär entstandenen *p*-Xylylens<sup>4)</sup>. Ebenso wenig liessen sich aus  $\omega$ -Tetrabrom-*p*-xylol und dem unten beschriebenen  $\omega$ -Hexabrom-*p*-xylol bis jetzt die um 2 Brom ärmeren, bromsubstituirten *p*-Xylylene erhalten. Reducirt man dagegen Xylylenbromid mit Zinnchlorür in Eisessig, so entsteht Xylylacetat, dessen Bildung wohl nur durch folgendes Schema:



zu erklären ist.

<sup>1)</sup> Vergl. die Reduction der Terephthalsäure, Ann. d. Chem. 306, 130.

<sup>2)</sup> So z. B. die ungesättigte Säure  $COOH.CO.CH:CH.C_6H_4.CH:CH.CO.CO$ , welche Hr. Vogdt im hiesigen Laboratorium dargestellt hat.

<sup>3)</sup> Ueber eine dritte Möglichkeit vergl. diese Berichte 36, 842 [1903].

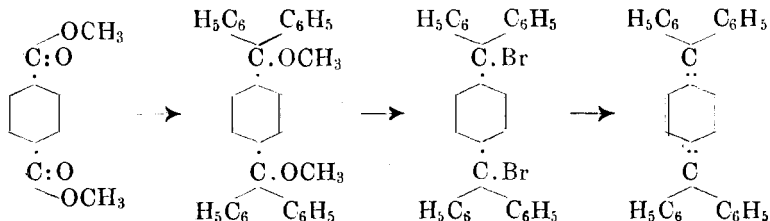
<sup>4)</sup> Auch der Anhydro-*p*-amidobenzylalkohol,  $CH_2:C_6H_4:NH$ , ist nur polymer bekannt.

Die Einführung von Alkylen und besonders Arylen statt Wasserstoff macht ganz allgemein unbeständige Atomgruppierungen beständiger; es wurde daher versucht, *p*-Xylylene darzustellen, in welchen Methylenwasserstoff durch Phenyl ersetzt ist.

*p*-Dibenzylbenzol, für welches unten eine verbesserte Darstellungsmethode gegeben ist, geht durch Bromirung leicht in Diphenyl-*p*-xylylenbromid,  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ , über. Durch Quecksilber oder Silber kann man diesem leicht Brom entziehen. Der entstehende gelbe Körper ist zweifellos Diphenyl-*p*-xylylen,  $C_6H_5 \cdot CH : \langle \rangle : CH \cdot C_6H_5$ ; doch ist dasselbe noch zu unbeständig, als dass es bisher isolirt werden konnte.

Dagegen gelang schliesslich die Darstellung des Tetraphenyl-*p*-xylylens.

Terephtalsäuredimethylester, mit Phenylmagnesiumbromid behandelt, gab bei der Aufarbeitung den Dimethyläther des Tetraphenyl-*p*-xylylenglykols<sup>1)</sup>. Dieser geht mit Bromwasserstoff in Tetraphenyl-*p*-xylylenbromid über, welches mit Silber oder Kupfer sehr leicht unter Bromabspaltung Tetraphenyl-*p*-xylylen liefert:



Der chinoiden Kohlenwasserstoff ist schön orange gefärbt, mit prächtig goldgelber Fluorescenz der Lösungen. Durch Brom wird er sofort in das ursprüngliche Dibromid umgewandelt; wir haben also hier Abspaltung und Addition in 1.6-Stellung neben einander, ganz wie bei Chinon und Hydrochinon. Tetraphenyl-*p*-xylylen ist äusserst reaktionsfähig; aus Jodwasserstoff scheidet es sofort Jod aus, von Aluminiumamalgam wird es leicht reducirt, am Licht werden seine Lösungen sehr schnell entfärbt. Immerhin ist es unvergleichlich beständiger als das Triphenylmethyl. Man kann daher nicht annehmen, dass es ein Analogon desselben ist, sondern muss es, schon seiner Farbe

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich entsteht zuerst das Glykol selbst. Vergl. Tissier und Grignard, Compt. rend. 132, 1182; Ullmann und Münzhuber, diese Berichte 36, 404 [1903].

wegen, als Analogon des Chinons ansehen. Am nächsten stehen ihm unter den Kohlenwasserstoffen die Fulvene<sup>1)</sup>, welche man als »halb-chinoid« bezeichnen könnte.

#### Experimentelles.

Reduction von *p*-Xylylenbromid. In 10 g Bromid, in 125 ccm Eisessig heiss gelöst und durch rasche Kühlung fein vertheilt ausgeschieden, werden ca. 20 g Zinkstaub unter Kühlung eingetragen. Nach beendeter Reduction wird das Filtrat vom Zink mit Dampf destillirt, wobei *p*-Xylol (1.6 g) übergeht. (Sdp. 137°, Schmp. 15°, Schmelzpunkt des Trinitroderivates 137°<sup>2)</sup>). Der Zinkstaub wird in Salzsäure gelöst, wobei ein weisses halogenfreies Pulver hinterbleibt, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln nicht von etwas anorganischer Verunreinigung zu befreien war (1.7 g). Auf eine Analyse der Verbindung, die wohl polymeres *p*-Xylylen ist, wurde daher zunächst verzichtet.

*p*-Xylylacetat aus Xylylenbromid. Zu einer filtrirten Lösung von 40 g Zinnchlorür in 250 ccm Eisessig setzt man 10 g Bromid in 50 ccm Eisessig, kocht 10 Stdn. am Rückflusskühler, verdünnt mit viel Wasser und äthert aus. Der Aetherrückstand, mit Dampf destillirt, giebt reichlich bromfreies *p*-Xylylacetat vom Sdp. 227°.

Zur Identificirung wurde es mit alkoholischem Kali verseift. Im Kali war Essigsäure nachweisbar; der erhaltene Xylylalkohol schmolz bei 58° und kochte bei 218°<sup>3)</sup>.

0.1007 g Sbst.: 0.2895 g CO<sub>2</sub>, 0.0766 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 78.68, H 8.19.  
Gef. » 78.41, » 8.45.

#### *ω*-Hexabrom-*p*-Xylyl, CBr<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CBr<sub>3</sub>.

Dasselbe entsteht zwar durch directes Bromiren von Xylol, doch ist die Ausbeute sehr gering. Besser erhält man es aus dem *symm.* *ω*-Tetrabromxylyl<sup>4)</sup>. 8.44 g desselben werden bei 170—180° allmählich mit 2.2 ccm Brom versetzt. Nach circa 4 Stunden lässt man erkalten, nimmt mit Chloroform auf und krystallisirt den aus der eingengten Lösung ausgefallenen Antheil aus Essigester um. Ausbeute ca. 2½ g. Nadeln vom Schmp. 187—190°, der bei 194° constant wird. Die Mutterlaugen enthalten noch sehr reichlich niedriger schmelzende Substanzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 666 [1900].

<sup>2)</sup> Fittig und Glinzer, Ann. d. Chem. 136, 309.

<sup>3)</sup> Cannizzaro, Ann. d. Chem. 124, 255.

<sup>4)</sup> Hönig, Monatshefte 9, 1150.

0.2396 g Sbst.: 0.1459 g CO<sub>2</sub>, 0.0218 g H<sub>2</sub>O. — 0.2518 g Sbst.: 0.4905 g Ag Br.

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 16.55, H 0.69, Br 82.76.  
Gef. » 16.61, » 1.01, » 82.89.

Mit der 5-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 130—140° erhitzt, geht das Hexabromid unter Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff in Terephthalsäure über, die durch ihre Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Dimethylesters (139—139.5°) identificirt wurde.

In Essigester mit Quecksilber gekocht, entstehen HgBr und gelbe unlösliche Krusten, vielleicht polymeres Tetrabrom-*p*-xylylen.

#### Diphenyl-*p*-xylylenbromid.

Darstellung von *p*-Dibenzylbenzol. Die Methode von Baeyer<sup>1)</sup>, Condensation von Methylal und Benzol lässt sich durch Anwendung von Formaldehyd und von Essigester als Lösungsmittel erheblich bequemer gestalten. Ein kaltes Gemisch von 100 g käufll. Formaldehyd und 400 ccm concentrirter Schwefelsäure wird unter Rühren (Turbine) bei —5 bis 0° in 250 ccm Benzol und 400 ccm Essigester eingetroppt. Dann lässt man die roth gewordene Flüssigkeit bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen, giesst am nächsten Tage in Eiswasser, und schüttelt mit Essigester aus. Man filtrirt von etwas Harz, entsäuert mit Soda und destillirt den Essigester ab. Bei der Destillation des Rückstandes geht das Dibenzylbenzol zwischen 350° und 380° als bald erstarrendes Oel über. Sobald das Destillat stark gelb wird und schon im Retortenhalse erstarrt, unterbricht man die Destillation, weil jetzt wesentlich Anthracen (Schmelzpunkt, zu Anthrachinon oxydirt) übergeht. Das rohe Dibenzylbenzol (Ausbeute 30—40 g) wird mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und bei 50—60° getrocknet, um sehr hartnäckig anhaftenden Alkohol zu entfernen. Schmp. 83—84°.

Diphenyl-*p*-xylylenbromid. 5.2 g Dibenzylbenzol in 20 ccm alkoholfreiem Chloroform werden mit 2 ccm Brom allmählich zum Sieden erwärmt. Nach 2—3 Stdn. destillirt man das Chloroform ab und stellt über Oel und Natronkalk in den Exsiccator. Der allmählich erstarrende Rückstand wird mit Petroläther verrieben und gewaschen, dann mehrmals aus Petroläther mit wenig Benzol umkrystallisirt bis zum Schmp. 112.5°. Die Ausbeute an Rohproduct ist zwar gleich dem angewandten Kohlenwasserstoff, doch schmilzt dasselbe sehr unscharf und erhält erst durch wiederholte Krystallisation scharfen Schmelzpunkt. Offenbar entstehen Stereoisomere.

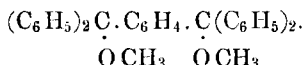
<sup>1)</sup> Diese Berichte 6, 222 [1873].

0.1907 g Sbst.: 0.4023 g CO<sub>2</sub>, 0.0757 g H<sub>2</sub>O. — 0.1642 g Sbst.: 0.3487 g CO<sub>2</sub>, 0.0627 g H<sub>2</sub>O. — 0.2335 g Sbst.: 0.2116 g AgBr.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 57.69, H 3.85, Br 38.46.  
Gef. » 57.53, 57.91, » 4.41, 4.24, » 38.56.

Das Bromid bildet kleine Blättchen, die in den meisten Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich sind. Schüttelt man die Lösung in Benzol oder Aether mit Quecksilber oder molekularem Silber, so wird sie unter Bildung von Halogenmetall gelb mit grüner Fluorescenz. Brom entfärbt die gelbe Lösung, Quecksilber oder Silber stellt die Farbe wieder her. Ebenso erhält man gelbe Lösungen durch Reduction der essigsauer-alkoholischen Lösung des Bromids mit Zinkstaub. Zweifellos ist darin Diphenyl-*p*-xylylen, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> enthalten, doch konnte es wegen seiner Veränderlichkeit und der Schwierigkeit, grössere Mengen des Bromides darzustellen, noch nicht isolirt werden.

Dimethyläther des Tetraphenyl-*p*-xylylenglykols,



Man bereitet aus 50 g Brombenzol und 8 g Magnesium in 200 ccm Aether in bekannter Weise Phenylmagnesiumbromid, setzt noch 100—200 ccm Aether hinzu und lässt in ca. 3 Stunden eine Lösung von 15 g Terephtalsäure-dimethylester in 350 ccm Benzol zur siedenden Flüssigkeit tropfen. Die Flüssigkeit färbt sich dabei orange und scheidet feste Massen aus. Nach weiterem dreistündigem Kochen giesst man auf Eis, macht schwach schwefelsauer und nimmt den ausgeschiedenen weissen Körper in Benzol auf. Nach dem Abdestilliren desselben hinterbleibt eine weisse, ölgetränkte Krystallmasse, die, mit Benzol und Petroläther gewaschen, ca. 25 g Rohproduct ergibt (Schmp. 165—169°). Beim Umkrystallisiren hängt der Schmelzpunkt sehr vom Lösungsmittel ab. Zur Analyse diente eine Substanz vom Schmp. 181—182.5°, welche aus Methylalkohol, dann aus Benzol und Ligroin krystallisirt war. Die Analyse stimmte auf den Dimethyläther. Wahrscheinlich war indessen zunächst das Glykol entstanden, das erst durch den Methylalkohol ätherisirt wurde<sup>1)</sup>.

0.1429 g Sbst.: 0.4557 g CO<sub>2</sub>, 0.0845 g H<sub>2</sub>O. — 0.1764 g Sbst.: 0.5611 g CO<sub>2</sub>, 0.1040 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 86.81, H 6.38.  
Gef. » 86.96, 86.75, » 6.57, 6.55.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Aether orangefarben auf.

<sup>1)</sup> Vergl. O. Fischer, diese Berichte 33, 3356 [1900].

Tetraphenyl-*p*-xylylenbromid,  $(C_6H_5)_2CBr \cdot C_6H_4 \cdot CBr(C_6H_5)_2$ .

25 g des Dimethyläthers oder des einmal aus Benzol krystallisirten Rohproductes werden in 200 ccm Eisessig heiss gelöst und rasch mit 50 ccm 33-procentigem Eisessig-Bromwasserstoff versetzt. Die zunächst citronengelbe Lösung wird vorübergehend dunkler und scheidet das Bromid bald aus. Man kocht nach 20 Minuten auf, kühlt, saugt ab und wäscht mit Eisessig und mehrmals mit Aether nach. Aus Toluol oder besser Aethylenbromid erhält man schöne, farblose Tafeln oder Blättchen, die unter schon vorher beginnender Zersetzung bei 270—272° schmelzen.

0.1961 g Sbst.: 0.1311 g Ag Br.

$C_{32}H_{24}Br_2$ . Ber. Br 28.17. Gef. Br 28.45.

Das Bromid ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, in den höher siedenden mit gelber Farbe. So ist die Lösung in siedendem Aethylenbromid gelb, beim Abkühlen wird sie unter Ausscheidung von Bromid fast farblos. In Toluol tritt bei längerem Kochen intensive Orangefärbung mit goldgelber Fluorescenz auf, was auf Abspaltung von Brom unter Bildung von Tetraphenyl-*p*-xylylen hindeutet.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist tief orangefarben. Durch Natriummethylat oder methylalkoholisches Kali wird der oben beschriebene Dimethyläther zurückgebildet (Schmp., Mischprobe).

Tetraphenyl-*p*-xylylen, 1,4-Bis-diphenyl-methylen-cyclohexadien-(2,5),  $(C_6H_5)_2C:C \begin{matrix} \text{CH:CH} \\ \text{CH:CH} \end{matrix} C:C(C_6H_5)_2$ .

Man kocht das Bromid in etwa dem fünfzigfachen Gewicht Benzol unter möglichstem Lichtabschluss mit dem anderthalbfachen Gewicht molekularem Silber etwa 20 Stunden lang, filtrirt heiss und lässt das Filtrat in Eis gefrieren. Indem man das Benzol wieder aufthaut, erhält man 45 pCt. vom Bromid an chinoïdem Kohlenwasserstoff; die Mutterlaugen enthalten noch weitere 20—25 pCt. an weniger reiner Substanz. Zur Reinigung krystallisirt man unter möglichstem Abschluss von Licht und Luft aus Ligroïn vom Sdp. 100—130°.

0.1241 g Sbst.: 0.4284 g  $CO_2$ , 0.0697 g  $H_2O$ . — 0.1464 g Sbst.: 0.5043 g  $CO_2$ , 0.0801 g  $H_2O$ .

$C_{32}H_{24}$ . Ber. C 94.12, H 5.88.

Gef. » 94.22, 93.95, » 6.24, 6.08.

Tetraphenyl-*p*-xylylen bildet glänzende Nadelchen von der Farbe des gepulverten Kaliumdichromats, Schmp. 239—242°, doch tritt schon vorher Sintern und Zersetzung ein. Es ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich; die Lösungen sind sehr intensiv gelb bis orange mit starker goldgelber Fluorescenz, am Licht werden sie sehr schnell entfärbt. Brom wird in Lösung momentan addirt; aus der entfärbten

Flüssigkeit ist das ursprüngliche Tetraphenylxylylenbromid (Zersp. 270—272°, Verh. gegen Silber) isolirbar. Leitet man einige Blasen Jodwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff, und giebt eine Lösung des Kohlenwasserstoffes hinzu, so wird momentan Jod ausgeschieden, nach dessen Entfernung die Flüssigkeit farblos ist. Ebenso wirkt Aluminiumamalgam leicht reducirend; wässrige, schweflige Säure verändert hingegen die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff beim Schütteln nicht. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff mit gelber Farbe.

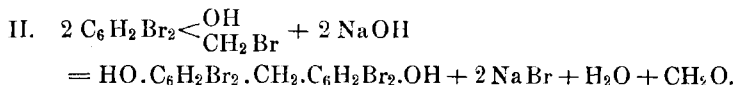
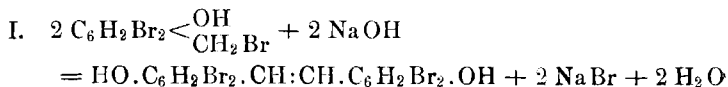
Die Arbeit wird fortgesetzt. Es sollen auch aus anderen Di- und Poly-Carbonsäuren des Benzols, sowie aus ungesättigten Dicarbonsäuren chinoide und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe dargestellt werden.

229. K. Auwers:

Ueber Bildung und Spaltung von Diphenylmethanderivaten.

(Eingegangen am 2. April 1904.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> theilte ich mit, dass sich Pseudophenole sowohl direct wie auf Umwegen in Abkömmlinge des Diphenylmethans verwandeln lassen. Es konnte nämlich nachgewiesen werden, dass aus dem Dibrom-*p*-oxybenzylbromid durch auf einander folgende Behandlung mit Pyridin und Natronlauge eine Verbindung entsteht, die nicht, wie ursprünglich angenommen worden war, ein Tetrabrom-*p*-dioxystilben, sondern ein Tetrabrom-*p*-dioxydiphenylmethan ist. Die Umsetzung verläuft also, wenn man von dem Zwischenproduct absieht, nicht nach der Gleichung I, sondern nach II:



Nach diesem Ergebniss konnte es als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, dass auch alle diejenigen Substanzen, die auf analoge Weise aus anderen Pseudophenolen gewonnen worden waren, sich vom Diphenylmethan, und nicht vom Stilben ableiten; dass also die Ueberführbarkeit in Diphenylmethanderivate eine allgemeine Eigenschaft

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 1878 [1903].