

Die Darstellungsmethoden der untersuchten Körper sind bekannt, und ich beschränke mich daher auf die Mittheilung der zahlenmässigen Ergebnisse:

1. *N*-Methyl *o*-amidobenzaldehyd (von Bamberger):

$$d_4^{11.8} = 1.1092. \quad n_D = 1.62773. \quad \mathfrak{M}_D = 43.177.$$

2. Methylanthranilsäuremethylester  $Kp_{16}$  134—135°.

$$d_4^{12.3} = 1.1348. \quad n_D = 1.58395. \quad \mathfrak{M}_D = 48.658.$$

3. Amidoessigsäureäthylester (2 Mal rectificirt) nach Curtius und Goebel<sup>1)</sup>  $Kp_{18}$  56—58°.

$$d_4^{11.8} = 1.0358. \quad n_D = 1.42737. \quad \mathfrak{M}_D = 25.55.$$

$$d_4^{20.0} = 1.0275. \quad n_D = 1.42417. \quad \mathfrak{M}_D = 25.599.$$

$$t = 20^\circ. \quad n_C = 1.42183. \quad n_F = 1.43182. \quad n_G = -.$$

4. Acetantranil  $Kp_{14}$  146—150°. Schmp. 80°.

$$d_4^{73.3} = 1.2034. \quad n_D = 1.56862. \quad \mathfrak{M}_D = 43.81.$$

$$\text{Ber. } \mathfrak{M}_D = 43.11. \quad \text{Differenz} + 0.70.$$

Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Acetantranils haben diese Zahlen keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit.

### 38. Heinrich Biltz: Ueber 9.10-Diphenyl-phenanthren.

(Eingeg. am 27. December 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Vor etwa zehn Jahren habe ich die Einwirkung von Benzol auf Chloral unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid eingehend studirt und über die zahlreichen, dabei entstehenden Stoffe in diesen Berichten<sup>2)</sup> und in den Annalen der Chemie<sup>3)</sup> Mittheilungen veröffentlicht. Aus den Mutterlaugen war damals ein Kohlenwasserstoff herausgearbeitet worden, der bei 233° (235° am kurzen Thermometer) schmolz und nach Analyse und Molekelgewichtsbestimmung der Formel  $C_{26}H_{18}$  entsprach. Da von ihm bei jedem Versuche aus 60 g Chloral und 1000 g Benzol kaum 0.1 g gewonnen werden konnten, zur Untersuchung also nur eine geringe Masse vorlag, gelang es nicht, ihn aufzuklären; nur wurde festgestellt, dass er sich leicht zu einem Stoffe

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 37, 159 [1888].

<sup>2)</sup> H. Biltz, diese Berichte 26, 1952 [1893].

<sup>3)</sup> H. Biltz, Ann. d. Chem. 296, 219 und besonders 256—258 [1897].

vom Schmp. 167.5—168.5° oxydiren lässt. Etwa gleichzeitig wurde ein sehr ähnliches Stoffpaar von Klinger und Lonnes gefunden<sup>1)</sup>.

Neuerdings haben Werner und Grob in einer sehr interessanten Arbeit<sup>2)</sup> die Klinger-Lonnes'schen Stoffe aufgeklärt; sie stellten fest, dass der Kohlenwasserstoff das 9.10-Diphenylphenanthren I, und sein Oxydationsproduct das *o, o*-Dibenzoyldiphenyl II ist:



Um festzustellen, ob der von mir aufgefundene Kohlenwasserstoff ebenfalls Diphenylphenanthren ist, nahm ich einen directen Vergleich vor. Auf meine Bitte war Hr. Prof. Werner so liebenswürdig, mir eine kleine Probe seines 9.10-Diphenylphenanthrens zu senden. Ein Vergleich mit einer noch vorhandenen Probe meines Kohlenwasserstoffes zeigte die absolute Identität beider.

Sie schmolzen beide gleichzeitig und gleichzeitig mit einer Probe des aus gleichen Mengen hergestellten Gemisches an einem kurzen Thermometer bei 235—235.5°; bei mehrfacher Wiederholung der Schmelzpunktsbestimmung mit denselben Stoffproben zeigte sich jedes Mal derselbe Schmelzpunkt und ein vollkommen gleiches Verhalten aller drei Proben.

Die Löslichkeitsverhältnisse waren die gleichen. Beide Stoffproben waren in Aether und Benzol leicht, in Alkohol und wasserfreier Essigsäure schwer löslich. Aus Alkohol krystallisirten beide in genau derselben Weise in beiderseits zugespitzten Nadelchen.

In concentrirter Schwefelsäure lösten sie sich nicht, gaben aber beim Verreiben der Mischung mit etwas Kaliumpyrochromat in gleicher Weise eine vorübergehende, matte Blauviolett-färbung. Mit concentrirter Salpetersäure liessen sie sich beide, ohne Veränderung zu erleiden, abrauchen; beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure lösten sie sich zu einer gelben Lösung, die beim Abdampfen einen firnissartigen, gelben, spröden Ueberzug hinterliess, der sich beim Verreiben mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure langsam zu einer gelben Lösung löste; auf Wasserzusatz schieden sich aus ihr gelblich-weisse Flocken ab.

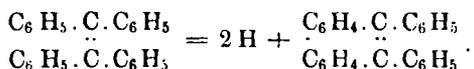
Diese völlige Uebereinstimmung bewies die Identität beider Proben. Der aus Chloral und Benzol erhaltene Kohlenwasserstoff ist also ebenfalls 9.10-Diphenylphenanthren und sein Oxydationsproduct *o, o*-Dibenzoyldiphenyl.

Des weiteren gelang es, die Bildung des Diphenylphenanthrens bei der Chloral-Benzol-Umsetzung aufzuklären. Der nächstliegende Gedanke war der, dass es sich aus dem in den Umsetzungsproducten

<sup>1)</sup> H. Klinger und C. Lonnes, diese Berichte 29, 2152 [1896].

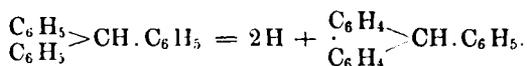
<sup>2)</sup> A. Werner und A. Grob, diese Berichte 37, 2887 [1904].

recht reichlich vorhandenen Tetraphenyläthylen durch Austritt zweier Wasserstoffatome bilde:



Um diese Vermuthung zu prüfen und eventuell zu bestätigen, habe ich eine Lösung von 1 g reinem Tetraphenyläthylen in 20 g reinem Benzol mit 1 g Aluminiumchloridpulver drei Stunden unter Rückfluss auf einem Wasserbade gekocht. Die Masse wurde dann mit Wasser durchgeschüttelt, die Benzol-Lösung getrocknet, mit Thierkohle gekocht und unter Zusatz von etwas Alkohol in geeigneter Weise eingengt; dabei wurde etwa 1/2 g gelblicher Nadelchen erhalten, während ölige Antheile in der Mutterlauge blieben. Die Nadelchen wurden durch Destilliren und wiederholtes Krystallisiren aus Benzol und Alkohol völlig gereinigt. Die farblosen Nadelchen, die dabei in einer Ausbeute von 0.2–0.3 g gewonnen wurden, schmolzen bei 235–235.5° (k. Th.) und zeigten in allen oben erwähnten Beziehungen genau die Eigenschaften des 9.10-Diphenylphenanthrens. Als Nebenproduct entstand Diphenylmethan, das durch den Geruch leicht erkannt wurde.

Durch diesen Versuch, der mehrfach wiederholt wurde, ist die Entstehung des Diphenylphenanthrens bei der Chloral-Benzol-Umsetzung aufgeklärt. Der Vorgang ist der Bildung von Phenylfluoren aus Triphenylmethan völlig analog, die, wie ich früher feststellte<sup>1)</sup>, unter dem Einflusse von Aluminiumchlorid nach folgender Gleichung vor sich geht:



Zugleich ist dadurch der Beweis geliefert, dass die zwei Phenylgruppen, die je am selben Kohlenstoffatome des Tetraphenyläthylens ihren Platz haben, einander abstossen, sodass sich solche Phenylgruppen, die an getrennten Kohlenstoffatomen stehen, stark nähern; denn sonst wäre die beobachtete, leichte Wasserstoffabspaltung und directe Bindung der an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehenden Phenylgruppen schwer zu erklären. Sobald die Bindung zweier Phenylgruppen in der beschriebenen Weise zum Phenanthrenreste erfolgt ist, wobei sie einander noch weiter genähert werden, haben die übrigen zwei Phenylgruppen Platz bekommen: sie stehen einander jetzt weniger nahe als bisher, und die räumliche Voraussetzung dafür, dass auch sie unter Wasserstoffaustritt in directe Bindung treten, fehlt nunmehr. Deshalb bleibt die Umsetzung beim Diphenylphenanthren stehen und geht nicht bis zum Diphenanthren weiter.

Im Einklange mit dieser Erklärung steht die früher von mir gemachte Beobachtung<sup>2)</sup>, dass Tetraphenyläthylen kein Brom addirt.

<sup>1)</sup> H. Biltz, diese Berichte 26, 1962 [1893].

<sup>2)</sup> H. Biltz, Ann. d. Chem. 296, 233 [1897].

Zweifellos ist nicht genügend Platz für den Eintritt der Bromatome vorhanden; denn das Dibiphenylenäthylen<sup>1)</sup> III und das Tetraphenylenäthylendioxyd<sup>2)</sup> IV addiren je ein Molekel Brom.



In diesen Stoffen sind die am selben Kohlenstoffatome stehenden Phenylgruppen durch die Bindungen bezw. das verbindende Sauerstoffatom so weit genähert, dass zwischen den an den verschiedenen zwei Kohlenstoffatomen stehenden Phenylgruppen Bromatome den zum Eintritte erforderlichen Platz finden. Ebenfalls findet Bromaddition — wenn auch schwierig — beim 1.1-Dichlor-2.2-diphenyläthylen statt. In den genannten Fällen ist nach allem offenbar die räumliche Anordnung der Molekel von ausschlaggebender Bedeutung dafür, ob Brom angelagert werden kann oder nicht.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

### 39. Adolf Daube: Zur Kenntniss des Aethyliden-phtalids.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 2. Januar 1905.)

Im Anschluss an Untersuchungen S. Gabriel's habe ich vor einigen Jahren eine Reihe von Derivaten aus dem in der Ueberschrift genannten Körper bereitet.

Zur Darstellung des Aethylidenphtalids,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$ , arbeitete

ich ein Verfahren aus, welches inzwischen von J. Gottlieb<sup>3)</sup> verbessert worden ist.

Aus dem Aethylidenphtalid wurde durch Lösen in heissem Alkali und Fällen mit Salzsäure Propiophenon-*o*-carbonsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , hergestellt, die zu folgenden Versuchen diene.

1. *Einwirkung des Hydroxylamins.* 3 g Säure in 4 ccm 10-procentiger Kalilauge werden mit 1.5 g salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade  $\frac{1}{2}$  Stunde erhitzt, worauf sich die Flüssigkeit trübt

<sup>1)</sup> C. de la Harpe und W. A. van Dorp, diese Berichte 8, 1049 [1875]; C. Graebe, diese Berichte 25, 3148 [1892].

<sup>2)</sup> G. Gurgenzanz und St. v. Kostanecki, diese Berichte 28, 2311 [1895].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 958 [1899].