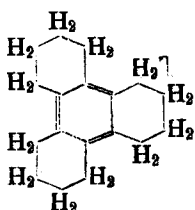


20. C. Mannich: Ueber Triphenylen.

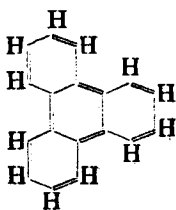
[Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorortrag, i. d. Sitz. am 10. Dezember vom Verf.; eingeg. am 13. Dezember 1906.)

In der vorstehenden Abhandlung ist unter dem Namen Dodekahydrotriphenylen ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{18}H_{24}$ beschrieben worden, der aus Cyclohexanon in derselben Weise entstanden ist, wie Mesitylen aus Aceton. Die Bildungsweise und der Abbau zu Mellitsäure weisen der Verbindung die folgende Konstitutionsformel (I) zu, von der man durch Entziehung von 12 Atomen Wasserstoff theoretisch zu einem rein aromatischen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{12}$, dem Triphenylen (Formel II), gelangt. Dieses Triphenylen

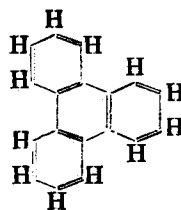


(I) Dodekahydrotriphenylen.



(II) Triphenylen.

bezw.



erscheint als das nächst höhere Homologe in der Reihe Benzol, Naphthalin, Phenanthren.

Die Überführung des Dodekahydrotriphenylens in Triphenylen durch Abspaltung von Wasserstoff hat sich nun auch praktisch durchführen lassen.

Es wurde zunächst versucht, die Wasserstoffentziehung in der Weise zu bewirken, daß das Dodekahydrotriphenylen im Wasserstoffstrom über Zinkstaub destilliert wurde. Man löste das branne, ziemlich zersetzt aussehende und nach Naphtalin riechende Reaktionsprodukt in Chloroform und versetzte mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung, um entstandene aromatische Kohlenwasserstoffe auszufällen. Es erfolgte in der Tat eine Ausscheidung orangegelber, nadelförmiger Krystalle. Sie wurden durch Kochen mit verdünnter Natronlange zerlegt, der abgeschiedene Kohlenwasserstoff in Alkohol gelöst und mit Tierkohle entfärbt.

Erst nach häufigem Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt scharf und konstant bei 196° gefunden. Die geringe Menge des so erhaltenen Körpers lieferte folgende Analysenzahlen:

0.0932 g Sbst.: 0.3238 g CO_2 , 0.0431 g H_2O .

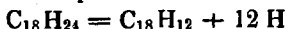
$C_{18}H_{12}$. Ber. C 94.70, H 5.30.

Gef. » 94.75, » 5.17.

Die bei der Zinkstaubdestillation erzielten Ausbeuten von Triphenylen ließen jedoch sehr zu wünschen übrig. Es wurde daher versucht, ein besseres Verfahren aufzufinden.

Sabatier und Senderens¹⁾ haben vor einiger Zeit darauf aufmerksam gemacht, daß Alkohole beim Leiten über erhitztes, metallisches Kupfer in Wasserstoff und Aldehyde bzw. Ketone zerlegt werden. Die daraus hergeleitete Vermutung, daß metallisches Kupfer aus dem Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{24}$ in ähnlicher Weise katalytisch Wasserstoff abspalten würde, hat sich bestätigt. Wenn man Dodekahydrotriphenylen in einem schwachen Kohlensäurestrom über auf 475° erhitztes Kupfer destilliert, so zerfällt es fast quantitativ in Triphenylen und Wasserstoff. Erhebliche Nebenreaktionen finden nicht statt. Die abgespaltene Wasserstoffmenge wurde stets über Natronlauge aufgefangen und gemessen. Bei folgender Versuchsanordnung erhält man annähernd die theoretische Menge Wasserstoff:

Man bringt in ein Verbrennungsrohr eine 20 cm lange Schicht grobes Kupferoxyd, wie es zur Elementaranalyse verwendet wird, und hält sie durch zwei kleine Kupferspiralen fest. Der Verbrennungssofen wird, statt der üblichen schmalen, zur Aufnahme des Rohres bestimmten Schiene, mit einer breiteren Rinne versehen, die eine dünne, gleichmäßig ausgebreitete Schicht Sand enthält. Auf die Sandschicht wird das Rohr gelegt, dicht an das Rohr ein für hohe Temperaturen eingerichtetes Thermometer, dessen Gefäß sich neben der Mitte der Kupferoxydschicht befindet. Man erhitzt nun das Kupferoxyd und leitet einen Strom von reinem Wasserstoff darüber, bis es vollständig reduziert ist. Nach dem Erkalten bringt man das Dodekahydrotriphenylen in das Rohr, füllt letzteres mit Kohlensäure, erhitzt das Kupfer auf $450-500^{\circ}$ und sublimiert die Substanz in einem schwachen Kohlensäurestrom darüber hinweg. Der Wasserstoff wird über Natronlauge aufgefangen. Nach dieser Methode lieferten z. B. 1.15 g Dodekahydrotriphenylen 601 ccm Wasserstoff (auf Normalbedingungen umgerechnet) = 4.79 pCt., während 5.04 pCt. nach der Gleichung



zu erwarten sind. Eine sichtbare Verkohlung findet während des Prozesses nicht statt. Das Kupfer bleibt ganz blank und verliert nur langsam an Wirksamkeit. Das entstandene Triphenylen setzt sich an den kälteren Teilen des Rohres als fast weißes, krystallinisches Sublimat an. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Benzol erhält man daraus über die Hälfte von Triphenylen in annähernd reiner Form; die folgenden Krystallisationen zeigen allerdings nicht mehr gleich den richtigen Schmelzpunkt.

¹⁾ Compt. rend. 136, 921, 983.

Das Triphenylen schmilzt (im Roth'schen Apparat) bei 198—198.5°. Es bildet weiße, nadelförmige Krystalle, die in Chloroform und Benzol leicht, in Alkohol und Eisessig ziemlich löslich sind. Die Lösungen fluorescieren schwach blau. Mit Pikrinsäure gibt es eine gelbe, in Nadeln krystallisierende Verbindung. Es läßt sich leicht und ohne jede Zersetzung sublimieren. Die Analyse führt zur einfachsten Formel C_3H_2 :

0.1524 g Sbst.: 0.5305 g CO_2 , 0.0720 g H_2O .

C_3H_2 . Ber. C 94.70, H 5.30.

Gef. » 94.94, » 5.29.

Die Molekulargewichtsbestimmung, in Benzollösung nach der ebullioskopischen Methode ausgeführt, ergab Werte, die auf das Sechsfache dieser einfachsten Formel, also auf $C_{18}H_{12}$, stimmen. Bei Verwendung von 10 g Benzol erhöhten den Siedepunkt 1. 0.0994 g Sbst. um 0.114°, 2. 0.1937 g Sbst. um 0.223°, 3. 0.2768 g Sbst. um 0.328°.

$C_{18}H_{12}$. Ber. M.-G. 228. Gef. M.-G. 1. 227, 2. 227, 3. 220.

Von dem Triphenylen sind, durch Substitution der Wasserstoffatome, eine grosse Anzahl von Derivaten zu erwarten. Bei Eintritt eines Substituenten sind theoretisch nur zwei verschiedene Produkte vor auszusehen, da von den 12 Wasserstoffatomen je 6 gleichwertig sind. Die beiden Substitutionsprodukte wird man zweckmässig als α - und β -Verbindung unterscheiden, ähnlich wie beim Naphthalin. In der Tat entsprechen die beim Triphenylen zu erwartenden beiden Monosubstitutionsprodukte völlig den α - und β -Derivaten des Naphthalins. Bei mehreren Substituenten gestalten sich die Verhältnisse recht kompliziert; es sind dann eine große Anzahl isomerer Derivate möglich.

Bei der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials war es bisher nicht möglich, eine größere Anzahl von Derivaten des Triphenylens herzustellen. Versucht wurde die Nitrierung und die Oxydation zu chinonartigen Verbindungen.

Oxydation des Triphenylens mit Chromsäure.

Gibt man zu einer warmen Lösung von Triphenylen in der 50-fachen Menge Eisessig die doppelte Menge in Eisessig gelöster Chromsäure, so entstehen gelbgefärbte, chinonartige Verbindungen, die sich ausscheiden, wenn man den Eisessig teilweise abdestilliert. Das ausgeschiedene Produkt giebt bei mehrfachem Umkrystallisieren aus viel Eisessig oder aus siedendem Nitrobenzol hübsche, gelbbraune Krystalle, die erst über 300° schmelzen. Jedoch wurde bei der Analyse immer mehr Sauerstoff gefunden, als der Formel $C_{18}H_{10}O_2$, die dem zu erwartenden Chinon zukommen würde, entspricht. Wahrscheinlich entsteht neben diesem Chinon noch ein anderes, $C_{18}H_8O_4$,

bei dem an zwei Benzolringen Chlombildung eingetreten ist. Die Analysenzahlen lagen etwa in der Mitte zwischen den für beide Formeln berechneten Werten.

Nitrierung des Triphenylens.

Bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Triphenylen entstehen mehrere Nitrokörper, von denen ein Trinitroderivat in reinem Zustande isoliert werden konnte. Über die Stellung der drei Nitrogruppen kann vorläufig nichts ausgesagt werden. Die Darstellung war die folgende:

1 g Triphenylen wurde in 5 ccm rauchende Salpetersäure eingetragen und das Gemisch eine Stunde gelinde erwärmt. Das ausgeschiedene Produkt wurde abfiltriert, zunächst mit rauchender, dann mit allmählich schwächer werdender Salpetersäure, schließlich mit Wasser ausgewaschen. Im Filtrat befinden sich andere Nitrokörper, die in rauchender Salpetersäure löslich sind und durch Zusatz von Wasser ausgefällt werden. Der ausgewaschene, schwach gelb gefärbte Körper ist in den bekannten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Er wurde zwei Mal aus etwa der hundertfachen Menge siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert und bildete dann schwach gelbe, sehr feine Nadeln, die gegen 335° sich zu bräunen anfangen, ohne jedoch zu schmelzen. Ausbeute $\frac{1}{4}$ des angewandten Triphenylens. Die Analyse führte zu Zahlen, die auf ein Trinitroderivat, $C_{18}H_9(NO_2)_3$, stimmen.

0.1056 g Sbst.: 0.2293 g CO_2 , 0.0236 g H_2O . — 0.1237 g Sbst.: 12.4 ccm N (14° , 764 mm).

$C_{18}H_9O_6N_3$. Ber. C 59.47, H 2.50, N 11.60.
Gef. » 59.22, » 2.50, » 11.98.

Abbau des Triphenylens zu Mellitsäure.

Da die Spaltung des seiner Konstitution nach bekannten Dodekahydrotriphenylens in Wasserstoff und Triphenylen recht glatt verläuft, so war die Konstitution des Letzteren von vornherein kaum fraglich. Zur Sicherheit wurde indessen die Oxydation zu Mellitsäure durchgeführt. Der Prozeß verlief schwieriger als beim Dodekahydrotriphenylen, ebenso waren die Ausbeuten an Mellitsäure schlechter.

Es wurde folgendermaßen verfahren: 1 g Triphenylen wurde im Einschlußrohr mit 10 ccm rauchender Salpetersäure übergossen. Unter heftiger Reaktion ging zunächst alles in Lösung, bald jedoch schied sich ein heller, undeutlich kristallinischer Körper ab. Das Rohr wurde dann nach dem Zerschmelzen 6 Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Öffnen befanden sich einige Krystalle (0.1 g Mellitsäure) in der Flüssigkeit. Das Filtrat von diesen gab mit Wasser eine sehr reichliche Fällung, offenbar aus Nitrokörpern bestehend, die der Oxydation widerstand hatten. Das ausgefällte Produkt wurde deshalb getrocknet und nochmals mit 10 ccm rauchender Salpetersäure im Einschlußrohr 7 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Öffnen be-

fand sich sehr starker Druck im Rohr; 0.2 g große, weiße Krystalle hatten sich ausgeschieden, das Filtrat von diesen hinterließ beim Eindampfen nur einen geringen Rückstand.

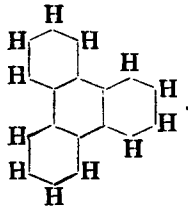
Die Hauptmenge des Triphenylens war also bei dieser Oxydation mit rauchender Salpetersäure vollständig verbrannt worden; die erhaltenen Krystalle erwiesen sich durch Äußeres, Löslichkeitsverhältnisse, die Euchronreaktion¹⁾ und die folgende Analyse als Mellitsäure. Die Reinigung war über das Ammonium- und Bleisalz²⁾ bewirkt worden.

0.1097 g Sbst.: 0.1687 g CO₂, 0.0185 g H₂O.

C₁₂H₆O₁₂. Ber. C 42.10, H 1.77.

Gef. » 41.94, » 1.89.

Durch die Oxydation zu Mellitsäure sind von den 18 Kohlenstoffatomen des Triphenylens 12 festgelegt. Die an der Formel C₁₈H₁₂ fehlenden 6 Kohlenstoff- und 12 Wasserstoffatome lassen sich um das Kohlenstoffskelett der Mellitsäure kaum anders als in folgender Weise anordnen:



Ein Körper dieser Konstitution läßt in der Tat als Oxydationsprodukt Mellitsäure erwarten, die daraus in derselben Weise entsteht, wie Phthalsäure aus Naphthalin.

Triphenylen aus Benzol durch pyrogene Zersetzung.

Wenn man die Literatur über die bisher bekannt gewordenen Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung C₁₈H₁₂ durchsieht, so begegnet man dabei einem Körper, der hinsichtlich seiner Eigenschaften auffallend mit dem von mir dargestellten übereinstimmt. H. Schmidt und G. Schultz³⁾, die den fraglichen Kohlenwasserstoff unter den aus Benzol bei hoher Temperatur entstehenden Produkten aufgefunden haben, machen darüber folgende Angaben: Schmp. 196°, kristallisiert in Nadeln, ist in Alkohol ziemlich löslich und giebt eine orangefelbe Pikrinsäureverbindung. Sie bezeichnen den Kohlenwasserstoff mit dem Namen Triphenylen.

Bei dieser Gleichheit der Eigenschaften lag der Gedanke nahe, daß die Verbindung von Schmidt und Schultz mit der von mir

¹⁾ Ann. d. Chem. 37, 268; 66, 54.

²⁾ Ann. d. Chem. 37, 264.

³⁾ Ann. d. Chem. 203, 135.

aus Cyclohexanon erhaltenen identisch war. Auch theoretisch war es gar nicht unwahrscheinlich, daß ein aus Benzol nach der Gleichung $3 \text{C}_6\text{H}_6 = \text{C}_{18}\text{H}_{12} + 6 \text{H}$ entstandener Körper eine Konstitution besitzen würde, wie sie oben entwickelt worden ist. Ich habe mir daher die Mühe genommen, die ganze Arbeit von Schmidt und Schultz zu wiederholen.

Es wurden Benzoldämpfe durch ein glühendes Rohr geleitet, bis die Menge der dabei entstehenden festen Reaktionsprodukte 800 g betrug. Die Aufarbeitung geschah durch fraktionierte Destillation nach den von Schmidt und Schultz gemachten Angaben, die sich als recht zuverlässig erwiesen. In der Hauptsache wurde Diphenyl erhalten, daneben in den hochsiedenden Fraktionen zwei Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$, *p*-Diphenyl-benzol und *m*-Diphenyl-benzol (Isodiphenylbenzol). Nach dem Auskrystallisieren der beiden Letzteren enthielten die alkoholischen Mutterlaugen neben anderen Produkten einen Körper, der mit Pikrinsäure eine schwer lösliche Verbindung gab. Diese Pikrinsäureverbindung lieferte beim Zerlegen durch Kochen mit verdünnter Natronlauge das Triphenylen von Schmidt und Schultz.

Die Ausbeuten waren indessen recht gering; auch Schmidt und Schultz geben an, daß die von ihnen gewonnenen Mengen nicht ausreichten, um eine Untersuchung vorzunehmen. Zudem ist der durch Zerlegen der Pikrinsäureverbindung erhaltene Kohlenwasserstoff noch nicht rein, sodaß er erst öfters aus Benzol umkrystallisiert werden muß. Dabei haftet hartnäckig eine Spur Pikrinsäure an, so daß man ein weißes Produkt erst dann erhält, wenn man den Kohlenwasserstoff der Sublimation unterwirft. Die Ausbeute an fast reinem Material betrug ziemlich zwei Gramm, doch war die tatsächlich im Rohprodukt enthaltene Menge sicher beträchtlich größer.

Der Körper entsprach genau den von Schmidt und Schultz gemachten Angaben. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1218 g Sbst.: 0.4218 g CO_2 , 0.0588 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$. Ber. C 94.70, H 5.30.

Gef. » 94.44, » 5.40.

Dieser aus Benzol unter dem Einfluß hoher Temperatur entstandene Kohlenwasserstoff erwies sich nun in allen Stücken identisch mit dem aus Cyclohexanon erhaltenen Körper $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$. Äußeres, Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben; beim Vermischen beider Substanzen sinkt der Schmelzpunkt nicht; übersättigte Lösungen, die man mit beiden Präparaten leicht erhält, krystallisieren sofort, wenn man eine Spur der jeweils auf dem anderen Wege dargestellten Substanz zufügt.

Außerdem ließ sich das aus Benzol gewonnene Triphenylen in das gleiche Trinitroprodukt verwandeln, wie es der synthetisch aus Cyclohexanon erhaltene Kohlenwasserstoff geliefert hatte. Die Darstellungsweise war die nämliche, wie sie oben bereits beschrieben

wurde. Das aus Nitrobenzol umkrystallisierte, feine ganz schwach gelbe Nadeln bildende Nitroderivat fing an, sich gegen 335° zu zersetzen, und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1055 g Sbst.: 10.3 ccm N (16° , 760 mm).

$C_{18}H_9O_6N_3$. Ber. N 11.60. Gef. N 11.53.

Da somit die beiden, auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Kohlenwasserstoffe identisch sind, so konnte der Name Triphenylen, der zunächst für den aus Benzol entstandenen Körper bestimmt war, auf die aus Cyclohexanon erhaltene Verbindung übertragen werden. Andererseits gilt die für den aus Cyclohexanon erhaltenen Körper aufgestellte Konstitutionsformel auch für das Triphenylen von Schmidt und Schultz.

Für mehrfache Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit bin ich Hrn. Dr. med. Hãncu zu Dank verpflichtet.

21. C. Harries und Paul Temme: Über monomolekulares und trimolekulares Glyoxal.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingeg. am 6. Dezbr. 1906; vorgetr. i. d. Sitz. am 10. Dez. von Hrn. P. Jacobson.)

Es sind gerade 50 Jahre her, seit Heinrich Debus¹⁾ das Glyoxal entdeckte. Aber trotzdem in dieser langen Zeit mancherlei Untersuchungen von anderen Forschern darüber ausgeführt wurden, hat man bis heute eigentlich nichts näheres über diese merkwürdige Verbindung erfahren, als was nicht schon Debus selbst in der ersten Beschreibung²⁾ seiner schönen Untersuchungen angegeben hätte.

Im Folgenden wird nun die Kenntnis der Eigenschaften des Glyoxals wesentlich erweitert werden.

Es ist jetzt gelungen nachzuweisen, daß das monomolekulare Glyoxal, CHO.CHO, existenzfähig ist und sich von dem Glyoxal-Debus sehr wesentlich unterscheidet. Weiter wurde eine feste, in wasserfreiem Zustand leicht lösliche, trimolekulare $[(CHO)_2]_3$ -Modifikation des Glyoxals aufgefunden, die im Gegensatz zum Glyoxal-Debus die Fehling'sche Lösung reduziert, und endlich eine ganz unlösliche Modifikation, welche wir zum Unterschiede von dem Glyoxal-Debus oder Polyglyoxal, $[(CHO)_2]_n$, jetzt Paraglyoxal, $[(CHO)_2]_n$, nennen. Von beiden letzteren ist die Molekulargröße unbekannt.

Um zum Glyoxal zu gelangen, haben wir folgenden Weg eingeschlagen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 100, 5 [1856].

²⁾ Ann. d. Chem. 102, 20 [1857].