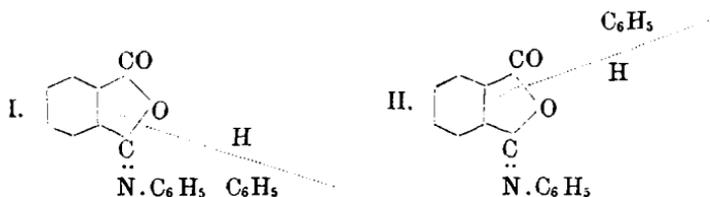


Von den beiden Möglichkeiten: I. Entstehung des *o*-Benzoyl-benzoesäureanils, II. Bildung des *o*-Benzoyl-benzoesäureanilids:



tritt nur die zweite ein. Das so erhaltene Anilid ist identisch mit dem, welches durch Einwirkung von Anilin auf das Säurechlorid entsteht.

4 g Isoanil wurden mit 8 g AlCl_3 vermischelt und hierzu 14 g trocknes Benzol gegeben. Es entstand zunächst eine rotgelbe Lösung, die sehr rasch unter Wärmentswicklung ein rotes Öl abschied. Es wurde etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf 50° und dann noch 3 Stunden auf 75° erwärmt, abgekühlt, das Benzol abgossen und das Öl mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die entstandene hellgelbe Substanz ist in warmer Soda unlöslich, aus Alkohol kristallisiert sie in sechseckigen Säulen vom Schmp. $194\text{--}195^\circ$. Sie stimmten in allen Punkten mit dem in der Literatur¹⁾ beschriebenen Präparat überein, das wir nach der Vorschrift von H. Meyer¹⁾ aus dem Säurechlorid und Anilin gewonnen haben (Schmp. 196° , Mischprobe 195°).

37. Rudolf Pummerer: Über die Nichtexistenz von Pseudo-diphenylenketon und über einen neuen roten Kohlenwasserstoff.

[Aus dem Laborat. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 19. Januar 1912.)

Geschichtliches.

Bei der Destillation von Diphensäure mit dem gleichen Gewicht Ätzkalk erhielt Fittig²⁾ neben dem gelben Fluorenon Spuren eines »roten Körpers«, den er seiner geringen Menge wegen nicht näher untersuchte. Er stellte nur fest, daß sich die Verunreinigung besonders bei starkem Erhitzen bildet, daß sich ihre Entstehung aber auch durch vorsichtiges Anwärmen nicht ganz vermeiden läßt. Die

¹⁾ M. 28, 1226 [1907].

²⁾ Fittig und Ostermayer, A. 166, 373 [1873]. Fittig und Schmitz, A. 193, 117 [1878].

Trennung vom Fluorenon bewirkte er durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (1:1), der den roten Körper fast gar nicht löst.

Lange nach diesen richtigen Feststellungen Fittigs erschien eine Arbeit von Kerp¹⁾, der angibt, durch Änderung der Versuchsbedingungen, nämlich sehr starkes Überhitzen, die rote Substanz in größerer Ausbeute gewonnen zu haben. Sie zeige gleichen Schmelzpunkt, gleiche Zusammensetzung und dasselbe Molekulargewicht wie das gelbe Fluorenon; auch die chemischen Umsetzungen sollen im gleichen Sinn verlaufen, nur mit bedeutend geringerer Geschwindigkeit. Kerp spricht infolgedessen den roten Körper als ein isomeres »Pseudo-diphenylenketon« an, für das er mit Vorbehalt zwei oxydartige Formeln aufstellt (siehe auch Beilstein, Bd. III, 242), die aber nach unseren heutigen Kenntnissen für die Farbe der Verbindung keine Erklärung geben.

Endlich hat in allerletzter Zeit noch H. Stobbe²⁾ das rote und gelbe Fluorenon einer eingehenden physikalischen Prüfung unterzogen. Da beide Isomeren den gleichen Schmp. 83—84° zeigen, ebenso ihre Mischprobe, kommt Stobbe zu dem Schluß, daß hier ein Isomorphismus der Isomeren vorliegen müsse, was durch krystallographische Untersuchung roter und gelber Präparate bestätigt wird. Optisch verhalten sich die Isomeren auffallend ähnlich, erst im sichtbaren Teil des Spektrums besteht eine Verschiedenheit. Stobbe lehnt daher die Kerpschen Formeln ab und neigt zu der Ansicht, daß beide Formen Ketone seien und somit eine feinere Isomerie vorliege, welche unsere Strukturformeln nicht wiederzugeben vermögen.

Eigene Resultate.

Schon vor dem Erscheinen der Stobbeschen Arbeit hatte ich die Überzeugung gewonnen, daß ein »rotes Fluorenon« nicht existiert, und daß Kerp durch die Spuren roter Verunreinigung, die Fittig richtig als solche erkannt hatte, getäuscht worden ist. Die rote Verunreinigung ist an sich zwar unlöslich in kaltem, verdünntem Alkohol oder niedrig siedenden Lösungsmitteln, in Lösungen von Fluorenon löst sie sich jedoch in geringem Betrage auf und scheidet sich dann mit dem krystallisierenden Keton wieder ab, die Krystalle mehr oder weniger färbend. Es gelingt jedoch leicht, das färbende rote Prinzip aus den Fluorenonlösungen in der Kälte auszuschütteln, nämlich durch ein- oder zweimalige Behandlung mit einer genügenden Menge feinsten Kahlbaumscher Tierkohle³⁾. So erhält man

¹⁾ W. Kerp, B. 29, 228 [1896]. ²⁾ B. 44, 1481 [1911].

³⁾ Bei größeren Sorten ist Erwärmen nötig.

aus dem orang-rotten Rohprodukt, das nach Kerp durch Alkohol von gelbem Fluorenon befreit sein soll, aber nichts weniger als einheitlich aussieht, unter Bedingungen, die eine Umlagerung so gut wie ausschließen, das reine, gelbe Fluorenon. Der Versuch wurde in Alkohol, Äther und Petroläther mit gleichem Erfolg ausgeführt, gerade aus letzteren Lösungsmitteln haben aber die genannten Autoren ihre »rote Form« umkrystallisiert. Außer der roten Beimengung enthält das Kerp'sche Pseudo-diphenylenketon meist noch eine weiße, die durch nur einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle nicht zu entfernen ist und beim Aufnehmen des Ketons in konzentrierter Schwefelsäure unlöslich zurückbleibt.

Kerp hat zwar trotz Fittigs Angabe in seinem Rohprodukt die rote Verunreinigung nicht aufgefunden, er ist ihr aber doch nachher begegnet beim Studium der chemischen Reaktionen seines Pseudo-fluorenketons, wo er sie als eine unter den verschiedensten Verhältnissen auftretende Neubildung betrachtet: »Bei allen diesen Umwandlungen ist das Auftreten eines zweiten, scharlachrot gefärbten Körpers zu bemerken. Die bis jetzt davon erhaltene Menge genügte jedoch nur, um festzustellen, daß die Substanz bei 250° noch nicht schmilzt und in Alkohol, Äther, Säuren und Alkalien vollständig unlöslich ist.« Stobbe erwähnt diese Verbindung nirgends. Durch die obigen Mitteilungen scheint mir Kerp's »Pseudo-diphenylenketon« als Gemisch erwiesen zu sein. Die labile Modifikation des Fluorenons, welche der niedrig schmelzenden Form des Benzophenons entspräche, ist also noch nicht aufgefunden.

Ein roter Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{11}$.

Mich interessierte die oben erwähnte rote Beimengung, da ich wegen der chemischen Indifferenz und der Unlöslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure einen Kohlenwasserstoff vermutete. Verreibt man das Kerp'sche Rohprodukt innig mit viel kaltem Sprit, dekantiert und wiederholt dies noch einige Male, so hinterbleibt beim Absaugen der orangegelben Lösungen auf dem gehärteten Filter eine geringe Menge der roten Verbindung (0.2—0.5 % von der angewandten Diphenylsäure), die durch Nachwaschen mit Alkohol frei von Fluorenon erhalten wird. Das intensiv rote, mikrokrystallinische Pulver wird beim Reiben stark elektrisch. In heißem Benzol ist es schwer löslich; beim Erkalten scheiden sich feine, lanzettförmige Kryställchen vom Schmp. 306° (unkorr.) ab, die bei der Analyse folgende Werte gaben:

0.1270 g, 0.1035 g Sbst.: 0.4426, 0.3608 g CO_2 , 0.0493, 0.0428 g H_2O .

$C_{26}H_{14}$.	Ber. C 95.68,	H 4.33.
	Gef. » 95.05, 95.53, »	4.34, 4.64.
$C_{28}H_{16}$.	Ber. » 95.46,	» 4.54.

Molekulargewichtsbestimmung in Naphthalin: $K = 68.5$.

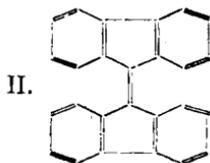
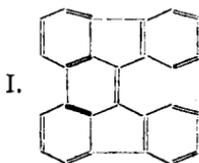
0.0812 g Subst.; 20.14 g Naphthalin; 0.090° Depression.

$C_{26}H_{14}$. Ber. Mol.-Gew. 326. Gef. 306.9.

$C_{28}H_{16}$. » » 352.

Aus diesen Resultaten geht mit ziemlicher Bestimmtheit hervor, daß es sich um einen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{14}$ handelt, also einen außerordentlich kohlenstoffreichen Körper. Um der definitiven Aufklärung seiner Konstitution in keiner Weise vorzugreifen, möchte ich dem Kohlenwasserstoff wegen seiner leuchtend roten Pulverfarbe den Namen »Rubicen« geben¹⁾. In verdünnter Lösung zeigt der Körper intensiv gelbe Fluorescenz und eine Absorptionsbande, deren Maximum schätzungsweise bei λ 498 $\mu\mu$ liegt. Dies stimmt befriedigend überein mit dem Befund Stobbes, der am »roten Fluorenon« bei der Schwingungszahl 2000 (entsprechend $\lambda = 500 \mu\mu$) eine Bande beobachtet hat. In Petroläther ist Rubicen unlöslich, ebenso in kaltem Alkohol; Äther löst kaum Spuren, Benzol kalt sehr schwer, die heiß gesättigte Lösung enthält nur Bruchteile eines Prozents und zeigt ein sattes, tingierendes Gelbrot. Auch aus Chloroform oder Nitrobenzol läßt sich der Kohlenwasserstoff umkristallisieren, letzteres Solvens löst heiß sehr leicht, bedeutend schwerer in der Kälte. Beim Kochen mit Eisessig und viel Zinkstaub verschwindet die rote Farbe, und es erscheint eine grünblaue Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst erst beim Erwärmen rötlichbraun, die Sulfosäure bemerkten schon Schmidt und Schultz²⁾ neben Fluorenon-sulfosäure. Ihr Natriumsalz zeigt einige Affinität zur Baumwollfaser.

Die Konstitution des Rubicens konnte wegen der Schwierigkeit der Materialbeschaffung noch nicht aufgeklärt werden. Die analytischen Daten, die Farbe und die Bildungsweise der Verbindung legen aber immerhin die Vermutung nahe, daß ihr Formel I zukommt.



¹⁾ Von rubicundus = leuchtend rot.

²⁾ A. 207, 345 [1881].

Hiernach wäre Rubicen ein noch weiter kondensiertes Di-biphenylen-äthen (II). Synthetische Versuche auf dieser Basis sind allerdings bisher nicht gelungen, aber die gegebene Formulierung würde die tiefere Farbe¹⁾, die viel geringere Löslichkeit, sowie die größere Beständigkeit des Rubicens bei hohen Temperaturen immerhin begreiflich erscheinen lassen. Ebenso die Bildung anscheinend desselben roten Körpers bei der Kalkdestillation der Diphenylenketon-1-carbonsäure, die von Bamberger und Hooker²⁾ beobachtet worden ist. Auch das verschiedene Verhalten der beiden Kohlenwasserstoffe gegen Brom findet eine Erklärung. Die aliphatische Doppelbindung des Dibiphenylenäthens addiert Brom unter Entfärbung, Rubicen gibt hingegen in Chloroformlösung ein braunrotes Bromsubstitutionsprodukt, da hier die Doppelbindung einem Benzolring angehört. Das Pikrat des Rubicens krystallisiert aus Benzol in charakteristischen Büscheln braunroter, haarfeiner Prismen. Zum Schluß sei noch eine Farbenreaktion erwähnt, die zum Nachweis des Rubicens dienen kann: Versetzt man seine Nitrobenzollösung mit wasserfreiem Aluminiumchlorid und erwärmt, so schlägt die Farbe durch Grün in Violett-schwarz um. Aus der Reaktionsmasse läßt sich ein violetter Körper isolieren, der im gelben Teil des Spektrums eine scharf begrenzte Bande zeigt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

38. T. Milobendzki: Tautomerie der Dialkyl-Phosphite.

(Eingegangen am 11. Januar 1912.)

Die Arbeiten von A. Michaelis und Th. Becker³⁾, F. C. Palazzo und F. Maggiacomo⁴⁾ und vor allem diejenigen von E. A. Arbusoff⁵⁾ haben für die freien, flüssigen dialkyl-phosphorigen Säuren die Aldol-Formel (I) aufgestellt.



Für diese Auffassung sprechen manche Gründe, so z. B. die von mir nachgewiesene Tatsache, daß diese Verbindungen durch stundenlange Behandlung mit trockenem Ammoniak nicht verändert werden.

¹⁾ Dibiphenylenäthen ist im Pulver orange, in Lösung rötlichgelb, Rubicen intensiv rot bezw. gelbrot.

²⁾ A. **229**, 155 [1885]. Hier entstände die neue Diphenylbindung an der Stelle der eliminierten Carboxylgruppe. Die Säure wurde beim Abbau des Retens erhalten.

³⁾ B. **30**, 1006, 1007 [1897]. ⁴⁾ C. **1908**, I, 1918. ⁵⁾ *Jk.* **38**, 318 [1906].