

β -Naphthylthio-styrol, $C_6H_5 \cdot C[S \cdot C_{10}H_7(\beta)]:CH_2$,

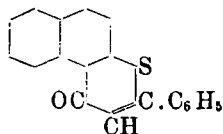
destilliert unter 12 mm Druck bei 238—239° als ein hellgelbes Öl, das beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es wird reichlich von Petroläther und Alkohol in der Siedehitze aufgenommen und krystallisiert daraus in Aggregaten von gelben, bei 84—85° schmelzenden Nadeln.

0.1875 g Subst.: 0.5665 g CO_2 , 0.0920 g H_2O .

$C_{18}H_{14}S$. Ber. C 82.44, H 5.34.

Gef. » 82.40, » 5.45.

β -Naphtho-thioflavon,



Die Umwandlung der β -Naphthylthio-zimtsäure in das β -Naphtho-thioflavon vollzieht sich nahezu quantitativ unter dem sukzessiven Einfluß von Phosphorpentachlorid und Chloraluminium. Es scheidet sich größtenteils in fester Form ab, wenn das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen wird. Zur Reinigung wird es mit Natriumcarbonat, alsdann mit Wasser gewaschen und durch kochenden Alkohol in Lösung gebracht, aus der es in fast farblosen, bei 155° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

0.1896 g Subst.: 0.5495 g CO_2 , 0.0700 g H_2O .

$C_{19}H_{12}OS$. Ber. C 79.17, H 4.17.

Gef. » 79.04, » 4.10.

β -Naphtho-thioflavon ist schwer löslich in Äther, leicht jedoch in Benzol, von Alkohol wird es selbst in der Siedehitze schwer aufgenommen; seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb gefärbt und zeigt eine schwache, grünliche Fluorescenz.

Cambridge. Chemisches Laboratorium der Universität.

20. O. Stark und L. Klebahn: Zur Frage der Meta-chinoide. IV.

(Eingegangen am 29. Dezember 1913.)

Während die ersten Darstellungen¹⁾ des von uns als Meta-chinoid angesehenen Körpers nach dem veröffentlichten Verfahren stets ein tiefgelbes Produkt lieferten, haben wir bei Wiederholung der Versuche häufig ein Produkt erhalten, das nicht dem früheren ent-

¹⁾ B. 46, 659, 2252, 2542 [1913].

sprach. Schon in der letzten Publikation wurde hervorgehoben, daß die Reaktions-Benzollösung wesentlich andre Eigenschaften zeigt, als spätere Auflösungen des Körpers. Wir haben nun verschiedentlich Reaktionslösungen erhalten, die beim Filtrieren Papier gar nicht oder nur wenig anfärbten. Wie schon erwähnt, behalten die einmal angefärbten Papierfilter ihre Farbe monatelang. Aus den mißglückten Reaktionslösungen schied sich stets ein farbloser resp. nur wenig gefärbter Kohlenwasserstoff ab. Der eine von uns hat inzwischen in der liebenswürdigerweise übermittelten Dissertation des Hrn. Madelung¹⁾ bestätigt gefunden, daß auch das Parachinoid Thieles polymerisationsfähig ist. Ebenso geht aus der Dissertation des Hrn. H. Goldschmidt hervor, daß Xylylene im allgemeinen leicht polymerisierbar sind. Ob das nicht färbende und nur wenig gefärbte Produkt, das bei den mißglückten Darstellungen unseres Kohlenwasserstoffs resultiert, ein einfaches Polymeres ist, erscheint uns nach einigen Reaktionen jetzt doch zweifelhaft. Der Thielesche Kohlenwasserstoff, das Paraxylylen, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe, wie das Glykol, von dem ausgegangen wurde. Unser Kohlenwasserstoff löst sich in konzentrierter Schwefelsäure nur schwierig, beim Erwärmen tritt Verkohlung ein. Das aus mißglückten Darstellungen des Kohlenwasserstoffs resultierende farblose Produkt liefert beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure eine grüne Lösung, die beim Eingießen in Wasser einen schwach grünen Körper abscheidet. Wir hielten den Körper in den mißglückten Lösungen für ein einfaches Polymeres. Die Molekulargewichtsbestimmung des Produkts in Bromoform durch Gefrierpunktserniedrigung hat ergeben, daß der Körper scheinbar monomolekular ist, doch ist dieses Resultat darauf zurückzuführen, daß das Bromoform an den Körper wohl unter Depolymerisierung addiert wird.

Die Polymerisierbarkeit resp. Umlagerung des von uns erhaltenen Kohlenwasserstoffs hängt von Faktoren ab, die sich vorläufig nicht übersehen lassen. Obwohl wir unsere Versuche fortsetzen, bitten wir doch die interessierten Kollegen, sich mit demselben Thema befassen zu wollen, da es uns trotz mannigfaltiger Variationen der Versuchsbedingungen nicht gelungen ist, ein einwandfreies Darstellungsverfahren für unseren gelben Kohlenwasserstoff zu ermitteln.

Halogenwasserstoffe wirken in der Kälte auf die Kohlenwasserstoff-Lösungen rein polymerisierend, wie schon Madelung in seiner Dissertation hervorgehoben hat. Der von uns als Salzsäure-Additionsprodukt angesprochene Körper, unter Zusammentritt von vier Molekela

¹⁾ Madelung, Dissertation, Straßburg 1907.

gebildet, ist als Polymerisationsprodukt anzusehen. Mit Bromwasserstoff erhielten wir nämlich einen Körper, der bei der Analyse auch nur einen so geringen Halogengehalt aufwies. Wir haben jetzt gemäß den Thieleschen Versuchen Halogenwasserstoff bei Siedehitze auf unseren Körper einwirken lassen und erhalten dabei wesentlich andre, vermutlich wieder monomere Produkte. Darüber werden weitere Untersuchungen Klarheit liefern.

Experimentelles.

1. Abänderung der Versuche.

Nachdem die Darstellung des metachinoiden Kohlenwasserstoffes mehrere Male mißlungen war, wurden die Versuchsbedingungen in der verschiedensten Weise geändert. Es wurde zunächst für peinlichste Reinheit und Trockenheit alles verwandten Materials, der ganzen Apparatur, sowie des Wasserstoffs Sorge getragen. Später wurde letzterer durch ebenfalls sorgfältigst gereinigte und getrocknete Kohlensäure ersetzt. Statt des Gemisches von Zinkstaub und Dewardascher Legierung kamen als Enthalogenisierungsmittel Zinkstaub allein oder Dewardasche Legierung allein oder auch Zinkspäne oder reduziertes Kupferpulver zur Anwendung. Die Dauer der Einwirkung des Metalles auf die Benzollösung des Chlorids wurde zwischen 1 Minute und $1\frac{1}{2}$ Stunden variiert. Da das noch unveränderte Chlorid mit dem bereits entstandenen Metallchlorid Doppelverbindungen eingeht, die das Metall mit einer Schicht überziehen¹⁾ und dadurch unwirksam machen, trugen wir das Metall in großen Überschüssen und in mehreren Portionen nach einander ein. Um möglichst viel immer frisches Metall, jedoch stets ganz kurze Zeit, auf die Benzollösung einwirken zu lassen, verwandten wir eine ganz andre Apparatur, ein langes, aufrechtes Kühlerrohr, in dem sich eine hohe Schicht Zinkspäne befand und an das unten eine Filtriereinrichtung entsprechend der des Gombertschen Apparats angeschlossen war. Während von oben Kohlendioxyd durch den Apparat geschickt wurde, erhitzen wir das Zink durch Alkoholdampf, der durch den Kühlermantel geleitet wurde. Dann ließen wir die Chloridlösung schneller oder langsamer von oben hindurchfließen. Auch die Konzentration der Chloridlösung wurde verschiedentlich variiert.

Alle diese Versuche führten zu demselben polymeren Produkt, das nur in einigen Fällen noch etwas Halogen enthält.

¹⁾ Vergl. Dissertation von Madelung.

2. Das Polymerisationsprodukt.

Wir stellten dies Produkt für die weitere Untersuchung in der früher¹⁾ für die Darstellung des Metachinoids angegebenen Weise her, indem wir die Chloridlösung 1 Stunde lang mit viel überschüssigem Zinkstaub erhitzen, den wir in drei Portionen zu Anfang, nach einer halben und dann nach einer Viertelstunde zusetzten.

Die gelbe Reaktions-Benzollösung wurde direkt nach dem Filtrieren in der früher²⁾ angegebenen Weise optisch untersucht. Das Ergebnis wich nur dadurch von dem bei gelungenen Versuchen erhaltenen ab, daß das Absorptionsband weiter nach dem violetten Ende des Spektrums verschoben war:

| Absorption: | beginnt bei | vollständig bei |
|---|---|------------------------------------|
| Reaktions-Benzollösung des Metachinoids | $\lambda = 510$ | $\lambda = 471$ |
| » bei mißlungenen Versuchen | I. $\lambda = 494$ II. $\lambda = 505$ | $\lambda = 449$ $\lambda = 442$ |

Beim Stehen scheidet sich aus der gelben Lösung das Polymerisationsprodukt langsam als feines, weißes Pulver aus, während die Farbe der Lösung immer heller wird. Es ist leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol, Aceton und Essigester und fast unlöslich in Äther und Ligroin. Es zersetzt sich zwischen 297° und 303°, während schon von 250° an Verfärbung eintritt. Die Analysen stimmen einigermaßen auf ein Polymeres des Metachinoids.

0.1686 g Sbst.: 0.5696 g CO₂, 0.0951 g H₂O. — 0.1690 g Sbst.: 0.5761 g CO₂, 0.0958 g H₂O.

(C₃₂H₂₄)_x. Ber. C 94.07, H 5.93.
Gef. » 92.14, 92.97, » 6.31, 6.34.

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab bei Benutzung des Wertes 143 als molekulare Erniedrigung³⁾ für das als Lösungsmittel verwandte Bromoform Folgendes:

65.75 g Bromoform: 0.2145 g Sbst., 0.125° Depression.
0.3786 » » , 0.220° » » .

(C₃₂H₂₄)_x. Mol.-Gew. Ber. (408)_x. Gef. 373, 374.

Aus diesem Ergebnis schlossen wir, daß eine Additionsverbindung zwischen Kohlenwasserstoff und Bromoform sich gebildet habe. Daher wurde das Bromoform im Vakuum abgedampft und das zurückbleibende Öl durch Behandlung mit Ligroin in der Kälte in den festen Zustand übergeführt. So erhielten wir ein bräunliches Pulver, das sich bei 272—275° zersetzt, während schon von 200° an langsame Dunkelfärbung beginnt. Beim Erhitzen des Körpers im Röhrchen glaubten wir Bromoform-Geruch wahrnehmen zu können. Die Analyse ergab:

¹⁾ B. 46, 664—665 [1913].

²⁾ B. 46, 2543 [1913].

³⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, B. 46, 1136 [1913].

0.1513 g Sbst.: 0.0836 g AgBr.

$C_{32}H_{24}$, $CHBr_3$. Ber. Br 36.27. Gef. Br 23.52.

3. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Polymerisationsprodukt bei Siedehitze.

In die siedende Reaktions-Benzollösung einer mißglückten Kohlenwasserstoff-Darstellung wurde während $1\frac{1}{2}$ Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet. Dabei ging das anfangs sich schon ausscheidende Polymerisationsprodukt wieder in Lösung und letztere färbte sich allmählich dunkler. Das Benzol wurde darauf im Vakuum abgedampft und der ölige Rückstand mit Eisessig aufgenommen. Aus der Eisessiglösung schieden sich sofort feine, farblose Krystalle aus, die wir für das Tetraphenyl-*m*-xylylen-Hydrochlorid hielten. Da sie sich jedoch selbst in Chlorwasserstoff-Atmosphäre nach wenigen Minuten zu zersetzen begannen, konnten sie bisher nicht näher untersucht werden. Wir hydrolysierten daher das Chlorid durch Eintragen der Eisessiglösung in Eiswasser. So entstanden weiße Flocken eines Körpers, der außer in Ligroin in allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich war und aus einem Gemisch von 1 Tl. Benzol und 3 Tln. Ligroin in derben, farblosen Krystallen erhalten wurde, die bei $80-82^\circ$ schmolzen. Wir hielten den Körper für das Tetraphenyl-*m*-xylylenearbinol, jedoch lieferten die Analysen Werte, die darauf schließen ließen, daß wir kein einheitliches Produkt vor uns gehabt haben.

4. Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Reaktions-Benzollösung.

Die Reaktions-Benzollösung wurde in der Kälte mit Bromwasserstoff-Eisessig durchgeschüttelt, oder es wurde trockner Bromwasserstoff in die Lösung eingeleitet. In beiden Fällen trat nach kurzer Zeit eine grüschwarze Färbung auf. Die Lösungen wurden im Vakuum zur Trockne gebracht, die Rückstände mit Benzol aufgenommen und mit Ligroin gefällt. Zum Umkrystallisieren wurde eine heiß gesättigte Benzollösung hergestellt und nach dem Filtrieren mit dem gleichen Volumen Ligroin versetzt. So erhielten wir ein Produkt, das den Zersetzungspunkt $297-298^\circ$ zeigte. Daher konnte das erwartete Tetraphenyl-*m*-xylylen-Hydrobromid nicht vorliegen. Vermutlich war das Polymerisationsprodukt durch den Bromwasserstoff nur zum geringen Teil verändert worden, da auch eine dem B. 46, 2254 [1913] beschriebenen Chlorkörper analoge Verbindung nach der folgenden Brombestimmung nicht vorliegen konnte.

0.1194 g Sbst.: 0.0029 g AgBr.

$(C_{32}H_{24})_4$, HBr. Ber. Br 4.66. Gef. Br 1.03.

5. Tetraphenyl-*m*-xylylen-dirhodanid.

Zur Darstellung des Dirhodanids wurde eine Lösung von 2 g Tetraphenyl-*m*-xylylenglykol in etwa 10 ccm Eisessig mit einer kalt

gesättigten Eisessiglösung von 0.8 g Rhodankalium versetzt und das Reaktionsgemisch erwärmt, bis starke Trübung eintrat. Das Dirhodanid fiel beim Erkalten in anfangs noch durch Schwefelabscheidung gelb gefärbten krystallinischen Flocken aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Der Rest des Rhodanids ließ sich aus der Mutterlauge durch Eintragen in Eiswasser ausscheiden. Das Rhodanid bildet weiße Krystalle, die in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester leicht, in Petroläther schwer löslich sind, und nach 6-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig konstant bei 120—121° schmelzen.

0.1402 g Sbst.: 0.4000 g CO₂, 0.0631 g H₂O. — 0.1455 g Sbst.: 7.2 ccm N (23°, 7.33 mm).

C₂₄H₂₄N₂S₂. Ber. C 77.81, H 4.61, N 5.35.
Gef. » 77.81, » 5.03, » 5.50.

6. Tetraphenyl-*m*-xylol.

In eine siedende Lösung von 3 g Tetraphenyl-*m*-xylylen-dichlorid in 150 ccm Eisessig werden nach und nach 15 g Zinkstaub eingetragen. Es tritt anfangs die gelbe Farbe des Tetraphenyl-*m*-xylylens auf, die jedoch bald verschwindet. Ist die Lösung farblos geworden, wird vom überschüssigen Zinkstaub abfiltriert und dieser noch mehrmals mit Eisessig ausgekocht. Die Eisessiglösung wird nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen, wobei sich das Tetraphenyl-*m*-xylol mit theoretischer Ausbeute in weißen Flocken ausscheidet.

Der Kohlenwasserstoff bildet nach dreimaligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch gleicher Teile Äther und Ligroin derbe, farblose Krystalle, die bei 110—111° schmelzen. Er ist sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton und Essigester, in Eisessig nur beim Erwärmen und nur wenig löslich in Alkohol und Ligroin.

0.1291 g Sbst.: 0.4418 g CO₂, 0.0715 g H₂O.

C₃₂H₂₆. Ber. C 93.61, H 6.39.
Gef. » 93.33, » 6.20.