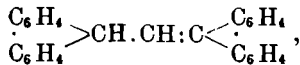


## 72. Wilhelm Wislicenus: Über 1.4-Di-biphenylen-butadien.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 26. März 1915.)

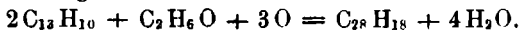
In Gemeinschaft mit Densch<sup>1)</sup> habe ich vor einiger Zeit einen gelbroten Kohlenwasserstoff beschrieben, der aus einer alkoholischen Fluorenlösung durch abwechselnde Zugabe von Natriumäthylat-Lösung und Ameisensäureester nach längerem Stehen entstanden war. Es wurde damals für wahrscheinlich gehalten, daß hier ein Methenyl-bis-fluoren:



vorlag, dessen Bildung aus Fluoren und Ameisensäureester leicht erklärlich schien. Die Elementaranalyse ergab Werte, die mit der Formel  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}$  übereinstimmten; doch ist natürlich eine größere Anzahl von andern Kohlenwasserstoffen denkbar, deren Prozentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff dem für die obige Formel berechneten sehr nahe kommt.

Bei der Fortführung der Ester-Kondensationen, bei denen Fluoren als Methenkomponente<sup>2)</sup> diente, wurde wiederholt die Beobachtung gemacht, daß das unverändert gebliebene Fluoren mit einem gelbroten bis intensiv roten Kohlenwasserstoff gemengt war, und es stellte sich heraus, daß dieser mit dem vermeintlichen »Methenyl-bis-fluoren« identisch war. So wurde er z. B. auch bei der Synthese des 9-Nitrofluorens<sup>3)</sup> aus Äthylnitrat und Fluoren mittels Kaliumäthylatlösung beobachtet. Daraus ergibt sich, daß die Ester (Ameisensäureester oder Salpetersäureester usw.) bei der Bildung dieses farbigen Kohlenwasserstoffs unbeteiligt sind, und daß er lediglich einer Reaktion zwischen Fluoren und einer alkoholischen Lösung von Alkaliäthylat entstammt. In der Tat bildete er sich beim längeren Zusammenstehen dieser Substanzen stets; in guter Ausbeute aber nur dann, wenn reichlich Luft-Sauerstoff<sup>4)</sup> einwirken konnte.

Er ist somit das Produkt gleichzeitiger Oxydation und Kondensation von Fluoren und Äthylalkohol, die im Sinne folgender Gleichung auf einander einwirken:



<sup>1)</sup> B. 35, 765 [1902].

<sup>2)</sup> B. 35, 1755 [1902]; 41, 3334 [1908]; 42, 785 [1909]; 43, 2719 [1910].

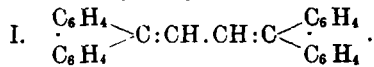
<sup>3)</sup> W. Wislicenus und Waldmüller, B. 41, 3340 [1908].

<sup>4)</sup> Hierdurch findet auch die Angabe von F. Mayer (B. 46, 2582 [1913]) ihre Erklärung, der den farbigen Kohlenwasserstoff nicht erhalten konnte.

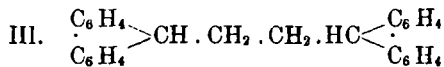
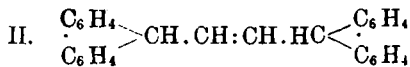
Natrium- oder Kaliumäthylat wirken dabei als Kondensationsmittel. Die Prozentzahlen für die neue Formel  $C_{28}H_{18}$  sind von denen für  $C_{27}H_{18}$  nur innerhalb der Fehlergrenzen einer gewöhnlichen Elementaranalyse verschieden.

Die weitere Untersuchung hat dann auch zur Aufklärung der Konstitution geführt. Der gelbrote Kohlenwasserstoff ist:

1.4-Di-biphenylen-butadien,



Durch Reduktion konnte er in Di-bidiphenylen-buten (II.) und schließlich in Di-biphenylen-butan (III.) umgewandelt werden:



Dieser letzte Kohlenwasserstoff ist bereits bekannt und auf dem Wege einer völlig durchsichtigen Synthese aus Diphenylen-essigester und Äthylbromid aufgebaut worden<sup>1)</sup>.

Die auf die beiden Arten dargestellten Substanzen waren identisch.

Bei diesen Untersuchungen wurde ich nach einander von den Assistenten Dr. Funke, Dr. Liebold und Dr. Fehrle unterstützt, die ihre gering bemessene freie Zeit hierauf verwendeten. Ihr Anteil ist im Nachfolgenden jedesmal besonders erwähnt.

Das Di-biphenylen-butadien ist in letzter Zeit anscheinend auch von anderer Seite mehrfach erhalten worden, wenn auch immer nur in geringer Menge und ohne daß es gelungen wäre, seine Natur aufzuklären.

Pummerer und Dorf Müller<sup>2)</sup> haben unter dem Namen »Dehydro-äthyliden-bis-fluoren« einen »gelben« Kohlenwasserstoff beschrieben, den sie aus Fluoren, Natriumäthylat und Bleioxyd in Pyridinlösung dargestellt haben. Die Ausbeute war nur sehr gering. Die Farbe wird auf S. 2387 wohl zutreffender als »orange« angegeben. Ein Vergleich der Eigenschaften läßt es als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß das »Dehydro-äthyliden-bis-fluoren« nichts anderes als Di-biphenylen-butadien ist.

Auch die »rote« Substanz, welche Fr. Mayer<sup>3)</sup> als Nebenprodukt »A« erhielt, als er unreines (d. b. mit Fluoren gemengtes) Äthylfluoren mit Bleioxyd erhitze, ist vermutlich Di-biphenylen-butadien.

<sup>1)</sup> W. Wislicenus und Mocker, B. 46, 2787 [1913].

<sup>2)</sup> B. 46, 2386 [1913].    <sup>3)</sup> B. 46, 2579, 2582 [1913].

Fr. Mayer hat selbst schon auf die äußere Ähnlichkeit mit dem von Denach und mir (a. a. O.) beschriebenen Produkt aufmerksam gemacht.

Daß die Farbe als »rot« bezeichnet wird, braucht keine Zweifel an der Identität zu erregen. Der Kohlenwasserstoff ist, wie ich ausführen werde, oft ganz dunkelrot und wird erst bei sorgfältiger Reinigung gelbrot.

Endlich glaube ich auch, daß das »Dehydro-benzyliden-bis-fluoren«, das Stollé<sup>1)</sup> als Nebenprodukt bei der Synthese des 9-Benzoyl-fluorens beobachtet hat, nichts anderes als Di-biphenyl-en-butadien ist. Es konnte bei seinen Versuchen leicht entstehen, wenn der Luftsauerstoff Zutritt hatte. In der prozentischen Zusammensetzung ist zwischen beiden Formeln  $C_{33}H_{22}$  von Stolle und  $C_{38}H_{18}$  nur ein sehr geringer Unterschied, und Stollés Analyse läßt sich auch mit der letzteren vereinen.

#### Einwirkung von Kaliumäthylat-Lösung und Luft-Sauerstoff auf Fluoren.

20 g Fluoren wurden in ungefähr 200 g trocknen absoluten Äthers gelöst und mit einer Lösung von etwa 7 g Kalium in 50 g ganz absoluten Alkohols vermischt. Die Menge Kalium entspricht etwa  $1\frac{1}{2}$  Atomen auf 1 Molekül Fluoren. Man kann auch mit weniger Kalium auskommen, doch wird die Ausbeute besser bei obigen Gewichtsverhältnissen. Die Flüssigkeit wird rasch gelb und im Verlaufe einiger Stunden immer dunkler braunrot. Beim Durchleiten von trockner, Kohlensäure-freier Luft oder von Sauerstoff tritt eine Aufhellung der Farbe bis auf rotgelb ein und gleichzeitig beginnt ein rotgelber Niederschlag sich abzusetzen. Unterbricht man die Luftbehandlung, so dunkelt die Lösung wieder nach, um sich bei abermaligem Durchleiten wieder aufzuhellen. Zumeist wurde so verfahren, daß die Lösung etwa alle Tage zweimal  $\frac{1}{2}$  Stunde mit Luft behandelt wurde und in der Zwischenzeit, gegen Feuchtigkeit und Kohlendioxyd geschützt, ruhig stehen blieb. Die Menge des Niederschlags vermehrt sich langsam durch Wochen hindurch, und man kann aus dem Filtrat der ersten Abscheidungen lange Zeit immer wieder kleine Mengen des Rohprodukts gewinnen. In den ersten Tagen sind die Niederschläge rotgelb, je länger die Behandlung aber dauert, desto lebhafter und dunkler rot wird die Farbe. Der rotgelben Substanz scheinen sich kleine, mit der Zeit aber steigende Mengen eines roten bis dunkelroten Stoffes beizumengen, der sich in unreinem Zustand etwas

<sup>1)</sup> B. 46, 2979 [1913].

leichter löst und niedriger schmilzt als das reine rotgelbe Di-biphenylen-butadien. Durch Umkrystallisieren läßt er sich nicht ohne weiteres von diesem trennen und färbt die ersten Krystallisationen mehr oder weniger rot. Er ist aber nur in kleiner Menge vorhanden. Es ist uns bisher nicht gelungen, ihn frei von dem rotgelben Kohlenwasserstoff zu erhalten, während man den letzteren durch wiederholte Krystallisation von der roten Beimengung befreien kann. Die Analysenzahlen werden durch die rote Beimengung nicht wesentlich einflußt.

#### Di-biphenylen-butadien.

Die abfiltrierten Niederschläge wurden mit Äther und dann mit Wasser gewaschen, welches stark alkalische Reaktion annimmt. Nach dem Trocknen wurde die Masse zur Entfernung von kleinen Mengen unveränderten Fluorens nochmals mit Äther ausgekocht. Die Ausbeute erreichte nach einer Woche etwa 20—25 % des angewandten Fluorens. Diese ersten Niederschläge waren rotgelb. Nach weiteren 3—4 Wochen waren noch einmal etwa gleiche Mengen von einer leuchtend roten bis dunkelroten Substanz gebildet worden, so daß die Gesamtausbeute bis etwa 50 % stieg.

Das rote bis rotgelbe Rohprodukt wurde gewöhnlich portionenweise mit Benzol oder besser Xylol ausgekocht. Die ersten Auszüge enthielten die rote Substanz und gaben beim Abkühlen und Abdunsten rotgelbe Krystalle gemischt mit roten undeutlich krystallinischen Ausscheidungen. Die späteren Auszüge schieden allein die rotgelben Krystalle ab.

In Äther, Alkohol, Eisessig ist der Kohlenwasserstoff sehr schwer löslich, etwas leichter in Chloroform, Benzol, Xylol, Äthylenbromid, geschmolzenem Naphthalin. Diese Lösungen sind rein gelb, geben aber rotgelbe Krystalle (kleine Prismen), etwa von der Farbe des Kaliumbichromats. Besonders leicht löst heißes Nitrobenzol, die Lösung ist in der Hitze rotgelb. Beim Abkühlen krystallisieren große, rotgelbe, flache, oft büschelig vereinigte Nadeln. Der Schmelzpunkt wurde im zugeschmolzenen Röhrchen im Paraffinbad bestimmt. Oberhalb 200° nimmt die Substanz eine tief-scharlachrote Farbe an, die bei niedriger Temperatur wieder in das ursprüngliche Rotgelb übergeht. Nach vorherigem Sintern tritt bei etwa 360° Schmelzen ein. Wird der Quecksilberfaden ganz im Bade gehalten, so liegt der Schmelzpunkt bei 372—374°. Die dunkelrote Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen sofort wieder zu großen, flachen, spießigen Nadeln. In der Nähe des Schmelzpunkts sublimiert die Substanz etwas. In rauchender Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte im ersten Moment

mit schön blauer Farbe, die rasch in ein prachtvolles Grün umschlägt und nach längerem Stehen mißfarbig wird.

0.1973 g Sbst.: 0.6826 g CO<sub>2</sub>, 0.0943 g H<sub>2</sub>O (Funke). — 0.1438 g Sbst.: 0.4990 g CO<sub>2</sub>, 0.0781 g H<sub>2</sub>O (Funke). — 0.1839 g Sbst.: 0.6411 g CO<sub>2</sub>, 0.0817 g H<sub>2</sub>O (Liebold).

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 94.9, H 5.1.  
Gef. » 94.4, 94.6, 95.0, » 5.3, 5.6, 5.0.

Wenn man die Nitrobenzol-Lösung mit etwas wasserfreiem Aluminiumchlorid erwärmt, so wird sie zuerst tiefgrün wie bei dem »Rubicen« Pummerers<sup>1)</sup>. Die Farbe geht aber nicht wie bei diesem in Violett-schwarz über, sondern wandelt sich in ein trübes Rot um.

Durch Oxydation des in Eisessig suspendierten, feingepulverten Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure erhält man Fluorenon. Bei langsamer Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom bildet sich Fluoren. Wenn man die Chloroform-Suspension mit Chlor behandelt, so tritt Lösung ein und beim Abdunsten der gelben Flüssigkeit hinterbleibt eine Masse, die sich in Benzol und Alkohol sehr leicht, in Petroläther und Wasser sehr schwer löst. Durch Umfällen aus Benzol mit Ligroin erhielten wir das Chlorprodukt in fast farblosen, undeutlichen Kryställchen vom Schmp. 215—219° (unkorr. unter Gasentwicklung).

Die gleiche Substanz entsteht, wenn man den in Chloroform suspendierten Kohlenwasserstoff mit einem starken Überschuß von Sulfurylchlorid (10—12 Moleküle) versetzt und anhaltend umrührt. Nach einiger Zeit tritt Lösung ein und beim Abdunsten hinterbleibt das Chlorid als annähernd farblose Masse.

0.1607 g Sbst.: 0.4026 g CO<sub>2</sub>, 0.0512 g H<sub>2</sub>O. — 0.1296 g Sbst.: 0.3230 g CO<sub>2</sub>, 0.0491 g H<sub>2</sub>O. — 0.1974 g Sbst.: 0.2135 g AgCl. — 0.1227 g Sbst.: 0.1430 g AgCl. — 0.1273 g Sbst.: 0.1507 g AgCl.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. C 67.8, H 3.7, Cl 28.6.  
Gef. » 68.3, 68.0, » 3.6, 4.2, » 27.1, 28.8, 29.3.

Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali entsteht wieder ein roter Körper (Funke).

#### Pikrinsäure-Verbindung des Di-biphenylen-butadiens. (Fehrlé.)

Zur Reinigung des Kohlenwasserstoffs, namentlich der durch eine geringe Verunreinigung rot gefärbten Krystallisationen, eignet sich auch die Pikrinsäure-Verbindung.

<sup>1)</sup> B. 45, 298 [1912].

Zu ihrer Darstellung wurden heiße Xylollösungen des Di-biphenylen-butadiens und von Pikrinsäure in einer Menge von etwas mehr als 2 Molekülen der letzteren zusammengegeben. Die Flüssigkeit färbte sich sofort dunkelbraun und setzte beim Abkühlen feine sternförmig gruppierte, rotbraune Nadelchen ab. In Alkohol, Äther, Ligroin ist die Substanz sehr schwer, in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff etwas leichter, aber immer noch schwer löslich. Zum Umkrystallisieren braucht man viel Lösungsmittel, und es ist nötig, etwas freie Pikrinsäure zuzusetzen, weil sonst bei längerem Kochen eine teilweise Zerlegung in die Bestandteile eintritt und das Pikrat durch den Kohlenwasserstoff verunreinigt wird.

Es verbinden sich 2 Moleküle Pikrinsäure mit 1 Mol. Di-biphenylen-butadien.

0.2060 g Sbst.: 20.0 ccm N (21°, 720 mm).

$C_{28}H_{18}$ ,  $2(C_6H_5O_7N_3)$ . Ber. N 10.2. Gef. N 10.6.

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung ungefähr bei 260°. Durch Erwärmen mit wäßrigem Ammoniak erhält man den Kohlenwasserstoff in rotgelben Krystallen. Auch die roten Krystallisationen des Kohlenwasserstoffs können in die rotgelbe reine Substanz über das Pikrat übergeführt werden, wenn man das letztere vor der Zersetzung mit Ammoniak umkrystallisiert.

#### Di-biphenylen-buten. (Fehrle.)

1 g des gelbrotten Di-biphenylen-butadiens wurde in 150 ccm Eisessig suspendiert und mit Zinkstaub im Überschuß am Rückflußkühler gekocht, bis die Lösung fast farblos geworden war. Die Flüssigkeit wurde heiß filtriert und gab beim Abkühlen Krystallblättchen, die mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert wurden. Man erhält so glänzende gelbliche Nadelchen vom Schmp. 267—268° (unkorr.).

0.2059 g Sbst.: 0.7106 g  $CO_2$ , 0.1069 g  $H_2O$ .

$C_{28}H_{20}$ . Ber. C 94.3, H 5.7.

Gef. » 94.1, » 5.8.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt färbt sich die Substanz schön gelbrot. Gegen rauchende Schwefelsäure und gegen wasserfreies Aluminiumchlorid in Nitrobenzollösung verhält sie sich wie das Di-biphenylen-butadien. Bei der Behandlung mit einer titrierten Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff werden von 1 Mol. Di-biphenylen-buten 6 Atome Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoff gebunden. (0.38 g verbrauchten 0.5 g Brom, bis zum Auftreten der Bromfärbung.) Man wird annehmen dürfen, daß 2 Atome addiert werden und 2 Atome den Wasserstoff in 9-Stellung vertreten. Das Produkt ist bisher nicht isoliert worden.

## Di-biphenylen-butan. (Funke und Fehrlé.)

## 1. Darstellung aus dem Di-biphenylen-butadien.

Der gelbrote Kohlenwasserstoff wurde mit etwa 6 Molekülen einer 57-prozentigen Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor im Bombenrohr 3 Stunden auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten war die Substanz fast farblos ausgeschieden. Nach dem Waschen mit Wasser wird sie getrocknet und mehrfach aus Benzol umkrystallisiert. Dabei verschwindet eine anfänglich in der Lösung vorhandene blaue Fluorescenz, die dem Kohlenwasserstoff nicht eigen ist. In Äther und Alkohol ist er schwer löslich. Farblose mikroskopische Prismen vom Schmp. 224—225° (unkorr.)

0.1296 g Subst.: 0.4461 g CO<sub>2</sub>, 0.0704 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 93.8, H 6.2.

Gef. » 93.9, » 6.1.

Molekulargewicht: 0.1303 g Subst. in 6.58 g Benzol ergeben eine Siedepunktserhöhung von 0.175°.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>. Ber. M 358. Gef. M 334.

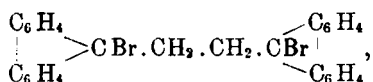
## 2. Darstellung aus Di-biphenylen-buten.

Kocht man eine alkoholische Suspension des Di-biphenylen-butens mit 2½-prozentigem Natriumamalgam, so tritt Lösung und vollständige Entfärbung ein. Beim Erkalten scheidet sich das Di-biphenylen-butan in genau denselben Krystallen ab, wie sie bei der Reduktion des gelbroten Kohlenwasserstoffs mit Jodwasserstoff und Phosphor erhalten wurden. Die Krystalle haben sich auch als durchaus identisch erwiesen mit dem »Bis-diphenylen-butan«, das W. Wislicenus und W. Mocker<sup>1)</sup> beschrieben haben. Krystallform und Verhalten sind dieselben, und eine Mischprobe gab denselben Schmelzpunkt.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt keine Färbung auf. In rauchender Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff farblos auf. Beim Erhitzen entsteht nur eine schwache und vergängliche grünliche Farbe. In Nitrobenzollösung mit wasserfreiem Aluminiumchlorid sind die Erscheinungen dieselben wie bei den andern beiden Kohlenwasserstoffen, doch treten sie etwas langsamer und anscheinend erst bei stärkerem Erhitzen ein. Beim Titrieren mit einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff erweist sich, daß ein Molekül des Di-biphenylen-butans 4 Atome Brom unter Bromwasserstoffentwicklung

<sup>1)</sup> B. 46, 2787 [1913]. Es ist dort versehentlich der Schmelzpunkt weggelassen worden. Er war von Mocker zu 225° gefunden worden. Mocker, Diss., Tübingen 1913, S. 56.

verbraucht (0.18 g Subst. verbr. 0.17 g Brom). Es wird dabei vermutlich das Bromid  $C_{28}H_{20}Br_2$ :



entstehen.

Die hier beschriebene Reaktion soll auf analoge Fälle ausgedehnt werden. Zunächst hat Hr. Dr. Funke das Verhalten homologer Alkohole untersucht. Bei der Anwendung von Methylalkohol wurden höchstens Spuren eines gelbroten Produktes gebildet. Mit Propylalkohol konnte dagegen nach mehrmonatlicher Behandlung eine sehr kleine Menge (etwa 1% des angewendeten Propylalkohols) an gelbrotem Kondensationsprodukt gewonnen werden. Es schien indes identisch mit dem Di-biphenylen-butadien (Schmp.  $360^\circ$  unkor.) zu sein und dürfte einer Verunreinigung des verwendeten Propylalkohols mit Äthylalkohol entstammen:

0.1014 g Subst.: 0.3543 g  $CO_2$ , 0.0450 g  $H_2O$ .

$C_{28}H_{18}$ . Ber. C 94.9, H 5.1.

Gef. » 95.2, » 5.0

### 73. Fritz Ephraim: Über die Natur der Nebenvalenzen. IX. <sup>1)</sup> Über den Einfluß der Stellung des Neutralteils im Molekül auf seine Haftfestigkeit.

(Eingegangen am 18. März 1915.)

Für die Haftfestigkeit des Ammoniaks in Hexaminen zweiwertiger Metalle hatte ich gewisse Gesetzmäßigkeiten aufgefunden. Diese hatten sich nicht ausnahmslos bestätigt; einige Ausnahmen wurden auf den Einfluß zurückgeführt, den das Anion auf die überwiegend dem Kation zugeordneten Ammoniak-Moleküle ausübt<sup>2)</sup>. Bei dieser Gelegenheit wurde schon erwähnt, daß die gefundenen Gesetzmäßigkeiten »sich ins gerade Gegenteil verkehren, wenn es sich um komplexe Anionen anstatt um komplexe Kationen handelt«. Auf diese Beobachtung möchte ich heute zurückkommen, da Hr. W. Biltz<sup>3)</sup> kürzlich ähnliche Gedanken geäußert hat, ohne meine Ausführungen heranzuziehen.

<sup>1)</sup> VIII. Mitteilung: B. 48, 41 [1915].    <sup>2)</sup> B. 46, 3762 [1913].

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. 89, 97 ff. [1914]. Infolge einer durch den Krieg verursachten Störung gelangte ich erst mit einiger Verspätung in den Besitz der Abhandlung.