

endliche Verdünnung das Molekulargewicht zu 370, also nahezu der Wert für ein dimeres Phenanthren.

Konz. Salpetersäure vom spez. Gew. 1.41 verwandelt das Produkt schon bei kurzem Schütteln bei -8° in eine in der Säure unlösliche Nitroverbindung, die nicht in kristallinische Form gebracht werden konnte. Die Empfindlichkeit des Phenanthrens gegen Salpetersäure¹⁾ ist also in dem Kondensationsprodukt mit Aluminiumchlorid noch erhalten.

Aus den Versuchen geht jedenfalls hervor, daß das aus Phenanthren mit Aluminiumchlorid gewonnene Produkt mit dem aus Stilben erhaltenen nicht identisch ist.

41. Roland Scholl und Christian Seer: Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffes unter Verknüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumchlorid, 6. Mitteilung : Versuche mit Phenol-äthern und mit Diphenyl-methan

(Eingegangen am 17. November 1921.)

I. Phenol- bzw. Naphthol-äther und Aluminiumchlorid.

Die Tatsache, daß Phenol-äther infolge des höheren Betrages an verfügbarer Partialvalenz im allgemeinen und im besonderen bei Friedel-Craftsschen Synthesen leichter reagieren als die Grundkohlenwasserstoffe, ihre kerngebundenen *para*- und *ortho*-ständigen Wasserstoffatome somit besonders leicht beweglich sind, führt zu der Vermutung, daß sie ein für die Verknüpfung aromatischer Kerne durch Abspaltung aromatischen Wasserstoffes durch Aluminiumchlorid vorzugsweise geeignetes Material darstellen werden. Und da das Naphthalin verglichen mit dem Benzol, wie im allgemeinen, so auch bei Einwirkung von Aluminiumchlorid eine Steigerung der Reaktionsfähigkeit aufweist — aus Benzol und Aluminiumchlorid entsteht bei 180 — 200° Biphenyl²⁾, aus Naphthalin aber schon unter 100° Binaphthyl⁴⁾ —, darf man erwarten, daß auch die Äther des Naphthalins eine größere Reaktionsfähigkeit gegenüber Aluminiumchlorid aufweisen werden als die des Benzols. Wir haben diese Vermutungen

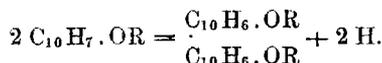
¹⁾ Wieland und Rahn, B. 54, 1772 [1921].

²⁾ 5 Mitt. voranstehend.

³⁾ Die Angaben von Pummerer und Binapfl, B. 54, 2768 [1921], daß die Reaktion auf die Benzol-Reihe bisher überhaupt nicht übertragbar gewesen sei, trifft nicht zu.

⁴⁾ vgl. Scholl und Seer, A. 394, 114 [1912].

experimentell geprüft und in vollem Umfange bestätigt gefunden. Ja, die Beweglichkeit der *para*- bzw. *ortho*-ständigen Wasserstoffatome in diesen Verbindungen ist so groß, daß beim Eintragen von Aluminiumchlorid in ihre nitro-benzolischen Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur die fraglichen Wasserstoffe aus- und die aromatischen Kerne miteinander in Verbindung treten, bei den α -Naphthol-äthern in so glatter Weise, daß sich alsbald die entsprechenden Äther des Binaphthols in nahezu reiner Form krystallinisch auszuscheiden beginnen¹⁾:



Aus α -Naphthol-methyl- und -äthyläther entstehen dabei 4.4'-Dimethoxy- bzw. -Diäthoxy-1.1'-binaphthyl, letzteres in einer Ausbeute von 70% der Theorie an unmittelbar auskrystallisierender Substanz. Die Äther des β -Naphthols scheinen weniger leicht zu reagieren als die des α -Naphthols, aus β -Naphthol-methyläther erhielten wir unter gleichen Bedingungen in sehr geringer Ausbeute 2.2'-Dimethoxy-1.1'-binaphthyl. Das entspricht dem quantitativ verschiedenen Verhalten der α - bzw. β -Naphthol-äther gegenüber alkoholischem Brom²⁾. Bei den Phenol-äthern wurden nur wenige vorläufige Versuche angestellt und die besten Versuchsbedingungen nicht ermittelt³⁾. Nur beim Resorcin-dimethyläther erhielten wir bei gewöhnlicher Temperatur kleine Mengen des Tetramethyläthers des Diresorcins.

Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß dem Nitro-benzol bei diesen Versuchen eine wesentliche Rolle zukommt. Die lockernde Wirkung des Aluminiumchlorids allein genügt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, um den beweglichen Kern-Wasserstoff von Phenoläthern abzustößen. Bei gewöhnlicher Temperatur werden die Phenoläther nicht verändert, bei erhöhter Temperatur — wenig über 100° — werden sie bekanntlich — wenigstens die einfachen Phenol-äther — zunächst entalkyliert. Um den kerngebundenen Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur austreten zu lassen, muß sich also der lockernden Wirkung des Aluminiumchlorids die lockernde und accep-

¹⁾ In der Reihe des Thiophens scheint diese Reaktionsfähigkeit gegenüber Aluminiumchlorid, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abgabe von Wasserstoff in bicyclische Verbindungen überzugehen, schon dem Thiophen selbst zuzukommen; vergl. Töhl und Eberhard, B. 26, 2945 [1893].

²⁾ K. H. Meyer und Lenhardt, A. 398, 72 [1913].

³⁾ Die Versuche werden veröffentlicht, weil wir in absehbarer Zeit nicht in der Lage sind, die Arbeit fortzusetzen.

torische Wirkung des Nitro-benzols vereinen. Dann verläuft die Reaktion unter Verknüpfung der aromatischen Kerne mit einer Geschwindigkeit, daß die äther- und ester-spaltende Wirkung des Aluminiumchlorids daneben nicht zur Geltung kommen kann. Der folgende Versuch läßt das deutlich erkennen.

Chlor-ameisensäure-ester wirkt bei Friedel-Craftsschen Synthesen infolge der ester-spaltenden Wirkung des Aluminiumchlorids¹⁾ wie Chloralkyl²⁾. Als wir ihn aber mit α -Naphthol-äthyläther und Aluminiumchlorid in nitro-benzolischer Lösung zusammenbrachten, erhielten wir als einziges faßbares Reaktionsprodukt 4.4'-Diäthoxy-1.1'-binaphthyl.

Über die Wirkungsweise des Aluminiumchlorids bei den unter Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffs und Verknüpfung aromatischer Kerne verlaufenden Reaktionen haben wir uns in der 1. Mitteilung³⁾ dahin ausgesprochen, daß sie wie bei anderen Auf- und Abbaureaktionen des Aluminiumchlorids auf einer noch nicht näher bestimmbaren, katalytischen Beanspruchung bestimmter Affinitätskräfte in den beteiligten Molekeln und dadurch bedingten Lockerungen des aromatisch gebundenen Wasserstoffs beruhe⁴⁾. Über die Rolle des Nitro-benzols können wir uns leichter Rechenschaft geben. Aus zahlreichen Beobachtungen ist bekannt, daß Nitrokörper in den Moleküilverbindungen der Chinone die chinoide Komponente zu ersetzen vermögen. Den chinhydrinartigen Kohlenwasserstoff-Verbindungen der Chinone entsprechen hiernach die farbigen Kohlenwasserstoff-Verbindungen der Nitrokörper, deren Bildung nach A. Werner⁵⁾ auf der Absättigung von Nebenvalenzen zwischen Nitrogruppen und ungesättigten Kohlenstoffatomen beruht, in unserem Falle der aromatischen Kerne von Phenol-äthern:



Die Bildung solcher Molekülverbindungen wird zudem durch Aluminiumchlorid erleichtert. Bei Gegenwart von Aluminiumbromid geben, wie Olivier⁶⁾ gezeigt hat, aromatische Nitrokörper ganz allgemein mit Benzol gefarbte Lösungen. Das Aluminiumchlorid scheint somit bei den von uns ausgeführten Synthesen eine doppelte Rolle zu spielen, indem es sowohl aromatisch gebundenen Wasserstoff

¹⁾ Hartmann und Gattermann, B. 25, 3534 [1892].

²⁾ Kunckell und Ulex, J. pr. [2] 86, 518 [1912].

³⁾ A. 394, 138 [1912].

⁴⁾ vergl. dazu Prins, J. pr. [2] 89, 414, 425 [1914].

⁵⁾ B. 42, 4324 [1911]; s. auch P. Pfeiffer, A. 404, 13 [1914].

⁶⁾ R. 37, 241 [1918].

der Phenol-äther als auch die Nitrogruppe im Nitro-benzol aktiviert, wahrscheinlich durch Bildung leicht dissoziierbarer Molekülverbindungen, und dadurch seine höchste katalytische Wirkung entfaltet¹⁾. Auch das Nitro-benzol spielt eine doppelte Rolle, indem es nicht nur durch Absättigung von Nebenvalenzen am Kohlenstoff der aromatischen Kerne aromatisch gebundenen Wasserstoff beweglich macht, sondern weiterhin durch seine und des Aluminiumchlorids vereinte Wirkung austretenden Wasserstoff aufnimmt und in Reduktionsvorgängen verbraucht²⁾.

4.4'-Diäthoxy-1.1'-binaphthyl aus α -Naphthol-äthyläther und Aluminiumchlorid.

Man versetzt eine Lösung von 10 g α -Naphthol-äthyläther in 50 ccm trockenem Nitro-benzol unter Wasserkühlung mit 10 g gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid. Es entweicht kein Chlorwasserstoff. Aus der roten Lösung beginnt alsbald die krystallinische Ausscheidung des 4.4'-Diäthoxy-1.1'-binaphthyls. Man filtriert nach 16 Stdn. und wäscht bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit Äther nach. Silbergrane Blättchen. Ausbeute 7 g. Aus Benzol-Äthylalkohol (2:1) farblose, schimmernde Blättchen vom Schmp. 212—213°. Durch Aufarbeiten des Nitro-benzol-Filtrates — Versetzen mit verd. Salzsäure, Abblasen des Nitro-benzols mit Wasserdampf, Waschen des auf dem Filter gesammelten und getrockneten schwarzen Rückstands mit Äther und Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol mit Tierkohle — läßt sich ein weiterer Anteil gewinnen. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

0.1372 g Sbst.: 0.4211 g CO₂, 0.0767 g H₂O.

C₂₄H₂₂O₂ (342.2). Ber. C 84.16, H 6.48.

Gef. > 88.71, • 6.26.

α -Naphthol-äthyläther und Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Chlor-ameisensäure-ester.

3.5 g Aluminiumchlorid wurden in eine Lösung von 4.3 g 1-Naphthol-äthyläther und 2.7 g Chlor-ameisensäureester in 20 ccm Nitro-

¹⁾ Siehe hierzu Böeseken, R. 33, 195 [1914].

²⁾ Ähnliche Vorgänge spielen sich wahrscheinlich ab bei der Bildung von *p*-Amino-biphenyl bezw. 4-Methyl-4'-amino-biphenyl und *p*-Tolyl-phenylamin bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf nitro-benzolische Lösungen von Benzol und Toluol, aber entsprechend der geringeren Reaktionsfähigkeit der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Vergleich mit den Phenol-äthern mit erheblich geringerer Geschwindigkeit. Moritz Freund, M. 17, 399 [1896]; Kliegl und Hubert, B. 53, 1646 [1920]; vergl. dazu E. Bamberger, J. pr. [2] 102, 267 [1921] sowie Pummerer und Binapfl, B. 54, 2774 [1921].

benzol unter Eiskühlung allmählich eingetragen und der Kolben danach aus dem Eiswasser herausgenommen. Alsbald trat unter Aufschäumen und Selbsterwärmung eine lebhafte Reaktion ein. Es wurde mit fließendem Wasser gekühlt und 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das bei sachgemäßer Aufarbeitung erhaltene feste, schwarze Harz ging zum Teil in viel Alkohol in Lösung. Durch Kochen mit Tierkohle und Einengen erzielten wir graue Krystalle (Schmp. 208—212°), bei weiterem Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zuhilfenahme von Tierkohle fast farblose, glitzernde Blättchen von 4.4'-Diäthoxy-1.1'-binaphthyl vom Schmp. 212—214°.

0.1131 g Sbst.: 0.3460 g CO₂, 0.0665 g H₂O.

C₂₄H₂₂O₂ (342.2). Ber. C 84.16, H 6.48.

Gef. » 83.46, » 6.58.

4.4'-Dimethoxy-1.1'-binaphthyl aus α -Naphthol-methyläther.

5 g α -Naphthol-methyläther in 25 g Nitro-benzol wurden mit 5 g wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt und stehen gelassen. Die Lösung wird sofort rotbraun, und alsbald, noch bevor alles Aluminiumchlorid eingetragen, beginnt die krystallinische Ausscheidung des 4.4' Dimethoxy-1.1'-binaphthyls. Nach 17 Stdn. wurde filtriert, der Filtrückstand mit Äther gewaschen und aus Benzol-Äthylalkohol-Gemisch umkrystallisiert. Ausbeute 1.6 g (ohne Berücksichtigung des in der Mutterlauge enthaltenen Anteils). Farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 252—253°.

2.2'-Dimethoxy-1.1'-binaphthyl aus β -Naphthol-methyläther und Aluminiumchlorid.

2 g β -Naphthol-methyläther in 20 ccm Nitro-benzol wurden mit 2 g wasserfreiem Aluminiumchlorid 18 Stdn. stehen gelassen, dann mit Wasser und Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf behandelt. Das verbleibende schwarze Harz, bei 120° getrocknet, wurde im Kohlendioxyd-Strom destilliert und das gelbbraune, glasig erstarrende Öl durch Umkrystallisieren aus Benzol-Methylalkohol-Gemisch mit Tierkohle gereinigt. Die farblosen, gut ausgebildeten Krystalle (Ausbeute 0.1 g) erwiesen sich durch Schmelzpunkt (190—191°) und Misch-Schmelzpunkt als 2.2'-Dimethoxy-1.1'-binaphthyl.

Resorcin-dimethyläther in Nitro-benzol mit
Aluminiumchlorid.

Eine Lösung von 20 g Resorcin-dimethyläther (Öl, Sdp. 214—215°) in 80 ccm Nitro-benzol wurde unter Vermeidung von Temperaturerhöhung mit 20 g gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt

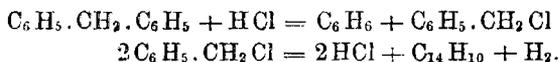
und 8 Stdn. stehen gelassen. Nach Zusatz von Wasser und etwas Salzsäure wurde das Nitro-benzol mit Wasserdampf abgeblasen, das zurückbleibende braune Pech, nach dem Trocknen, im Kohlendioxyd-Strome destilliert und das krystallinisch erstarrende Destillat aus verd. Methylalkohol mit Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 0.5 g. Lange, braune Nadeln vom Schmp. 124°.

II. Diphenyl-methan und Aluminiumchlorid.

(Nach Versuchen von Heinrich Neumann.)

Die ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit von Phenol- bzw. Naphthol-äthern gegenüber Aluminiumchlorid bei Anwesenheit von Nitrobenzol veranlaßte uns, bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen mit leichtbeweglichen Wasserstoff-Atomen nach ähnlichen Erscheinungen zu suchen. Wir fanden, daß Anthracen und Phenanthren in nitrobenzolischer Lösung mit Aluminiumchlorid außerordentlich leicht bei gewöhnlicher Temperatur reagieren, konnten aber keine reinen Reaktionsprodukte fassen. Unter tiefgreifenden Veränderungen entstehen kohlige Massen. Dagegen fanden wir im Diphenyl-methan einen Kohlenwasserstoff, der schon mit Aluminiumchlorid allein bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Bildung harziger Produkte in Reaktion tritt. Auch hier wird aromatisch gebundener Wasserstoff abgelöst, aber nicht wie bei den Phenol-äthern für sich allein und unter direkter Verknüpfung aromatischer Kerne, sondern zugleich mit Phenylgruppen unter Bildung von Benzol, das in guter Ausbeute und großer Reinheit erhalten werden kann, und von Anthracen.

Die Entstehung von Anthracen bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Diphenyl-methan hat schon Radziewanowski¹⁾ beobachtet und damit das häufige Auftreten von Anthracen als Nebenprodukt bei der Darstellung von Diphenyl-methan mittels Aluminiumchlorids²⁾ zu erklären versucht. Er macht aber die Annahme, daß sich als Zwischenkörper Benzylchlorid bilde, das dann unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Wasserstoff in Anthracen übergehe und formuliert:



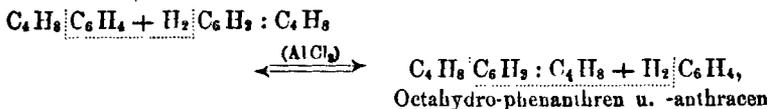
¹⁾ B. 27, 3236 [1894].

²⁾ siehe z. B. Friedel, Crafts, Bl. [3] 41, 324 [1884] = B. 17, Ref. 228 [1884]; A. ch. [6] 1, 478 [1884] = B. 17, Ref. 376 [1884]; A. ch. [6] 11, 264 [1887]; Gardeur, Bl. Acad. roy. Belgique [3] 34, 920 = C. 1898, I 438; Lavaux, Lombard, Bl. [4] 7, 539 [1910] = C. 1910, II 641; Huston, Friedmann, Am. 38, 2527 [1916] = C. 1917, I 636.

bekanntem »zersplitterndem« Wirkung auf Toluol und andere Benzol Homologe:

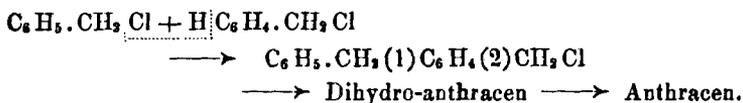


oder auf Tetrahydro-naphthalin¹⁾:



nur verläuft sie, während dort erhöhte Temperaturen — beim Tetrahydro-naphthalin allerdings nur gelindes Erwärmen — erforderlich sind, hier mit Leichtigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur und stellt sich in diesem Punkte der im ersten Kapitel mitgeteilten, bei gewöhnlicher Temperatur leicht erfolgenden Abspaltung von Wasserstoff aus Phenol- bzw. Naphthol-äthern mit Aluminiumchlorid in Nitro-benzol, unter Bildung von Äthern des Biphenols bzw. des Binaphthols, an die Seite.

Im Gesamtverlauf erinnert die Reaktion an die Umsetzung des Benzylchlorids mit Aluminiumchlorid, wobei neben einem hochmolekularen Kondensationsprodukte, dem festen, spröden »Benzylen« $[\text{C}_7\text{H}_6]_x$, zweifellos über die Vorstufen des *o*-Benzyl-benzylchlorids²⁾ und 9.10-Dihydro-anthracens Anthracen entsteht³⁾:



Um die Vermutung, daß das Anthracen bei unserer Reaktion über die Vorstufe des *meso*-Dihydro-anthracens entstanden sei, experimentell zu prüfen, haben wir die Einwirkung von Aluminiumchlorid auch auf Dihydro-anthracen untersucht. Dabei hat sich gezeigt, daß einerseits *meso*-Dihydro-anthracen durch Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur in der Tat zu Anthracen dehydriert wird⁴⁾, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung einer ent-

¹⁾ D. R. P. 333 158; G. Schroeter, Ch. Z. 1920, 758, 885.

²⁾ Faßbar beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 200°. Dorp, B. 5, 1070 [1872]; Zincke, B. 7, 276 [1874].

³⁾ Perkin, Hodgkinson, Soc. 37, 726 [1880] = B. 14, 261 [1881]; Friedel, Crafts, Bl. [3] 43, 53 [1885] (in B. nicht ref.); Schramm, B. 26, 1706 [1893].

⁴⁾ Dem entspricht die von Pummerer und Binapfl, B. 54, 2778 [1921], beschriebene Dehydrierung des Phenyl-hydrazo-biphenyls zu Phenyl-azo-biphenyl mit Aluminiumchlorid.

sprechenden Menge höher hydrierter Produkte, mit deren Untersuchung wir uns nicht beschäftigt haben, und daß andererseits Anthracen durch Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur leicht in eine schon von Lavaux beobachtete, durch Wasser zersetzbare Molekülverbindung mit Aluminiumchlorid verwandelt wird.

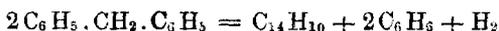
Der Reaktionsverlauf der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Diphenyl-methan bei gewöhnlicher Temperatur ist, abweichend von den Dehydrierungen aromatischer Verbindungen unter Verknüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumchlorid, nicht das katalytisch beeinflusste Gegenstück zu einer bekannten pyrogenen Zersetzung¹⁾. Bei der pyrogenen Zersetzung des Diphenyl-methans bildet sich bekanntlich Fluoren²⁾, das wir bei der Aluminiumchlorid-Reaktion nicht haben auffinden können. Aus Triphenyl-methan entsteht dagegen bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid in siedendem Benzol u. a. 9-Phenyl-fluoren³⁾.

Versuche.

Diphenyl-methan und Aluminiumchlorid.

1. Bei Zimmertemperatur: 25 g Diphenyl-methan wurden mit 50 g gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid in einem Fraktionierkolben gemischt und die Mischung 17 Std. sich selbst überlassen. Sie wird alsbald gelb und klebrig, dann sondert sie sich in eine korallenrote, später dunkelbraun werdende, feste Masse und eine darüberstehende, leichtbewegliche Flüssigkeit. Chlorwasserstoff entwickelt sich bei dem Vorgange nicht.

Die leichtbewegliche Flüssigkeit wurde im Vakuum bei 35° Badtemperatur abdestilliert und in einer scharf gekühlten Vorlage aufgefangen. Das Destillat wog 7.15 g und bestand nach Geruch und Siedepunkt (80.5° mit geringem Rückstand) aus fast reinem Benzol. Der Rückstand der Vakuum-Destillation wurde nach 20-stündigem Verweilen bei Zimmertemperatur mit verd. Salzsäure zersetzt und das neuerdings abgeschiedene Öl mit Wasserdampf abgeblasen, bis violett fluoreszierende Blättchen von Anthracen überzugehen begannen. Das ölige Destillat enthielt wohl etwas Diphenyl-methan, bestand aber zum größten Teile wieder aus Benzol, dessen Ausbeute damit gegen 11 g anstieg. Nach der Gleichung:



wären aus 25 g Diphenyl-methan 11.5 g Benzol zu erwarten. In dem

¹⁾ vergl. Scholl, Seer, A. 394, 114 Fußnote 3 [1912].

²⁾ Graebe, A. 174, 194 [1874]; H. Meyer, M. 37, 681 [1916].

³⁾ H. Biltz, B. 26, 1962 [1893].

bei der Dampf-Destillation zurückbleibenden Öle vermuten wir in der Hauptsache *p*-Dibenzyl-benzol bzw. Umsetzungsprodukte desselben.

2. Bei erhöhter Temperatur: 20 g gepulvertes Aluminiumchlorid und 10 g Diphenyl-methan wurden in einem Fraktionierkolben durch Schütteln gemischt und das Ganze in ein auf 85° geheiztes Ölbad eingeführt. Die Masse wird rot und pappig. Man beobachtet mäßige Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bildung eines Destillates (3.6 g) von fast reinem Benzol mit Spuren von Diphenylmethan (Geruch). Die Badtemperatur wurde rasch auf 115° gebracht, die Reaktionsmasse nach 10 Min. abgekühlt und mit verd. Salzsäure zersetzt. Benzol und Diphenyl-methan wurden mit Wasserdampf abgeblasen (zusammen etwa 1.2 g), bis sich Anthracen in violett fluoreszierenden Blättchen im Kühler anzusetzen begann. Die Destillation wurde jetzt mit überhitztem Wasserdampf und erhöhten Ölbad-Temperaturen fortgesetzt, bis ein rötliches Öl anfang überzugehen. Aus dem so erhaltenen, erstarrten Destillate (etwa 1.5 g) konnte durch Umkrystallisieren aus Äther und Eisessig reines Anthracen erhalten werden. Schmp. 212–213°, Misch-Schmelzpunkt mit einem reinsten Präparate von sublimiertem Anthracen 213–213.5°. Das daraus erhaltene 9.10-Dibrom-anthracen schmolz bei 219–220° (Literatur-Angabe 221°).

Auch hier vermuten wir in dem bei der Dampf-Destillation zurückbleibenden Öle in der Hauptsache *p*-Dibenzyl-benzol bzw. dessen Umsetzungsprodukte.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Anthracen und *meso*-Dihydro-anthracen.

Wir haben zunächst Aluminiumchlorid auf Anthracen selbst einwirken lassen. Beim Zusammenreiben von 1 Tl. Anthracen mit 4 Tln. Aluminiumchlorid wird die Mischung erst grün, dunkelt bis fast zu schwarz, hellt sich aber langsam wieder auf, um nach etwa 1 Stde. denselben dunkel orangeroten Farbenton anzunehmen, der auch beim Zerreiben von Diphenyl-methan und von *meso*-Dihydro-anthracen mit Aluminiumchlorid beobachtet wird. Es ist eine, schon von Lavaux¹⁾ beobachtete Aluminiumchlorid-Verbindung des Anthracens entstanden. Das durch Wasser daraus erhaltene Zersetzungsprodukt hatte nach dem Trocknen das Gewicht des angewandten

¹⁾ A. ch. [8] 20, 433 [1910] = C. 1910, II 1386

Anthracens und lieferte, bei 140—150° sublimiert, 95% reines Anthracen, während der Rest als schwarzbraunes Harz zurückblieb¹⁾.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *meso*-Dihydroanthracen nimmt mit und ohne Benzol als Lösungsmittel denselben Verlauf²⁾. 1 Tl. Dihydroanthracen wurde mit 4 Tln. Aluminiumchlorid, bei einem Versuche nach Zusatz von 1 Tl. Benzol, bei gewöhnlicher Temperatur $\frac{1}{4}$ Stde. lang zusammengerieben und die dunkelrote Masse nach einer weiteren $\frac{1}{4}$ Stde. Verweilens im Exsiccator durch verd. Salzsäure zersetzt. Benzol und kleine Mengen Dihydroanthracen (beim Versuche mit Benzol) wurden mit Wasserdampf abgeblasen und der feste, farblose Rückstand, nach dem Sammeln auf dem Filter und Trocknen, bei einer 140° Badtemperatur nicht übersteigenden Temperatur sublimiert. Das Sublimat bestand aus reinem Anthracen, die Ausbeute betrug bei dem Versuche ohne Benzol 72% der Theorie. Im Schiffchen blieb ein schwarzbraunes, beim Erkalten erstarrendes Harz (17% des angewandten Dihydroanthracens). Die einmal aus Eisessig krystallisierte Verbindung hatte den Schmp. 213—214° (Dihydroanthracen 108°), das daraus bereitete rubinrote Anthracen-Pikrat schmolz bei 142° (nach Graebe 138°), der Schmelzpunkt des aus dem Pikrat mit Ammoniak abgeschiedenen Anthracens lag bei 213.5°, der Misch-Schmelzpunkt dieses mit einem reinen Anthracen-Präparat bei 213.5—214°, der Schmelzpunkt des daraus bereiteten 9.10-Dibromanthracens bei 221—222° (Literatur-Angabe 221°)³⁾.

¹⁾ Ganz anders verläuft die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf nitro-benzolische Lösungen von Anthracen. Hier treten auch bei gewöhnlicher Temperatur rasch tiefgreifende Veränderungen ein. Nach mehreren Tagen ist die Lösung gelatinös erstarrt. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Abblasen des Nitro-benzols mit Wasserdampf hinterbleibt eine kohlige Masse. Das Nitro-benzol wird vermutlich zu β -Phenylhydroxylamin und vielleicht weiter zu Anilin reduziert, und es spielen sich zum Teil Reaktionen ab, wie bei der oben mitgeteilten Entstehung von Diphenoläthern aus Phenoläthern, Nitro-benzol und Aluminiumchlorid, und von *p*-Amino-biphenyl bzw. 4-Methyl-4'-amino-diphenyl und *p*-Tolylphenylamin bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf siedende nitro-benzolische Lösungen von Benzol bzw. Toluol. (Moritz Freund, M. 17, 399 [1896]; Kliegl und Huber, B. 53, 1646 [1920]; E. Bamberger, J pr. [2] 102, 267 [1921]; vergl. Pummerer und Binapil, B. 54, 2774 [1921]). In derselben Weise wie Anthracen reagiert nach unseren Beobachtungen Phenanthren in Nitro-benzol.

²⁾ Auf die nitro-benzolische Lösung von Dihydroanthracen wirkt Aluminiumchlorid unter starker Erwärmung und Bildung kohligter Massen ein.

³⁾ vergl. die katalytische Dehydrierung des Dihydroanthracens zu Anthracen durch Palladiumschwarz bei gewöhnlicher Temperatur nach H. Wieland, B. 45, 486, 492 [1912], und die pyrogene Dehydrierung nach H. Meyer, M. 37, 681 [1916] = C. 1917, I 392.

Gegenstücke zu der hier geschilderten Dehydrierung des Dihydroanthracens sind die von Lavaux¹⁾ durchgeführten Umwandlungen von *meso*-Dimethyl-9.10-dihydro-anthracen und *meso*-Dimethyl-9.10-dichlor-anthracen durch Aluminiumchlorid in *meso*-Dimethyl-anthracen.

42. F. Arndt, E. Milde und F. Tschenschner: Ringschlüsse an schwefel-haltigen Dicarbohydraziden, II: Thio-urazol.

[Aus dem Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1921.)

In der ersten Mitteilung²⁾ war als allgemeine Regel bei den Ringschlüssen der schwefelhaltigen Dicarbohydrazide festgestellt worden, daß, wenn an der einen Molekelseite eine Abspaltung erfolgt und eines der am C-Atom der anderen Molekelseite haftenden Atome den 5-Ring schließt, bei Auswahl zwischen Ringschluß durch Stickstoff oder Schwefel, in neutralem oder saurem Medium der Schwefel in den Ring eintritt unter Bildung von Thio-biazolen, in alkalischem Medium dagegen bei den gleichen Stoffen der Stickstoff unter Bildung von Triazolen. Die Gültigkeit dieser Regel konnte aber nicht entschieden werden für den Fall, daß die primäre Abspaltung, für sich allein gedacht, nicht eine Cyanamid-, sondern eine Senfö- oder Isocyanat-Gruppe übrig lassen würde; denn bei den früher besprochenen Stoffen trat eine derartige Abspaltung in alkalischem Medium nicht ein. Inzwischen liegen nun auch zahlreiche Beispiele für diesen Fall vor, und es kann zusammenfassend vorausgeschickt werden, daß die Regel sich auch hier bestätigt hat: Die gleiche Abspaltung, die beim Erhitzen für sich oder mit Säure zu Thio-biazolen führt, gibt in alkalischem Medium die isomeren Triazole, und zwar hier Dithio- oder Monothio-urazol, bzw. substituierte Derivate davon. Nur in einem, unten kurz zu erwähnenden Falle wurde neben Triazol auch Thio-biazol erhalten.

In der vorliegenden Mitteilung sollen vorwiegend Versuche von Hrn. Tschenschner beschrieben werden, die sich ebenfalls auf schwefelhaltige Hydrazodicarbonamide beziehen, und zwar auf die Verbindungen I, II, III.

- I. $C_6H_5.NH.CO.NH.NH.CS.NH_2$. IV. $C_6H_5.NH.CO.NH.NH.C(:NH).SCH_3$.
 II. $C_6H_5.NH.CS.NH.NH.CO.NH_2$. V. $C_6H_5.N:C(SCH_3).NH.NH.CO.NH_2$.
 III. $C_6H_5.NH.CS.NH.NH.CS.NH_2$.

¹⁾ A. ch [8] 20, 433 [1910] = C. 1910, II 1386.

²⁾ Arndt und Milde, B. 54, 2089 [1921].