

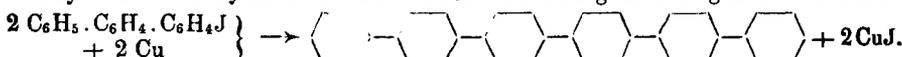
13. Rudolf Pummerer und Karl Bittner: Über Sexiphenyl, die lineare Kette aus sechs Benzolkernen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss. zu München u. aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 5. November 1923.)

In der Einwirkung von Azobenzol-Chlorhydrat und wasserfreiem Aluminiumchlorid auf Biphenyl hatten wir¹⁾ eine neue bequeme Synthese gefunden, die den Aufbau linearer Phenylketten gestattet. Es entsteht dabei das endständig aminierte *lin.*-Diphenylbenzol, das zum Stammkohlenwasserstoff abgebaut wurde. Die Synthese längerer linearer Phenylketten war damit nahegelegt. Sie besitzt ein gewisses raum-chemisches Interesse. Denn es entsteht die Frage, ob solche Gebilde die Benzolkern an nähernd längs einer Geraden aufgereiht enthalten. Bei der bisherigen Vorstellung von der ebenen Konfiguration des Benzolrings, und der Lage der sechs Valenzen in der gleichen Ebene wäre dies eigentlich anzunehmen. Nach neueren röntgenometrischen Messungen an Benzolderivaten ist dies aber zweifelhaft geworden. Dann bestünde die Möglichkeit, daß die Reihe der Benzolkern, ähnlich wie die einzelnen Kohlenstoffatome aliphatischer Substanzen eine mehr oder weniger gekrümmte Kette bilden, vielleicht sogar die weitere Aussicht, eine solche Kette zu einem »Phenylenring« zu schließen, dessen einzelne Glieder Phenylreste wären. Es erscheint denkbar, sowohl chemisch wie röntgenometrisch, an das skizzierte Raumproblem heranzutreten.

Wir haben die früher beschriebene Darstellung des *p*-Amino-1.4-diphenylbenzols noch besser ausgearbeitet, die Base durch einige Derivate charakterisiert und nach Sandmeyer die Aminogruppe durch Jod ersetzt. Nun wollten wir das prächtig krystallisierende, farblose Jodid nach Ullmann mittels Kupferpulvers zu der linearen Kette von sechs Phenyl- bzw. Phenylenresten zusammenschließen gemäß folgender Reaktion:



Der erwünschte Erfolg blieb aber sowohl im Schmelzversuch wie beim Erhitzen mit Verdünnungsmitteln auf 300° aus, merkwürdigerweise trat dabei sehr viel *p*-Diphenylbenzol auf. Erst bei Verwendung von Silberpulver und Erhitzen auf 330° unterblieb die Sublimation größerer Mengen von Diphenylbenzol²⁾, und der gesuchte, überraschend beständige Kohlenwasserstoff ließ sich aus der Schmelze extrahieren. Wir schlagen für die lineare Kette aus sechs Phenyl- bzw. Phenylenresten den Namen »Sexi(es)phenyl« vor. In Analogie zum Biphenyl könnte man das lineare Diphenylbenzol als Terphenyl (dreimal Phenyl), das Di-biphenyl von Ullmann³⁾ als Quaterphenyl, die weiteren Glieder dieser Reihe als Quinqui(es)- und Sexiphenyl bezeichnen⁴⁾.

¹⁾ R. Pummerer, J. Binapfl, K. Bittner und K. Schuegraf, B. 55, 3095 [1922].

²⁾ Ob die Bildung des *p*-Diphenylbenzols bei den obigen gelinderen Bedingungen eine einfache pyrogene Reduktion oder durch Zersetzung eines dann in geringerer Konzentration primär gebildeten Radikals $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ zu deuten ist, steht dahin.

³⁾ A. 332, 52 [1904].

⁴⁾ Diese Bezeichnung empfiehlt sich durch ihre Kürze, wenn sie auch wegen der Anwesenheit von Phenylenresten nicht ganz korrekt gebildet ist.

Sexiphenyl ist ein farbloser Kohlenwasserstoff, der bei 475° scharf schmilzt und bei 450° zu sublimieren beginnt. Nur in hochsiedenden Mitteln wie Chinolin, *o*-Dichlor-benzol, Nitro-benzol, Dekalin ist er in der Hitze etwas löslich und krystallisiert beim Erkalten in kleinen Blättchen des rhombischen Systems (Biphenyl krystallisiert monoklin). Sexiphenyl hat besonders dann eine eigentümliche Molekülform, wenn ihm die oben erörterte stabförmige Konfiguration zukommt. Die röntgenometrische Untersuchung der Verbindung ist geplant.

Die folgende Tabelle zeigt die Schmelz- und praktischen Sublimations-Temperaturen in der Reihe der linearen Phenylketten:

	Benzol	Biphenyl	Terphenyl	Quaterphenyl	Sexiphenyl
Schmp.	5.4°	70°	210°	320°	475°
Sublimat.-Pkt.	—	< 70°	160°	240°	350°

Die Anordnung dieser Werte in einer Kurve zeigt noch deutlicher, daß die Sublimations-Temperaturen bei Verlängerung der Kette weniger ansteigen als die Schmelzpunkte. Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Phenylketten schmelzen viel tiefer als die linearen Isomeren, z. B. *m*-Diphenyl-benzol bei 85°, 1.3.5-Triphenyl-benzol bei 170°, 1.2.3-Triphenyl-benzol bei 157°.

Beschreibung der Versuche.

p-Amino-terphenyl.

Darstellung: Die frühere Arbeitsweise zur Kondensation von Azobenzol-Chlorhydrat mit Biphenyl und Aluminiumchlorid wurde etwas verbessert und besonders die Aufarbeitung vereinfacht. Bei der Darstellung des Amino-terphenyls ist Reinheit der Ausgangsmaterialien von größter Wichtigkeit. Der als Lösungsmittel dienende, käufliche Schwefelkohlenstoff ist nach dem Destillieren zwar farblos, gibt aber mit konz. Schwefelsäure zähe braune Schmierer, die wasserlöslich sind. Zur Reinigung wird mit konz., später mit rauchender Schwefelsäure ausgeschüttelt, bis keine Färbung mehr erfolgt. Biphenyl, nach Berthelot dargestellt, wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt. Biphenyl und Azobenzol wurden durch Erhitzen auf 150° wasserfrei gemacht.

In einer Pulverflasche von $1\frac{1}{2}$ l Inhalt werden 100 g ($\frac{2}{3}$ Mol.) Biphenyl und 27 g ($\frac{3}{10}$ Mol.) Azobenzol in 500 ccm gelöst. Unter ständigem Rühren wird Salzsäuregas eingeleitet. Dabei scheiden sich braune Krystalle von Azobenzol-Chlorhydrat aus, die an der Luft rasch verwittern. Nach erfolgter Sättigung werden 40 g ($\frac{3}{10}$ Mol.) Aluminiumchlorid zugegeben. Es empfiehlt sich, möglichst große Stücke abzuwägen, rasch zu pulvern und auf einmal zuzugeben. Gutes Rühren und ständige Sättigung mit Chlorwasserstoff sind im ersten Teile der Reaktion von Wichtigkeit, da sonst die gelbbraunen Additionsprodukte, die sich rasch bilden, zusammenbacken und vor weiterer Einwirkung geschützt sind. Im Laufe eines Tages geht die Farbe der braunen Flocken in Grün über. Zur Vollendung der Reaktion werden am zweiten Tage nochmals 40 g Aluminiumchlorid zugegeben. Man beobachtet, daß die Lösung sich entfärbt; der Niederschlag nimmt zu und wird dunkelgrün. Er verwandelt sich in schwarze Krusten, die bald eine zusammenhängende, schwarze Masse bilden, in der der Rührer feststeckt. Der überstehende Schwefelkohlenstoff ist nur ganz schwach gefärbt und enthält noch 60 g Biphenyl.

Das schwarze Reaktionsprodukt, das sich nun nicht weiter verändert, wird mit Eis-Salzsäure zersetzt. Etwas Zinnchlorür schützt die Base vor der dehydrierenden Wirkung des als Verunreinigung beigemengten Eisenchlorids. Der graugrüne Schlamm, der entsteht, wird abgesaugt und durch öfteres Auskochen mit Benzol von Biphenyl und Azobenzolen, soweit sie löslich sind, befreit.

Durch mehrfaches Digerieren mit 5—7-proz. heißer Salzsäure gehen auch die Semidinbasen in Lösung und scheiden sich an der Luft als grün gefärbte Flocken ab. Der unlösliche Rückstand wird mit starkem Ammoniak digeriert, wodurch die

Base in Freiheit gesetzt wird. Die Hauptmasse wird durch Auskochen mit ammoniakalischem Alkohol, dann mit Benzol extrahiert. Man erhält aus dem Extrakt beim Abdampfen 35—40 g Base in grauen Flocken, die am besten durch Sublimation bei 260—300° und 14 mm Druck gereinigt werden. Durch 1—2-maliges Krystallisieren aus Alkohol mit Zusatz von etwas Tierkohle erhält man die reine Base in zarten, farblosen Blättchen, die beim Absaugen schönen Silberglanz zeigen.

Acetylamino-terphenyl: 1 g Amin wurde in Essigsäure-anhydrid zum Kochen erhitzt, dann nach dem Abkühlen die Krystallisation abgesaugt und mit heißem Wasser nachgewaschen. Von der Vollständigkeit der Acetylierung kann man sich leicht überzeugen, indem man eine Probe mit ammoniakalischem Alkohol erwärmt. Es tritt keine Fluorescenz auf, die bei essig- oder mineral-sauren Salzen der Base sofort erscheint. Das Acetyl-derivat ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. In siedendem Nitrobenzol löst es sich ziemlich leicht und krystallisiert daraus in feinen Nadeln, die den Schmp. 294° zeigen (unkorr.).

0.0910 g Sbst.: 0.2873 g CO₂, 0.0500 g H₂O.

C₂₀H₁₇ON. Ber. C 86.60, H 6.18. Gef. C 86.19, H 6.09.

Benzalamino-terphenyl: 0.5 g Amin wurden in wenig siedendem Alkohol gelöst, etwas abgekühlt und Benzaldehyd zugegeben, bis die Fluorescenz vollständig verschwunden war. Beim Erkalen schieden sich gelblichweiße Blättchen aus, die in Alkohol und Benzol schwer löslich waren. Aus Xylol lassen sie sich umkrystallisieren, Schmp. 262° (unkorr.). Die Ausbeute an Benzalverbindung kommt der erwarteten gleich.

0.2654 g Sbst.: 0.8786 g CO₂, 0.1336 g H₂O.

C₂₅H₁₉N. Ber. C 90.05, H 5.63. Gef. C 90.21, H 5.74.

Terphenylamino-2-naphthochinon-1.4: Pummerer und Brass haben vor 12 Jahren*) gezeigt, daß Biphenylamino-2-naphthochinon-1.4 als Leukoverbindung schon spurenweise auf die pflanzliche Faser zieht zum Unterschied von Anilino-2-naphthochinon-1.4. Deshalb haben wir auch das blaurote Terphenylamino-naphthochinon dargestellt, um zu sehen, ob hier eine Steigerung der substantiven Eigenschaften der Leukoverbindung zu beobachten wäre. Dies ist indes nicht der Fall, auch ist die Leukoverbindung fast unlöslich in Natronlauge, so daß sich das Chinon nur unter Zusatz von Pyridin verköpfen ließ.

Zur Darstellung des Naphthochinon-Derivats wurden 0.4 g Naphthochinon-1.4 mit 0.6 g Base in Alkohol unter Rückfluß 10 Stdn. gekocht. Es schieden sich tiefcarminrote Krusten ab, die, schwer löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform, aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert werden konnten. Beim Kochen mit Natronlauge und Hydrosulfit färben sich die vorher leuchtend carminroten Krystalle gelb, ohne in Lösung zu gehen. Man kann jedoch durch Zugabe von Pyridin Lösung erzielen, aus der so gebildeten Küpe wird zwar der Farbstoff bei Luftzutritt regeneriert, die Baumwollfaser indessen kaum angefärbt.

0.1256 g Sbst.: 0.3844 g CO₂, 0.0104 g H₂O.

C₂₈H₁₉O₂N. Ber. C 83.76, H 4.77. Gef. C 83.47, H 4.85.

p-Jod-terphenyl.

2 g Amino-terphenyl wurden in der früher angegebenen Weise⁶⁾ in schwefelsaurer Lösung diazotiert. Das reingelbe, körnige Diazoniumsulfat ist in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe ganz wenig löslich, unlöslich

*) B. 44, 1647 [1911]. 6) a. a. O., S. 3104.

in Benzol und wäßriger Natronlauge. Das trockne Sulfat verschmiert allmählich unter Dunkelfärbung, als Paste ist es tagelang haltbar. Zur Überführung in das Jodid wurde es in dieser Form in eine Lösung von 4 g Jodkalium in 100 ccm Wasser eingetragen, wobei sofort lebhaft Stickstoff-Entwicklung einsetzte. Erwärmen auf dem Wasserbad vollendete die Reaktion. Die gebildeten braunen Flocken wurden abgesaugt, auf dem Filter mit Bisulfit und Wasser nachgewaschen und nach dem Trocknen bei 280—310° unter 14 mm Druck sublimiert. Durch Umkrystallisieren aus Benzol mit etwas Tierkohle erhielt man das Sublimat in rein weißen Blättchen, die wie das Diphenyl-benzol selbst und dessen andere Derivate stark reibungselektrisch sind. Jod-terphenyl löst sich ähnlich leicht wie das Amin in Benzol, ebenso in siedendem Eisessig, in Äther und Alkohol ziemlich schwer. Schmp. 247° (unkorr.).

0.1021 g Subst.: 0.2272 g CO₂, 0.0330 g H₂O.

C₁₈H₁₈J. Ber. C 60.68, H 3.68. Gef. C 60.71, H 3.61.

Sexiphenyl.

Zur Verkettung der beiden Terphenylreste wurden mehrere Methoden angewandt, von denen erst die des Erhitzens mit Silberpulver zum Erfolg führte. 2 g Jod-terphenyl wurden mit Silberpulver (Kahlbaum) verrieben, mit demselben Reagens überschichtet und allmählich auf 330° erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt konnte mit viel siedendem Nitro-benzol, besser noch mit *o*-Dichlor-benzol ein farbloser Kohlenwasserstoff isoliert werden. Die Reinigung erfolgte durch 2-malige Vakuum-Sublimation bei 350—400° und nochmaliges Umkrystallisieren aus *o*-Dichlor-benzol. Der Schmelzpunkt, gemessen mit einem unter Stickstoffdruck stehenden Thermometer von normaler Länge, lag bei 475° (unkorr.). Der Kohlenwasserstoff ist nur beim Sieden in den genannten Lösungsmitteln sowie in Chinolin oder Dekalin etwas löslich. Für die Ausführung der Mikro-analyse sind wir Hrn. Dr. Richard Kuhn zu großem Dank verpflichtet.

6.423, 5.226 g Subst.: 22.17, 18.082 mg CO₂, 3.215, 2.677 mg H₂O.

Ber. C 94.4, H 5.6. Gef. C 94.12, 94.37, H 5.60, 5.73.

Für eine Mol.-Gew.-Bestimmung reichte die Löslichkeit der Substanz nicht aus.

Für die kristallographische Untersuchung des Sexiphenyls sind wir Hrn. Dr. Steinmetz aufrichtig dankbar, der uns darüber Folgendes mitteilt: »Sehr kleine, dünne Blättchen von rhombischem Umriß. Auslöschungsrichtung die Diagonalen. Schwingungsrichtung der rascheren Welle die größere Diagonale. Achsen-ebene die größere Diagonale. Spitze Bisectrix normal zur Blättchenebene. Scheinbare Winkel der optischen Achsen nahe 90°, daher rhombisches System. Spitzer Winkel der Rhomben etwa 72°.« Wir haben aus Nitro-benzol einmal die Bildung haarfeiner, langgestreckter, etwas gekrümmter Prismen beobachtet, die später in die Blättchen übergingen.

Versuche, das Jod-terphenyl mittels Natriums oder Kupferpulvers in Sexiphenyl überzuführen, waren ergebnislos oder viel ungünstiger verlaufen:

1. 0.5 g Jod-terphenyl wurden in 250 ccm absol. Äther mit dünnem Natriumdraht am Rückflußkühler 4 Tage gekocht. Das Jodid blieb unverändert. 2. 0.5 g Jodid wurden mit 0.5 g Naturkupfer C gemischt und in Kohlensäure-Atmosphäre 1/2 Stde. auf 270° erhitzt. Keine Reaktion. Bei 290° wurde ein Teil in Diphenyl-benzol verwandelt, das sublimierte. 3. 1 g Jodid, mit Kupferpulver und Dekalin im Einschlußrohr auf 270° erhitzt, ergab keine Reaktion. Bei 340° wurde Diphenyl-benzol gebildet (0.5 g zurückgewonnen). 4. Mit aktivem Kupferpulver, das nach J. Piccard mittels Chromchlorürs bereitet war, fand in Nitrobenzol-Lösung bei 200—250° keine Reaktion statt, bei 4-stdg. Erhitzen auf 280° trat Dunkelfärbung ein. Dagegen gelang

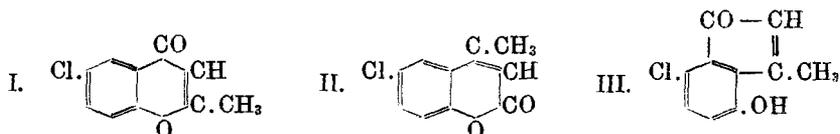
es mit diesem Kupferpulver (1,5 g), durch trocknes Erhitzen bei 280–300° (1 Stde.) das ganze Jodid (1 g) umzusetzen. Das Hauptprodukt war auch hier zu unserer Überraschung wieder Diphenyl-benzol (0,5 g), das durch Aufnehmen des Sublimats und Ausziehen des Kupferrückstandes mit Benzol gewonnen wurde. Weitere Extraktionen mit siedendem Nitro-benzol lieferten beim Erkalten eine geringe Menge von Sexiphenyl in feinen Blättchen.

14. Georg Wittig:

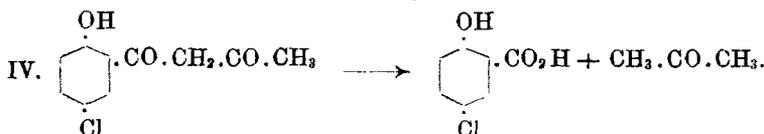
Über einfache Chromon- und Cumarin-Synthesen.

(Eingegangen am 24. Oktober 1923.)

Der Versuch, aus *p*-Chlor-*o*-aceto-phenol durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat den zugehörigen Ester zu gewinnen, führte wider Erwarten zu einem Gemisch von 2-Methyl-6-chlor-chromon (I) und 4-Methyl-6-chlor-cumarin (II). Denn die Be-



handlung des Reaktionsproduktes mit kochender Natronlauge lieferte nicht das Verseifungsprodukt *p*-Chlor-*o*-aceto-phenol. Vielmehr ergab die Untersuchung, daß sich 5-Chlor-salicylsäure und β -Methyl-5-chlor-cumarinsäure gebildet hatten, von denen diese unter Ringschluß als 4-Methyl-6-chlor-cumarin gefaßt wurde. Die Bildung der Salicylsäure läßt sich nur so erklären, daß sich das primär entstandene Chromon durch das Alkali zu einem Oxyphenyl-diketon (IV) aufspaltete, das dann weiter im Sinne folgenden Schemas zerfiel:



Die mögliche Bildung eines Oxy-chlor-methyl-indons (III) kommt nicht in Betracht, da das bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat auf *p*-Chlor-*o*-aceto-phenol erhaltene Gemisch keine alkali-löslichen Produkte enthielt.

Die Chromon-Cumarin-Bildung auf dem erwähnten Wege ist der Literatur nach nur an einem Beispiel, dem Resacetophenon¹⁾, bekannt. Trotz eingehender Untersuchungen konnten die Entdecker Nagai und Tahara die von ihnen isolierten Produkte nicht aufklären; erst v. Kostanecki²⁾ erkannte ihre Konstitution. Da die Versuche von Tahara³⁾, aus dem einfachsten Vertreter, dem *o*-Aceto-phenol, die entsprechenden Kondensationsprodukte zu fassen, scheiterten, schloß man voreilig, daß dieser Synthese keine allgemeinere Gültigkeit zukäme. Wie weit diese Annahme berechtigt ist, sollen meine Untersuchungen ergeben. Zwei weitere Phenole, die bisher der gleichen Kondensation unterworfen wurden, 3-Methyl-4-chlor-6-aceto-phenol und 4-Methyl-6-aceto-phenol, lieferten

¹⁾ B. 25, 1284, 1292 [1892].

²⁾ B. 34, 102 [1901].

³⁾ B. 25, 1294 [1892].