

**188. Otto Gerngroß und Manfred Dunkel: Über eine Paraverkettung des Benzolringes, eine Erweiterung der Gattermannschen Diphenyl-Synthese und das Quinquiphenyl, die lineare Kette aus fünf Benzolkernen.**

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]

(Eingegangen am 18. März 1924; vorgetragen von Hrn. O. Gerngroß in der Sitzung vom 17. März 1924.)

Das eigentliche Ziel der Arbeit war, die Zersetzung von Diazoniumsalzen bei Gegenwart von Formaldehyd zu studieren, um vielleicht einen Ersatz der Diazogruppe gegen den Aldehydrest zu bewirken, der vom Anilin zum Benzaldehyd führen sollte<sup>1)</sup>. Daß Diazoniumsalze durch Formaldehyd unter stürmischer Stickstoff-Entwicklung in alkalischer Lösung zersetzt werden, beobachtete der eine von uns gelegentlich der Durchführung der Paulyschen Diazoreaktion mit gewissen Eiweiß-Abbauprodukten in formaldehyd-haltigen Lösungen. Da sich bald herausstellte, daß Formaldehyd in alkalischen Mitteln gegen Diazoniumsalz im wesentlichen reduzierend auftrat, wurde die Zersetzung in saurer Lösung mit Kupferpulver durchgeführt. Der Gedanke lag nahe, Diazoniumformiat, dessen Anion bei der erstrebten Reaktion am wenigstens störend wirken konnte, zu verwenden; unter Umständen sollte hier wenigstens der Säure-Rest in den Benzolkern eintreten, wie dies bei der bekannten Einführung des Arsinsäure-<sup>2)</sup> und des Sulfinsäure-Restes<sup>3)</sup> und der Nitrogruppe<sup>4)</sup> mit Kupferpulver oder Kupferoxydulverbindungen der Fall ist, eine Reaktion, die bei den Formiaten zu den Carbonsäuren führen mußte.

Die Bereitung von Benzoldiazoniumformiat, das als leicht zugängliche, in Wasser wenig lösliche Verbindung beschrieben ist<sup>5)</sup>, machte Schwierigkeiten; zunächst mußte festgestellt werden, daß das im Schrifttum erwähnte feste, kristallinische Präparat Diazoaminobenzol war. Die Darstellung festen kristallisierten Diazoniumformiates durch Diazotieren in organischen Mitteln mit Amylnitrit gelang uns nicht, wie ja auch Hantzsch<sup>6)</sup> mitteilt, daß Diazoniumacetate in fester Form nicht erhältlich seien. Die Diazotierung in wäßriger Lösung führte zu keinem Erfolg, da Ameisensäure und Nitrit miteinander unter massenhafter Kohlensäure-Entwicklung reagierten, und erst doppelte Umsetzung von Diazoniumsulfat mit Bariumformiat bei Gegenwart von mindestens 12 Mol. Ameisensäure (bei geringerer Acidität entstand auch Diazoaminobenzol) lieferte reine Benzoldiazoniumformiat-Lösung. Alle Versuche, aus solchen Lösungen mit Kupferpulver bei Gegenwart von Formaldehyd Benzaldehyd zu gewinnen, schlugen fehl. Benzoesäure

<sup>1)</sup> Paul Jacobson schreibt in Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie, Leipzig 1902, Bd. II, 1. Teil, S. 296: »Die unter Stickstoffabgabe verlaufenden eigentlichen Diazoreaktionen . . . weisen immerhin noch einige Lücken auf; so sei z. B. darauf hingewiesen, daß die bisher nicht ausführbare Umwechslung der Diazogruppe gegen die Formylgruppe —CHO, welche einen Übergang von den Aminen zu den Aldehyden gestatten würde, praktisch ein sehr erhebliches Interesse böte«.

<sup>2)</sup> H. Bart, A. 429, 60 [1922].

<sup>3)</sup> L. Gattermann, B. 32, 1136 [1899].

<sup>4)</sup> T. Sandmeyer, B. 20, 1494 [1887]; J. Meisenheimer und Witte, B. 36, 4153 [1903].

<sup>5)</sup> C. Culmann und K. Gasiorowski, J. pr. [2] 40, 107 [1889]; vergl. auch E. Bamberger, B. 28, 832 [1895], Fußnote, der dieselbe Feststellung wie wir bereits gemacht hat.

<sup>6)</sup> A. Hantzsch, B. 28, 1742 [1895].

war nur andeutungsweise feststellbar<sup>7)</sup>. Es soll damit keineswegs gesagt sein, daß die Reaktionen bei eingehender Beschäftigung mit ihnen nicht doch zu verwirklichen wären.

Bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische durch Ausschütteln mit Äther und nach Befreiung der Äther-Extrakte von sauren und basischen Bestandteilen wurden schwarzbraune teerige Massen erhalten, aus denen beim längeren Stehen bei Zimmertemperatur prachtvoll irisierende Krystallblättchen krystallisierten. Sie erwiesen sich bei näherer Untersuchung als *p*-Diphenyl-benzol; außerdem waren wesentliche Mengen Diphenyl entstanden. Die Entstehung des Diphenyl-benzols war also vielleicht durch eine Reaktion zwischen noch nicht zersetztem Diazoniumsalz und Diphenyl zu erklären<sup>7a)</sup> und die Gattermannsche Diphenyl-Synthese<sup>8)</sup> (vergl. die folgende Arbeit) in analoger Weise durch Verkuppeln der Diazoverbindung mit intermediär gebildetem Benzol. Bei dem systematischen Studium der Reaktion zeigte es sich, daß zu ihrem Gelingen offenbar außer dem Kupferpulver ein gemeinsames Lösungsmittel für das Diazoniumsalz und den Kohlenwasserstoff, das auch gleichzeitig als Reduktionsmittel wirken konnte, nötig war — bei Gattermann wäßriger Alkohol, im vorliegenden Falle starke Ameisensäure. Die günstigsten Bedingungen fanden wir, als wir Anilinsulfat in Eisessig mit Amylnitrit diazotierten, Eis-Ameisensäure als Reduktionsmittel zufügten und langsam die Diazoverbindung bei 0—2° mit Kupferpulver zersetzten. Unter diesen Umständen bildeten sich außer Diphenyl nicht nur wesentliche Mengen von Diphenyl-benzol (Terphenyl), sondern auch die höheren Glieder einer typischen Paraverkettung des Benzolringes, von denen wir durch Sublimation im Hochvakuum der Volmer-Pumpe ziemlich mühelos das bereits bekannte 4,4'-Diphenyl-diphenyl<sup>9)</sup> vom Schmp. 320° (Quaterphenyl) und das noch nicht bekannte *p*-Diphenyl-*p'*-diphenyl-benzol vom Schmp. 389° (Quinquiphenyl)<sup>10)</sup> isolieren konnten. Geringe Mengen noch höher schmelzender und sublimierender Kohlenwasserstoffe, die im Hochvakuum-Sublimationsapparat zurückblieben, wurden vorläufig nicht untersucht. Die durch ihre viel tieferen Schmelzpunkte und andere Löslichkeitsverhältnisse im Vergleich zur *p*-Reihe verschiedenen Glieder der *m*- und *o*-Reihe waren niemals auffindbar.

Die Ausbeute bei dieser eine Modifikation der Gattermannschen Diphenyl-Synthese darstellenden Methode war nicht unerheblich. Aus 85 g Anilin wurden 7.2 g = 10.3 % reines Diphenyl und 17.1 g = 24.8 % der rohen sublimierten *p*-Kohlenwasserstoffe, im ganzen also 35.1 % der Theorie gewonnen. Daß in der Verbindung vom Schmp. 389° tatsächlich das Quin-

<sup>7)</sup> Über Einzelheiten dieses Teiles der Arbeit vergl. die Dissertation von M. Dunkel: »*p*-Diphenyl-benzol, *p*-Diphenyl-diphenyl und *p*-Diphenyl-*p*-diphenyl-benzol als primäre Produkte bei der Zersetzung von Benzoldiazoniumsalzen«, Technische Hochschule Charlottenburg, 1923.

<sup>7a)</sup>  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + C_6H_5 \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5 + N_2 + HCl$ .

<sup>8)</sup> L. Gattermann und Ehrhardt, B. 23, 1226 [1890].

<sup>9)</sup> F. Ullmann, G. M. Meyer, O. Löwenthal und E. Gilli, A. 332, 52 [1904].

<sup>10)</sup> Wir greifen die von R. Pummerer und K. Bittner, B. 57, 84 [1921], vorgeschlagene kurze und einprägsame Bezeichnung Ter-, Quater-, Quinquiphenyl usw. -phenyl für die Glieder der linearen Benzolverkettung auf, obwohl sie, was ja schon diese Autoren hervorhoben, unkorrekt ist, da die Verbindungen Phenyl- und Phenylen-Reste enthalten.

quiphenyl vorlag, das in der vom Diphenyl bis zum Sexiphenyl<sup>11)</sup> reichen-  
den Serie noch fehlte, ist durch die Analyse nicht sicherzustellen, da  
diese bei derartigen Kohlenwasserstoffen kein Unterscheidungs-  
mittel für die höheren Glieder der Reihe bildet. Leider versagte aber auch die Mol.-Gew.-  
Bestimmung infolge der Schwerlöslichkeit der Verbindung. Die reine Sub-  
stanz war in Xylol und Pyridin selbst im Verhältnis 1:1000 nicht löslich,  
sie benötigte zur Lösung ca. 150 Tle. siedendes Chinolin, 320 Tle. Nitrobenzol  
und 550 Tle. Phenol. Auch die Campher-Methode nach Rast<sup>12)</sup>, mit der  
wir übungshalber mit dem Terphenyl und Quaterphenyl Mol.-Gew.-Bestim-  
mungen durchgeführt und gute Resultate erlangt hatten, versagte, da die  
Löslichkeit des Quinquiphenyls beim Schmelzpunkt des Camphers nur 1:250  
war, was einer Depression von nicht einmal 0.5° entspräche.

Das von R. Pummerer und seinen Mitarbeitern<sup>13)</sup> ausgebildete  
schöne Verfahren, mit welchem man den Amino-phenyl-Rest zum Aufbau  
linearer Phenylketten bisher in Benzol und Diphenyl einführen kann, bot uns  
jedoch das Ausgangsmaterial zu einer konstitutiv-chemisch sicheren Synthese  
des in Frage stehenden Kohlenwasserstoffes. Wir stellten aus dem durch  
Verkuppeln von Azobenzol-Chlorhydrat und Diphenyl mit  
wasserfreiem Aluminiumchlorid gut zugänglich gewordenen *p*-Amino-ter-  
phenyl, das *p*-Jod-terphenyl, das R. Pummerer und K. Bittner<sup>14)</sup>  
auch kürzlich in gleicher Weise gewonnen haben, her. Diese Autoren ver-  
kuppelten das *p*-Jod-terphenyl nach der Ullmannschen Methode<sup>15)</sup> zu dem  
*p*-Sexiphenyl, der lineren Kette aus 6 Benzolkernen. In Anlehnung an die-  
sen Versuch gelang es, durch Eintragen von Silber-Pulver in eine rasch  
auf 320° erhitzte Schmelze von Jod-terphenyl und einem Überschuß von  
Jod-diphenyl, das *p*-Quinquiphenyl darzustellen, das, durch Va-  
kuumsublimation und Umlösen aus Chinolin gereinigt, sich als identisch mit  
dem Produkt vom Schmp. 389° erwies, das wir durch die Paraverkettung bei  
der einfachen Zersetzung des Benzoldiazoniumsalzes mit Kupferpulver er-  
halten hatten. Es sei übrigens bemerkt, daß mit dieser nur als Konstitutions-  
beweis durchgeführten Synthese über die Jodverbindungen die Brauchbarkeit  
der Ullmannschen Methode auch zum Aufbau von Phenyl-Phenyl-Ketten  
mit ungerader Benzolzahl erwiesen worden ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### Diazotieren in ameisensaurer Lösung.

10.2g Anilin werden, in 15.5 ccm 65-proz. Ameisensäure und 100 ccm Wasser ge-  
löst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert<sup>16)</sup>. Es scheidet sich ein  
dicker Niederschlag ab, der durch Schmelzpunkt und nach Umlagerung in Amino-  
azobenzol als Diazoaminobenzol erkannt wird. Bei allmählicher Erhöhung der Säure-  
Konzentration geht die Ausbeute an Diazoniumsalz, die nach Altschul<sup>17)</sup> be-  
stimmt wird, durch ein Maximum. Zur Anwendung kommen 10 ccm *n*/<sub>10</sub>-Anilinlösungen,  
welche steigende Mengen Ameisensäure enthalten.

11) R. Pummerer und K. Bittner, l. c.

12) K. Rast, B. 55, 1051, 3727 [1922].

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

14) R. Pummerer und K. Bittner, B. 57, 84 [1924].

15) F. Ullmann und Mitarbeiter, l. c.

16) C. Culmann und K. Gasiorowski, J. pr. [2] 40, 107 [1889].

17) J. Altschul, J. pr. [2] 54, 508 [1896].

Mol.	Säure	R-Salz-Verbrauch = $\frac{0}{10}$ diazotiert
1	HCl	9.2 ccm
2 $\frac{1}{2}$	H. COOH	6.3 »
5	»	7.1 »
7 $\frac{1}{2}$	»	6.96 »
10	»	6.93 »
25	»	6.9 »
		100
		68.5
		77.2
		75.8
		75.4
		75.0

Die Ursache des Abfalls in hohen Konzentrationen ist in der Bildung von Formanilid und in der Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und Ameisensäure, die zur Kohlensäure-Bildung führt, begründet<sup>18)</sup>.

### Zersetzung von Diazoniumformiat mit Kupferpulver in stark ameisensaure Lösung.

30 g Anilin, in 59 g Schwefelsäure und 300 ccm Wasser gelöst, werden mit 23.1 g Natriumnitrit (90.5-proz.) in 150 ccm Wasser diazotiert und nach Zugabe von 175 g 78.5-proz. Ameisensäure mit 136.8 g Bariumformiat in 600 ccm Wasser umgesetzt; in das nicht weiter von Bariumsulfat befreite Reaktionsgemisch werden innerhalb 3 Stdn. bei 8–10° unter Turbinieren 40 g Kupferpulver gegeben, nach welcher Zeit die Diazoniumverbindung vollkommen zersetzt ist. Nach der Neutralisation mit Soda wird ausgeäthert, der ätherische Extrakt mit 2-n. Natronlauge und mit 10-proz. Schwefelsäure gewaschen. Die alkalischen Waschwässer enthalten lediglich 5.7 g Phenol, die sauren im wesentlichen 2.4 g Anilin. Der gewaschene und mit Natriumsulfat getrocknete Ätherauszug gibt beim Fraktionieren 4 g Benzol und als Rückstand 8.6 g eines schwarzbraunen, öligen Magmas, aus dessen Oberfläche irisierende Flitter sublimieren. Beim Erwärmen mit absol. Alkohol tritt vorübergehend Lösung, dann eine 2.2 g betragende gelbbraune, flockige Fällung ein, die, durch Lösen in warmem Essigester und Zusatz von absol. Alkohol gereinigt, bei 196° schmilzt. Durch Sublimation bei 160° und 14 mm werden aus ihr 0.3 g reines Terphenyl vom Schmp. 239°, als Rückstand der Sublimation eine geringe Menge hochschmelzender Kohlenwasserstoffe erhalten, die gemeinschaftlich mit den im Folgenden beschriebenen gleichartigen Sublimationsfraktionen untersucht und verarbeitet werden. Die alkohol. Laugen ergeben fraktioniert 3.1 g eines roten, alsbald erstarrenden Öles, das im wesentlichen aus Diphenyl besteht. Die ursprüngliche wäßrige Lösung, welche die mit Soda neutralisierten sauren Anteile enthält, wird vom Bariumsulfat abgehebert, durch Natronlauge auf dem Wasserbade von Kupfer befreit, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Um die im Äther befindliche Ameisensäure von der vielleicht entstandenen Benzoesäure zu trennen, wird nach Abdampfen des Äthers mit 50 ccm Alkohol und 5 g konz. Schwefelsäure durch Kochen am Rückflußkühler verestert, das mit Soda neutralisierte Gemenge ausgeäthert und fraktioniert. Der Rückstand im Kolben riecht deutlich nach Benzoesäure-ester und gibt auch nach dem Kochen mit etwas Natronlauge und Ansäuern den Geruch nach Benzoesäure, doch reicht die Menge für eine einwandfreie Identifizierung nicht aus.

### Zersetzung des Diazoniumsalzes mit Kupferpulver in Eisessig-, Eis-Ameisensäure.

#### Die Paraverkettung des Benzolringes.

85 g Anilin werden in einer heißen Lösung von 170 g konz. Schwefelsäure und 520 g Eisessig gelöst und nach raschem Abkühlen auf 5–10° mit 110 g Amylnitrit diazotiert. Nach Zusatz von 50 g Eis-Ameisensäure werden unter lebhaftem Turbinieren bei 0–2° zunächst 10 g, dann allmählich inner-

<sup>18)</sup> Experimentelle Einzelheiten bei M. Dunkel, Dissertat., Technische Hochschule Charlottenburg, 1923, woselbst auch vergebliche Versuche, aus Anilin-, 1,3,4-Xylidin- und *p*-Chloranilin-formiat in Eisessig mit Amylnitrit und Äther feste Diazoniumformiate zu gewinnen, beschrieben sind.

halb 3 Stdn. noch 40 g Kupferpulver eingetragen. Nach 4 Stdn. ist die Zersetzung, durch Tüpfeln gegen R-Salz nachweisbar, beendet. Nun wird mit Wasserdampf destilliert bis kein Diphenyl mehr übergeht, das stark ameisen-saure Destillat mit Natronlauge neutralisiert, ausgeäthert, der Ätherextrakt mit 10-proz. Schwefelsäure und 2-n. Natronlauge gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das in ihm enthaltene Amylacetat und Diphenyl durch Destillation getrennt. Der Kohlenwasserstoff ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein und macht  $7.2\text{ g} = 10.3\%$  der Theorie aus. Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation scheidet nach dem Erkalten in großen Mengen einen ockerfarbigen, flockigen Niederschlag ab, der sich beim Abstumpfen mit Soda vermehrt; er wird zusammen mit dem Kupferpulver abgesaugt, das Filtrat ausgeäthert, der Äther gewaschen, getrocknet, verdampft und der Rückstand zu dem sorgfältig mit Wasser ausgewaschenen Gemisch des Kupferpulvers und der Kohlenwasserstoffe gegeben, das Gemenge bei  $120^\circ$  unter häufigem Zerteilen und Umrühren getrocknet, bis es in der Kälte gut pulverisierbar geworden ist. Das graubraune Pulver wird nun in einer Kupferblase, in deren Öffnung mit Wasserglas und Asbestpulver ein gebogenes Glasrohr eingekittet ist, in einem Graphitbad erhitzt. Das Rohr wird mit einem Gummistopfen in einen Destillierkolben gesteckt, dessen Ansatzrohr in eine eisgekühlte Saugröhre taucht, an der das Vakuum angeschlossen wird. Das Vakuum in dieser Apparatur beträgt 30 mm. Die Sublimation beginnt bei  $135^\circ$ . Wenn die Badtemperatur allmählich auf  $200^\circ$  gestiegen ist, wird abkühlen gelassen, die Blase geöffnet, der zusammengebackene Rückstand fein gepulvert und dann bis über  $400^\circ$  im Vakuum erhitzt. Jetzt ist das Kupferpulver frei von flüchtigen Bestandteilen. Die bei niederen Temperaturen sublimierenden Kohlenwasserstoffe sind hellgelb, die später übergehenden dunkler gefärbt. Ihre Gesamtmenge ist 17.1 g, das ist  $24.8\%$  der Theorie.

Sie werden mit 150 g Benzol im »Soxhlet« extrahiert. Als fast unlöslich bleiben 2.5 g, in der Hauptsache aus Quinquiphenyl und weniger Quaterphenyl bestehend, in der Extraktionshülse. Als Schwerlösliches krystallisieren aus dem Benzol beim Erkalten 3.2 g, hauptsächlich Quaterphenyl mit wenig Terphenyl, aus. Durch Einengen des Filtrates auf das halbe Volumen wird eine leicht lösliche Fraktion, 2.4 g, im wesentlichen Terphenyl und etwas Quaterphenyl, erhalten, während beim vollkommenen Verdampfen des Lösungsmittels noch 4.4 g Rückstände verbleiben. Dieser Rückstand ergibt bei der Vakuumdestillation bei 14 mm zwischen  $215\text{--}240^\circ$  2.2 g Terphenyl. Die anderen Fraktionen werden alle gesondert behandelt, zunächst fein gepulvert, bei 14 mm und Ölbadtemperatur von etwa  $200^\circ$  von Terphenyl befreit, von dem man als Gesamtausbeute 5.4 g gewinnt. Die höhermolekularen Anteile werden im Hochvakuum der Volmer-Pumpe<sup>19)</sup> bei etwa  $\frac{1}{100}$  mm aus einem in einem senkrecht angeordneten Glasrohr befindlichen Näpfchen sublimiert, in dessen Boden ein Glasstäbchen eingeblasen ist, das am oberen Ende ein trichterförmiges Schirmchen trägt, so daß die sublimierten Anteile nicht zurückfallen können. Nach Beendigung des Versuches lassen sich Trichter und Näpfchen mit einem Draht herausziehen, wobei die an die Wände sublimierten Teile, von dem Trichter abgestreift, sich in seinem durch den Glasstab verschlossenen Boden sammeln.

<sup>19)</sup> Hrn. Prof. Volmer sind wir für die Überlassung der Pumpe und das Blasen der Vakuumapparatur zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

Das Quaterphenyl beginnt im Hochvakuum merklich schnell bei 180° zu sublimieren, die Sublimationsgeschwindigkeit ist lebhaft bei 215°. Die Ausbeute an fast reinem Kohlenwasserstoff ist 1.6 g. Bei 270° setzt wieder starke Sublimation ein, und bei 285—290° geht das Quinquiphenyl, wenn auch nur langsam, über. Gesamtausbeute 0.4 g. Im Rückstand sind noch höher sublimierende Bestandteile enthalten, deren Untersuchung wir vorläufig zurückgestellt haben.

Reinigung  
und Eigenschaften der Para-Benzol-Kohlenwasserstoffe.  
Terphenyl.

Das sublimierte Präparat ist ganz schwach gelb gefärbt und schmilzt bei 205°. Einmaliges Umkrystallisieren aus der 22-fachen Benzolmenge bringt den Schmelzpunkt auf 209.5°, der sich nun nach dem Umkrystallisieren aus der 30-fachen Benzolmenge nicht mehr ändert.

0.1086 g Subst.: 0.3732 g CO<sub>2</sub>, 0.0592 g H<sub>2</sub>O. — Mol.-Gew. in siedendem Benzol: 0.2635 g Subst. in 8.75 ccm:  $\Delta = 0.43^\circ$ ; in 13.9 ccm:  $\Delta = 0.273^\circ$ .  
C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 93.87, H 6.13, Mol.-Gew. 230. Gef. C 93.72, H 6.10, Mol.-Gew. 214, 210.

Die Identifizierung geschah ferner durch Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung mit einem nach Möhlau und Berger<sup>20)</sup> aus Benzoldiazoniumchlorid und geschmolzenem Diphenyl bei Gegenwart von Aluminiumchlorid hergestellten Präparat, das übrigens eine nicht entfernbare Verunreinigung enthielt, so daß der Schmelzpunkt nicht über 207.5° zu bringen war. Die Originalarbeit gibt ihn bei 205° an. Es darf bemerkt werden, daß unser Verfahren für die präparative Darstellung von Terphenyl dem beschriebenen in bezug auf Ausbeute und Einfachheit weit überlegen ist. Der reine Kohlenwasserstoff fluoresciert entgegen anderen Literaturangaben in Benzol-Lösung nicht, zeigt auch in konz. Schwefelsäure keine Rotfärbung und nicht die anderwärts beschriebenen unangenehmen reibungselektrischen Erscheinungen. Er ist schwer löslich in siedendem Alkohol, etwas löslich in Essigester und Äther, löslich in der 22-fachen Menge siedendem Benzol, leicht löslich in warmem Amylacetat und Nitrobenzol.

Quaterphenyl.

Das sublimierte Präparat schmilzt bei 302° und ist leicht citronengelb gefärbt. Zur weiteren Reinigung wird es mit 50 Tln. Benzol ausgekocht, aus der 30-fachen Menge Benzoessäure-äthylester und endlich noch aus Pyridin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt erreicht entsprechend den Angaben von F. Ullmann<sup>21)</sup> den konstanten Wert von 320°.

0.1425 g Subst.: 0.4917 g CO<sub>2</sub>, 0.0751 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 94.1, H 5.92. Gef. C 94.14, H 5.92.

Die Molekulargewichts-Bestimmung führten wir übungshalber nach der K. Rastschen<sup>22)</sup> Campher-Methode unter Verwendung eines in  $\frac{1}{10}^\circ$  geteilten Thermometers durch, nachdem wir uns mit Terphenyl von ihrer Brauchbarkeit für unsere Zwecke überzeugt hatten — allerdings erst bei Verwenden von synthetischem, über das Semicarbazon gereinigtem Campher vom Schmp. 178.7°. Die Schwerlöslichkeit des Quaterphenyls zwingt selbst bei dieser Methode zum Arbeiten bei sehr niederen Konzentrationen —  $\frac{1}{10}^\circ$ -n. —, wobei die Methode ziemlich nahe an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit angelangt ist.

<sup>20)</sup> R. Möhlau und R. Berger, B. 26, 1998 [1893].

<sup>21)</sup> F. Ullmann und Mitarbeiter, A. 232, 53 [1904].

<sup>22)</sup> K. Rast, B. 55, 1051, 3727 [1922].

3.1 mg Sbst., 100.9 mg Campher:  $\Delta$  beob. 4.2°, ber. 4.0°. — 3.5 mg Sbst., 99.7 mg Campher:  $\Delta$  beob. 4.4°, ber. 4.54°.

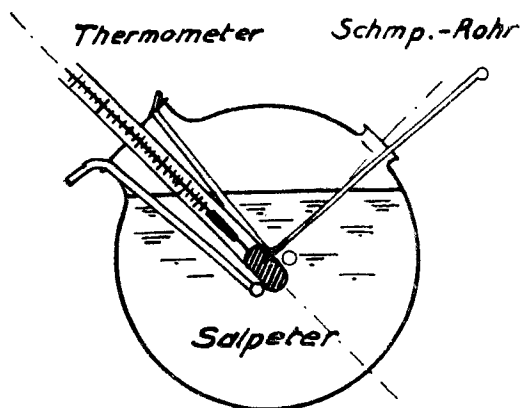
$C_{24}H_{18}$ . Ber. Mol.-Gew. 310. Gef. Mol.-Gew. 295, 319.

Das Präparat gibt mit konz. Schwefelsäure keine Färbung, ist so gut wie unlöslich in Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Eisessig, löst sich in 500 Tln. siedendem Benzol, ist leichter löslich in siedendem Nitrobenzol, Chinolin, Benzoesäure-ester, Amylacetat, Xylol und Pyridin, von dem 110 ccm zur Lösung von 0.32 g Substanz nötig sind.

### Quinquiphenyl.

Der im Hochvakuum sublimierte schwach gelb gefärbte Kohlenwasserstoff schmilzt bei etwa 370°. Er wird zur Reinigung zunächst mit der 100-fachen Menge Xylol ausgekocht und dann bis zur Konstanz des Schmelzpunktes, d. i. 3-mal aus Chinolin, aus dem er in farblosen, gebogenen Nadelchen herauskommt, umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt, mit einem abgekürzten, von der Physikalischen Reichsanstalt geeichten, von 350—420° reichenden Thermometer bestimmt, liegt scharf bei 388.5°. Bei 385° ist die geschmolzene Substanz bereits wieder zu großen, plattenförmigen, völlig farblosen Krystallen erstarrt.

Die zuverlässige Schmelzpunkts-Bestimmung derartig hochschmelzender und sublimierender Substanzen bereitet Schwierigkeiten. Ein Apparat nach Art des P. Rassfeldtschen<sup>23)</sup> befriedigte in unserem Falle nicht. Sehr bewährt hat sich hingegen ein einfacher, leicht im Laboratorium herzurichtender Apparat, den der eine von uns<sup>24)</sup> aus einem Jenaer Glaskolben mit abgesprengtem Hals von etwa 100 ccm Inhalt mit 2 Tuben zusammenstellte. Durch die ursprüngliche Halsöffnung wird ein



einfaches Glasgestell aus 3 oben abgeboogenen Glasstäben, die durch einen Glasring unten zusammengehalten werden und ferner das abgekürzte Thermometer eingeführt. Es ruht mit der Quecksilberkugel unten in dem Glasgestell und wird oben durch loses Anbinden an einem Draht-Stativ unterstützt. Der andere etwa 80° von dem ersten entfernt liegende Tubus (vergl. die nebenstehende Abb.) dient zur Einführung der Substanz im zugeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen, dessen unteres Ende direkt auf dem Quecksilbergefäß des Thermometers aufruhrt.

Als Badflüssigkeit dient das durch Umkrystallisieren gereinigte eutektische Gemisch: 54.5% Kali- und 45.5% Natronsalpeter, das gepulvert in den leeren Kolben gebracht, gleich nach der Schmelze trübe, nach  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen auf 360—390° absolut klar ist, so daß man besser als im Schwefelsäurebad beobachten kann. Nach beendeter Probe wird der geschmolzene Salpeter in eine Porzellanschale gegossen, die Schmelze für einen neuen Versuch gepulvert.

Der reine Kohlenwasserstoff ist selbst in der 1000-fachen Menge siedendem Xylol und Pyridin nicht, in Benzoesäure-äthylester schwer löslich. Die Löslichkeit in siedendem Chinolin ist etwa 1:150, in Nitrobenzol 1:320, in Phenol 1:550. Die letzten beiden Mittel, mit denen Molekulargewichts-Bestimmungen versucht wurden, versagen wegen ihres geringen Lösungs-

<sup>23)</sup> P. Rassfeldt, J. pr. [2] 92, 467 [1915]. <sup>24)</sup> M. Dunkel.

vermögens, desgleichen die Methode von Rast, auf die wir viel Hoffnung gesetzt hatten. Die Löslichkeit beim Schmelzpunkt des Camphers beträgt 1:250, was einer Depression von nicht einmal  $0.5^\circ$  entspricht — ein so geringer Betrag, daß an eine Verwendung der Methode in unserem Falle leider nicht zu denken ist.

5.213 mg Subst.: 17.96 mg  $\text{CO}_2$ , 2.45 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}$ . Ber. C 94.20, H 5.80, Gef. C 93.96, H 5.23.

Für die Durchführung der Mikroanalyse sind wir Hrn. Prof. E. Philipp, Wien, sehr zu Dank verpflichtet.

### Darstellung von Quinquiphenyl aus Jod-terphenyl und Jod-biphenyl.

(Nach Versuchen von Richard Jonas.)

Zur Herstellung des *p*-Amino-terphenyls hielten wir uns an die Vorschrift Pummerers und seiner Mitarbeiter<sup>25)</sup>, jedoch setzten wir nach der Benzol-Extraktion des durch Versetzen mit Eis-Salzsäure gewonnenen Chlorhydrates die Base nicht mit Ammoniak in Freiheit, sondern sublimierten das Salz im Hochvakuum. Bei  $190\text{--}200^\circ$  geht die Hauptmenge als fast rein weißes Sublimat über. Die mit Ammoniak nunmehr abgeschiedene Base zeigt den Schmp.  $200^\circ$  und in Benzol-Lösung nicht die mindeste Fluorescenz, die also offenbar auf eine geringe, durch die Vakuumsublimation des Chlorhydrates entfernte Verunreinigung zurückzuführen ist. Für die Darstellung des Jod-terphenyls haben wir unmittelbar das sublimierte Chlorhydrat verwendet, von dem 5 g, in 13 ccm 37-proz. Salzsäure und 50 g Eis fein suspendiert, mit 1.5 g Natriumnitrit, das trocken eingeführt wird, unter Eiskühlung diazotiert werden. Das über Nacht im Eisschrank aufbewahrte gelbliche Diazogemisch wird allmählich in eine konz. Lösung von 10 g Jodkalium in 10 ccm Wasser eingetragen, 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, der Jodkörper abgenutzt, mit konz. Natriumbisulfit und verd. Natronlauge gewaschen, getrocknet, im Hochvakuum bei etwa  $180\text{--}190^\circ$  sublimiert. Das Sublimat schmilzt bei  $260^\circ$  und erreicht nach dem Umlösen aus der 20-fachen Menge Benzol den Schmp.  $246^\circ$  (unkorr.).

1.8 g ( $1/200$  Mol.) Jod-terphenyl und 2.8 g ( $2/200$  Mol.) Jod-diphenyl werden gut gepulvert und gemischt in einem kleinen Porzellantiegel unmittelbar in ein auf  $270\text{--}280^\circ$  erhitztes Graphitbad gebracht, in die Schmelze 2.1 g ( $4/200$  Mol.) Silberpulver (Kahlbaum) mit einem Thermometer eingeführt, die Temperatur rasch auf  $300^\circ$  gesteigert, dann noch 1 g Silberpulver zugefügt und die Schmelze unter dauerndem Rühren einige Minuten auf einer Innentemperatur von  $310\text{--}330^\circ$  gehalten, wobei viel Jod-diphenyl wegsublimiert. Die erkaltete goldgelbe Schmelze wird fein gepulvert, mit siedendem Benzol erschöpfend ausgezogen, wobei die unveränderten Jodverbindungen und Terphenyl, aber auch etwas Quaterphenyl, in Lösung gehen. Das Silberpulver, zusammen mit dem durch Benzol Nichtgelösten, wird ähnlich, wie schon beschrieben, im Hochvakuum fraktioniert sublimiert. Von  $150\text{--}160^\circ$  gehen sehr geringe Mengen Jod-diphenyl und Jod-terphenyl über, von  $185\text{--}200^\circ$  Quaterphenyl; von  $260\text{--}275^\circ$  sublimiert langsam Quinquiphenyl, das unscharf bei  $370\text{--}375^\circ$  schmilzt, durch einmaliges Umkrystallisieren aus der 150-fachen Menge Chinolin den Schmp.  $388^\circ$  erreicht. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem durch die Paraverkettung aus Anilin erhaltenen Produkt zeigt keine Depression, ist also identisch mit Quinquiphenyl. Eine vierte gelb gefärbte, unbedeutende Fraktion sublimiert zwischen  $350^\circ$  und  $360^\circ$ ; sie schmilzt von  $460^\circ$  bis  $465^\circ$  und enthält ohne Frage das Sexiphenyl Pummerers, das wir nicht weiter reinigten oder untersuchten.

<sup>25)</sup> R. Pummerer, J. Binapfel, K. Bittner und K. Schuegraf, B. 55, 3095 [1922].