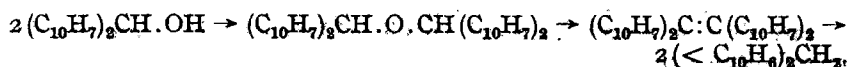


88. O. I. Magidson: Schließung des Fluoren-Ringes in der Di- α -naphthyl-methan-Reihe.

[Aus d. Synthet. Abteil. d. staatl. Chemisch-pharmazeut. Forschungsinstituts, Moskau.]
(Eingegangen am 12. Januar 1925.)

Schon Schmidlin und Massini¹⁾ haben die Bildung des Di- α -naphtho-fluorens beim Kochen von Di- α -naphthyl-carbinol in Essigsäure mit Zinkstaub und kleinen Mengen Salzsäure beobachtet und führten sie auf die wasserentziehende Wirkung des Chlorzinks zurück. A. E. Tschitschibabin hat nun gemeinsam mit dem Verfasser²⁾ Phosphorsäure auf Di- α -naphthyl-carbinol einwirken lassen, wobei 2 Produkte entstehen, das Di- α -naphtho-fluoren und ein Stoff, dem der Bau eines Tetra- α -naphthyl-äthylens zugeschrieben wurde. Zweck vorliegender Untersuchung ist es, den Mechanismus dieser Fluoren-Ringbildung näher kennen zu lernen.

Da bei kurzer Einwirkung von krystallisierter Phosphorsäure auf Di- α -naphthyl-carbinol stets etwas von dessen Anhydrid nachgewiesen werden konnte, war anzunehmen, daß die wasserentziehende Wirkung in erster Phase den entsprechenden Äther bildet; bei weiterer Wasserentziehung, welche Tetra- α -naphthyl-äthylene ergeben sollte, lagert sich dieser zum größten Teil in Di- α -naphtho-fluoren um:



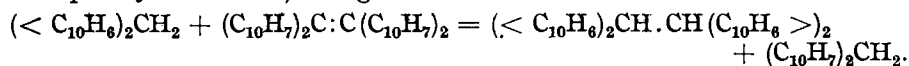
Die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Phasen des Vorganges sind offenbar ziemlich gleich groß; denn das Mischungsverhältnis der Endprodukte ist fast immer dasselbe, einerlei ob die Dauer der Erwärmung oder das Verhältnis der Ausgangs-Komponenten geändert wird: es entstehen etwa 65 % reines Di- α -naphtho-fluoren, 25 % eines schwer zu trennenden Gemisches von Di- α -naphtho-fluoren und Tetra- α -naphthyl-äthylen und 10 % des fast reinen Äthylens. Wenn bei längerem Erhitzen der Äther im Reaktionsgemisch fast völlig verschwunden ist, wird die Ausbeute an Tetra- α -naphthyl-äthylen dennoch merklich geringer, was auf die Rolle des Äthylens als Übergangsprodukt hinweist. Besonders deutlich wurde dies, als die Versuchsbedingungen im Sinne stärkerer Wasserentziehung und kürzeren Erhitzens abgeändert wurden. Bei Anwendung des Vakuums gelang es, die Zusammensetzung des Endgemisches derart abzuändern, daß das Tetra- α -naphthyl-äthylen Hauptprodukt und das Di- α -naphtho-fluoren Nebenprodukt wurde, sodaß ersteres infolge seines Vorwaltens leicht zu isolieren und rein darzustellen war.

Die Richtigkeit des angenommenen Reaktionsverlaufs wird auch dadurch bestätigt, daß das Tetra- α -naphthyl-äthylen in Eisessig beim Kochen mit Zinkstaub bei Gegenwart von Salzsäure, d. h. unter den Reaktionsbedingungen von Schmidlin und Massini (l. c.), Di- α -naphtho-fluoren ergab. Bedeutend komplizierter verläuft der Prozeß, wenn Tetra- α -naphthyl-äthylen mit Phosphorsäure im zugeschmolzenen Rohr auf hohe Temperatur erhitzt wird. Hierbei tritt zwischen dem intermediär gebildeten Di- α -naphtho-fluoren und noch unverändertem Tetra- α -naphthyl-äthylen eine Wechselwirkung derart ein, daß ersteres zu Di- α -naphthyl-methan dehydriert wird, und letzteres

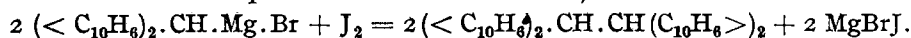
¹⁾ Schmidlin und Massini, B. 42, 2378 [1900].

²⁾ Z. 46, 1389 [1914].

unter doppelter Fluoren-Ringbildung gleichzeitig aber an der Äthylen-Doppelbindung Wasserstoff anlagert und in Bis-di- α -naphtho-fluorenyl (Tetra- α -naphthylen-äthan) übergeht:

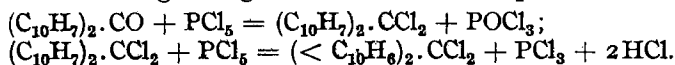


Von allen diesen Substanzen ist letzteres sehr beständig. Sein hoher Schmelzpunkt (345–350°), seine Schwerlöslichkeit selbst in siedendem Toluol oder Xylol weisen auf weitgehende innere Absättigung der chemischen Valenzen hin, worauf die leichte Entstehung und seine Beständigkeit zurückzuführen seien dürften. Zur Bestimmung seiner Konstitution stellten wir das Bis-di- α -naphtho-fluorenyl auch durch Einwirkung von Kupferpulver auf Di- α -naphtho-brom-fluoren dar, ferner durch Einwirkung von Jod auf Di- α -naphtho-fluoren-magnesiumbromid, das leicht aus Alkyl-magnesiumbromid und Di- α -naphtho-fluoren erhältlich ist³⁾:



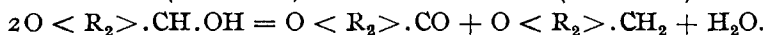
Derselbe Kohlenwasserstoff wurde offenbar auch von A. Wanscheidt erhalten, wie es nach seinen kurzen Referaten scheint⁴⁾.

Die charakteristische Eigenschaft der Derivate des Di- α -naphthyl-methans, leicht den Fluoren-Ring zu bilden, zeigt sich sehr klar bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Di- α -naphthyl-ke-ton. Hierbei entsteht statt des zu erwartenden Di- α -naphthyl-ke-tonchlorids unter Chlorwasserstoff-Entwicklung mit guter Ausbeute Di- α -naphtho-fluorenonchlorid:



Das Di- α -naphtho-fluorenonchlorid ist ebenso wie das Benzophenonchlorid durch die Beweglichkeit seiner Chloratome gekennzeichnet, die sich leicht mit Wasser umsetzen. Beim Kochen in Amylalkohöl bei Gegenwart von Schwefelsäure erhält man quantitativ in schönen, ziegelroten Blättchen das Di- α -naphtho-fluorenon: $(< C_{10}H_8 >)_2 . CCl_2 \rightarrow (< C_{10}H_8 >)_2 . CO$.

Die Reaktion der Phosphorsäure mit Di- α -naphthyl-carbinol, die so leicht zu Fluoren-Derivaten führt, bietet Interesse bei ihrer Anwendung auf das einfachste Diaryl-carbinol, das Benzhydrol. Schon Kliegl⁵⁾ beschrieb die Bildung des Fluoren-Ringes, des Phenyl-fluorens, bei der Einwirkung von Phosphorsäure auf Triphenyl-carbinol. Ich stellte Versuche an über die Wirkung der Phosphorsäure auf Benzhydrol und Xanthhydrol. In diesem Falle verläuft die Reaktion so, daß aus 2 Mol. Hydrol sich 1 Mol. Keton (Xanthon) und 1 Mol. Methan (Xanthen) bildet:



Beim Benzhydrol wurde außer dem entsprechenden Keton und Methan eine kleine Menge Tetraphenyl-äthylen erhalten, dessen Bildung der des Tetra- α -naphthyl-äthylens entspricht.

Das Tetra- α -naphthyl-äthylen⁶⁾ zeigt nicht die für die Äthylen-Bindung charakteristischen Eigenschaften, da es im Gegensatz zum Tetraphenyl-äthylen weder Brom noch Chlor aufnimmt. Ein weiterer Unterschied ergibt

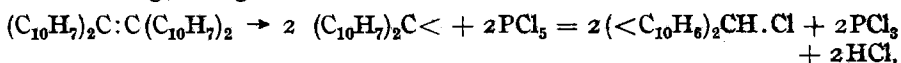
³⁾ Tschitschibabin und Magidson, l. c.

⁴⁾ A. Wanscheidt, Bericht des II. Mendelejeff-Kongresses, Nr. 8, S. 72 [1912]; auch *Ж.* 47, 759 [1915].

⁵⁾ Kliegl, *B.* 38, 284 [1905].

⁶⁾ Tschitschibabin und Magidson, l. c.

sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf beide Kohlenwasserstoffe. Tetraphenyl-äthylen liefert mit Phosphorpentachlorid glatt Benzophenonchlorid, das mit Wasser in Benzophenon übergeht. Bei Tetra- α -naphthyl-äthylen ist die Einwirkung verwickelter, hier bildet sich Di- α -naphtho-chlor-fluoren (Di- α -naphthylen-chlor-methan), das auch aus Di- α -naphtho-fluorenol und Chlorwasserstoff in Essigsäure dargestellt werden konnte. Die auch in diesem Falle eintretende Fluoren-Ringbildung kann so erklärt werden,

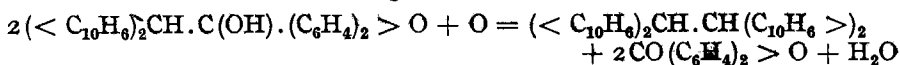


daß der in 2 Mol. Di- α -naphthyl-methylen dissoziierende Kohlenwasserstoff von Phosphorpentachlorid erst im Kern chloriert wird, dann durch Abspaltung von Chlorwasserstoff Fluoren-Ringschluß erfolgt, und nun sich Chlorwasserstoff an das Methylen-Kohlenstoffatom anlagert. Die Möglichkeit einer Dissoziation des Tetra- α -naphthyl-äthylens in Di- α -naphthyl-methylen⁷⁾ muß für so schwere Kohlenwasserstoff-Reste durchaus zugegeben werden, da schon eine große Zahl freier Radikale⁸⁾ bekannt ist. Die Fluoren-Ringbildung trat auch bei dem Versuch ein, das Molekulargewicht des Tetra- α -naphthyl-äthylens in Campher nach Rast⁹⁾ zu bestimmen, wobei unter Reduktion des Camphers Bis-di- α -naphtho-fluorenyl (Tetra- α -naphthylen-äthan) entsteht:



Es schien von Interesse, durch Einwirkung von Metallen auf Di- α -naphtho-fluorenonchlorid den Kohlenwasserstoff zu erhalten, den A. Wanscheidt (l. c.) in seinem Referat kurz beschrieben hat, an dessen Reinheit man aber zweifeln konnte. Durch Einwirkung von Kupfer auf die Benzol-Lösung unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit gelang es, das intensiv grüne Bis-di- α -naphtho-fluorenylen (Tetra- α -naphthylen-äthylen) in guter Ausbeute tatsächlich zu erhalten, das in einer Verdünnung von 1:10000 noch eine starke Grünfärbung gibt. Es kann zu Bis-di- α -naphtho-fluorenyl reduziert werden und addiert ebenso wie Tetra- α -naphthyl-äthylen kein Brom, wird aber bromiert. Das erhaltene Dibromderivat hat dieselbe intensiv grüne Farbe und dieselben physikalischen Eigenschaften, nur die Löslichkeit ist etwas vermindert.

Bei dem Versuch, das Di- α -naphtho-fluorenyl-magnesiumbromid mit Xanthon in Reaktion zu bringen, um das entsprechende Äthylen-Derivat zu bekommen, wurde ungeachtet offener Bildung von tertiärem Alkohol als Resultat neben unverändertem Xanthon Bis-di- α -naphtho-fluorenyl erhalten. Seine Bildung kann durch Einwirkung des Luft-Sauerstoffes auf den tertiären Alkohol zustande gekommen sein.



Es haben also die Derivate des Di- α -naphthyl-methans eine große Neigung, in solche des Fluorens überzugehen, und beim Entstehen des Di- α -naphtho-fluorens ist das Tetra- α -naphthyl-äthylen als Zwischenstadium anzusehen.

⁷⁾ Nef, A. 270, 267 [1892], 287, 265 [1895], 298, 202. [1897].

⁸⁾ P. Walden, Die Chemie der freien Radikale [1924].

⁹⁾ K. Rast, B. 55, 1051 [1922].

Beschreibung der Versuche.

I. Darstellung des Di- α -naphtho-fluorens und Tetra- α -naphthyl-äthylens.

Um die Ausbeute-Bedingungen an Di- α -naphtho-fluoren aus Di- α -naphthyl-carbinol bei der Einwirkung krystallisierter Phosphorsäure aufzuklären, wurden Versuche angestellt, bei denen das Mischungsverhältnis der Komponenten, die Temperatur und die Dauer des Erhitzens variiert wurden. Das Carbinol wurde im Mörser mit geschmolzener Phosphorsäure gemischt und die Mischung in einem Kolben im Ölbad erhitzt. Hierbei entweicht Wasser und sublimiert etwas Naphthalin; das Carbinol schmilzt und erstarrt bald zu einer festen, gelblichen Masse, die nach dem Abkühlen im Mörser mit Wasser verrieben, auf einem Filter bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen, getrocknet und in Benzol gelöst wird. Die erste Fraktion dieser Lösung lieferte Di- α -naphtho-fluoren, die folgenden Di- α -naphtho-fluoren, gemischt mit dem Äthylen oder dem einfachen Äther des Di- α -naphthyl-carbinols, oder das Äthylen allein. Die Produkte wurden nach ihrem Schmelzpunkte identifiziert (Di- α -naphtho-fluoren schmilzt bei 230°, das Äthylen bei 322°, der Äther, der mit konz. Schwefelsäure ebenso wie das Di- α -naphthyl-carbinol eine blaugrüne Färbung gibt, bei 246°. Das erhaltene Gemisch von Fluoren und Äthylen kann durch vielfache Krystallisation aus Benzol zum größten Teil in die Bestandteile zerlegt werden.

Die Ergebnisse der Versuche zeigt folgende Tabelle:

Ver- such Nr.	Menge des Carbinols	Menge der Phosphor- säure	Temperatur Grad	Dauer des Erhitzens in Min.	Ausbeute in % der Theorie			
					Äther	Fluoren	Mi- schung	Äthylen
1	8	12	155—190	40	—	38	14	8
2	8	12	145—165	40	20	35	3	—
3	8	12	150—162	120	—	30	12	10
4	7	7	140—153	40	20	25	25	—
5	7	5	155—170	200	—	40	10	10
6	7	21	160—175	50	—	50	18	—
	Äther							
7	3	5	165—170	100	—	40	20	—

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß eine Erniedrigung der Temperatur zum Auftreten des Äthers des Di- α -naphthyl-carbinols führt, und eine Verminderung der Phosphorsäure ebenfalls den Äther gibt. Längeres Erhitzen und erhöhte Temperatur veranlassen eine vollständigere Umsetzung. Der Versuch Nr. 7 wurde mit dem Äther angestellt und zeigt, daß die Reaktion sich in nichts von der des Di- α -naphthyl-carbinols selbst unterscheidet. Grob annäherungsweise sind die Ergebnisse, bei denen aller Äther reagierte, dieselben. Etwas ganz anderes erhält man bei Anwendung des Vakuums. Durch die nun erleichterte Wasserentziehung wird die Äthylen-Bildung beschleunigt, während die Schnelligkeit der Isomerisation unverändert bleibt, sodaß man das Tetra- α -naphthyl-äthylen leicht als Hauptprodukt erhalten kann. 10 g Di- α -naphthyl-carbinol und 15 g kryst. Phosphorsäure, sorgfältig gemischt, wurden bei 85 mm Druck 1 Stde. auf 160—170° erhitzt. Zuerst schmilzt das Carbinol, einige Wassertropfen destillieren ab, dann erstarrt der

organische Teil zu einer festen Masse. Aus der schließlich erhaltenen, mit Tierkohle gekochten und eingengten Benzol-Lösung gewinnt man Krystalle, die zwischen 200—300° schmelzen. Nach 3-maliger Krystallisation aus Benzol teilt sich das Gemisch, wobei zuerst Tetra- α -naphthyl-äthylen (35 % d. Th.), dann Di- α -naphtho-fluoren (30—35 % d. Th.) und zuletzt ein Gemisch beider Stoffe sich ausscheidet.

2. Die Isomerisation des Tetra- α -naphthyl-äthylens zum Di- α -naphtho-fluoren.

a) Durch Zinkstaub in Eisessig und einer Spur Salzsäure: 0.5 g Tetra- α -naphthyl-äthylen, 40 ccm Eisessig und ein Tropfen Salzsäure wurden mit 3 g Zinkstaub 7 Stdn. am Rückflußkühler gekocht; nach Verdünnen mit Wasser wurde Salzsäure zugesetzt, der flockige Niederschlag abgesaugt, sorgfältig mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Aus Benzol krystallisierten 0.3 g Di- α -naphtho-fluoren, Schmp. 228—230°.

b) Unter dem Einfluß von Phosphorsäure: Beim Erhitzen von Tetra- α -naphthyl-äthylen mit Phosphorsäure auf 160—170° während 5 Stdn. war keine Wirkung zu erkennen, erst gegen 240° tritt Reaktion ein; sie führt aber nicht direkt zum Di- α -naphtho-fluoren.

1.0 g Tetra- α -naphthyl-äthylen und 7 g Phosphorsäure wurden in einem mit Kohlensäure gefüllten Rohr 2½ Stdn. auf 235—245° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser behandelt, getrocknet und aus siedendem Xylol umkrystallisiert. Es wurden 0.45 g für Bis-di- α -naphtho-fluorenyl charakteristische (s. unten) Krystalle gewonnen, die im Luftbade in einer mit Kohlensäure gefüllten Capillare bei 335—340° schmolzen. Der bei dieser Reaktion frei werdende Wasserstoff reduziert das Tetra- α -naphthyl-äthylen zu Di- α -naphthyl-methan, wie aus folgendem Versuch hervorgeht.

2.5 g des schwer zu trennenden Gemisches von Di- α -naphtho-fluoren und Tetra- α -naphthyl-äthylen, das bei der Einwirkung von Phosphorsäure auf Di- α -naphthyl-carbinol erhalten war, wurden in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben 1½ Stdn. im Kohlensäurestrom auf 245—250° im Ölbad erhitzt. Alkalilauge absorbierte die Kohlensäure restlos. Das mit Alkohol gewaschene Reaktionsprodukt wurde trocken in kochendem Xylol gelöst, aus dem sich die für Bis-di- α -naphtho-fluorenyl charakteristischen, schwach gelblichen Krystalle abschieden, die in einer mit Kohlensäure gefüllten Capillare bei 336—340° schmolzen.

Der alkohol. Auszug hinterließ nach dem Verdampfen einen Rückstand, der nach dem Destillieren aus einer kleinen Retorte 0.3 g eines Stoffes gab, der aus Alkohol in schönen Nadeln* krystallisierte, Schmp. 106—107°. Eine mit Di- α -naphthyl-methan gemischte Probe schmolz bei 106°. 12

3. Synthesen des Bis-di- α -naphtho-fluorenyls (Tetra- α -naphthylen-äthans).

a) 2 g Di- α -naphtho-brom-fluoren, das aus Di- α -naphtho-fluorenyl mit Bromwasserstoff¹⁰⁾ erhalten war, wurden in einem Kölbchen mit 30 ccm Xylol und 5 g Kupferbronze (Naturkupfer C) am Rückflußkühler 1½ Stdn. gekocht, und nach Filtration der siedenden Lösung das Kupferpulver 2-mal mit heißem Xylol gewaschen. Nach dem Abkühlen schieden sich kleine, gut ausgebildete Krystalle ab, die, umkrystallisiert, in einer mit Kohlensäure gefüllten Capillare bei 338—343⁰¹¹⁾ zu einer grünen Flüssigkeit schmolzen.

¹⁰⁾ Tschitschibabin und Magidson, *Ж.* 46, 1396 [1914].

¹¹⁾ A. Wanscheidt gibt für das Bis-di- α -naphtho-fluorenyl den Schmp. 355° an. Wir erhielten je nachdem, ob im Luft- oder im Schwefelsäurebade gearbeitet wurde, 338—350°. Die Unstimmigkeit der Zahlen ist wohl auf die Schwierigkeit der genauen Bestimmung so hoher Schmelztemperaturen zurückzuführen.

In offener, mit Luft gefüllter Capillare verkohlt das Bis-di-naphtho-fluorenyl bei etwa 300°; unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton und kaltem Benzol, sehr wenig löslich in siedendem Toluol und Xylol.

0.1262 g Sbst.: 0.4382 g CO₂, 0.0571 g H₂O. — 0.1048 g Sbst.: 0.3641 g CO₂, 0.0490 g H₂O.

C₄₂H₂₈. Ber. C 95.06, H 4.94. Gef. C 94.70, 94.75, H 5.06, 5.23.

b) Die zweite Synthese beruht auf der Einwirkung von Jod auf Di- α -naphtho-fluorenyl-magnesium-bromid. Aus 3 g Bromäthyl und 0.7 g Magnesiumpulver wurde in ätherischer Lösung die magnesiumorganische Verbindung gewonnen, der Äther abgedampft und der Rückstand mit 25 ccm Xylol und 2.5 g Di- α -naphtho-fluoren versetzt. Beim Erhitzen auf 140° erfolgt Entwicklung von reichlich Äthan, die nach 5 Stn. beendet ist. Unter Abkühlen fügt man vorsichtig 6 g Jod bis zur Braunfärbung des Xylols hinzu, zersetzt das Reaktionsprodukt nach einiger Zeit mit Wasser und behandelt mit Bisulfit. Der abgeschiedene Niederschlag wird nach $\frac{1}{2}$ Stde. abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 1.2 g. Nach dem Umkrystallisieren aus kochendem Xylol lag der Schmelzpunkt in mit Kohlensäure gefüllter Capillare im Luftbade bei 335–341°.

4. Di- α -naphtho-fluorenonchlorid (Di- α -naphthylen-dichlor-methan).

10 g Di- α -naphthyl-ke-ton wurden mit 13 g Phosphor-penta-chlorid im Mörser verrieben und das Gemisch im Öl-bade am Luftkühler 5 Stdn. auf 145–155° erhitzt. Die Mischung schmilzt, entwickelt Chlorwasserstoff und erstarrt. Nach Beendigung des Erhitzens werden die flüssigen Chloride des Phosphors im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit trockenem Benzin im Mörser zerkleinert, nach dem Absaugen mit Benzin gewaschen und im Vakuum über Ätznatron getrocknet. Aus trockenem Benzol wurden 6 g. gut ausgebildeter, gelber Nadeln erhalten, die nach 2-maligem Umkrystallisieren bei 256–258° schmolzen. Aus der Mutterlauge wurde noch etwa 1 g unreiner Substanz gewonnen.

0.1167 g Sbst.: 0.1097 g AgCl. — C₂₁H₁₂Cl₂. Ber. Cl 21.18. Gef. Cl 21.21.

Das Di- α -naphtho-fluorenonchlorid, (< C₁₀H₆)₂CCl₂, ist leicht löslich in heißem Benzol, Toluol, Chloroform, sehr wenig löslich in Amylalkohol, unlöslich in Äther, Aceton, Alkohol und Benzin. Mit konz. Schwefelsäure gibt es nach einiger Zeit oder bei leichtem Erwärmen unter Chlorwasserstoff-Entwicklung die für Di- α -naphtho-fluorenon charakteristische schöne kirschrote Farbe.

Überführung des Chlorids in das Keton: 0.5 g Dichlorid wurden in 70 ccm siedendem Isoamylalkohol gelöst, nach leichtem Abkühlen 5 Tropfen konz. Schwefelsäure hinzugegeben, wieder zum Sieden erhitzt und einige Minuten darin erhalten. Nach dem Abkühlen schieden sich schöne, dunkelrote Nadeln ab, die abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und nach dem Trocknen aus siedendem Xylol umkrystallisiert wurden. Sie verflüssigten sich bei 266–267°, dem Schmelzpunkte des Di- α -naphtho-fluorenon. Ausbeute 0.35 g. Sehr schwer löslich in Benzol und Xylol.

5. Einwirkung der Phosphorsäure auf Benzhydrol.

Der Versuch sollte lehren, ob man, analog wie beim Di- α -naphthyl-carbinol, durch Einwirkung von Phosphorsäure auf Benzhydrol Fluoren

erhält. 12 g Benzhydrol und 25 g krystallinischer Phosphorsäure wurden 5 Stdn. im Einschmelzrohre auf 200° erhitzt. Der Inhalt des Rohres, das keinen Druck zeigte, wurde mit Benzol extrahiert, die Benzol-Lösung mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, das Benzol verjagt und der Rückstand im Vakuum aus dem Ölbad destilliert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten: 1. 180—195° bei 50 mm Druck 3.9 g, 2. 190—200° bei 54 mm Druck 2.5 g, 3. harziger Rückstand 2.6 g.

Fraktion 1 schied im Verlaufe von 3 Monaten 0.3 g feiner Krystalle ab, die mehreremale aus Alkohol umkrystallisiert bei 217—220° schmolzen. Eine mit Tetraphenyl-äthylen (Schmp. 221°) gemischte Probe gab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Die Mutterlauge zeigte den Geruch und die Eigenschaften des Diphenyl-methans und erstarrte in der Kälte zu einer festen Masse, die nach dem Lösen in Alkohol wohlausgebildete Krystalle des Diphenyl-methans vom Schmp. 21—22° liefert. Fraktion 2 erstarrte zu einer festen Masse von Benzophenon, das ungereinigt bei 35° schmolz.

Mithin entstehen bei der Einwirkung von Phosphorsäure auf Benzhydrol Tetraphenyl-äthylen, Diphenyl-methan und Benzophenon. Analoge Beobachtungen wurden bei der

6. Einwirkung von Phosphorsäure auf Xanthhydröl

gemacht: Beim Mischen von 5 g Xanthhydröl und 5 g geschmolzener Phosphorsäure im Mörser erfolgt Lösung mit brauner Farbe, die immer intensiver wird (Xanthoniumverbindung mit Phosphorsäure). Die Lösung erstarrt unter Selbsterwärmung sehr rasch zu einer gelbbraunen Masse, die in einem Kolben im Ölbad erhitzt wurde. Bei 100° wird die Masse heller und schmilzt bei 160—170°. Nach 2-stdg. Erhitzen bei dieser Temperatur wurde die Masse nach dem Abkühlen aus dem Kolben genommen, mit Wasser verrieben, gewaschen und in Alkohol gelöst. Durch Krystallisieren aus Alkohol wurden 2 Stoffe gewonnen: 1.7 g Xanthon, Schmp. 98—100°, das einen sehr angenehmen Geruch nach Apfelsinen besitzt, und 2.5 g Xanthon, Schmp. 170 bis 173°, löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Das erwartete Di-xanthylen wurde nicht erhalten¹²⁾.

7. Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Tetraphenyl-äthylen.

4.3 g Tetraphenyl-äthylen wurden mit 5.3 g PCl₅ gemischt und 5 Stdn. im Ölbad mit Luftkühler auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten bleibt der Kolbeninhalt flüssig; er wurde im Vakuum aus dem Ölbad fraktioniert. Das bei 30 mm und 180—195° übergehende Destillat wurde gesammelt; es ist Benzophenonchlorid. Ausbeute 3.5 g. 2 g desselben wurden unter Kochen in einer kleinen Menge 60-proz. Alkohol gelöst. Am folgenden Tage hatten sich schöne Nadeln von Benzophenon ausgeschieden, Schmp. 40—42°.

¹²⁾ Bei der Darstellung des Xanthons aus Salol (Seifert, J. pr. [2] 81, 478 [1885]) wurde aus den konz. alkohol. Mutterlaugen in gut ausgebildeten Prismen eine Substanz erhalten, die bei 109—111° schmolz und nach Eigenschaften und Analyse mit dem Phenylester der Phenyl-salicylsäure übereinstimmte. Ausbeute 2% des Xanthons. Mithin haben wir hier den Beweis, daß die Bildung des Xanthons aus Salol über die Phenyl-salicylsäure führt, was für die Richtigkeit der Ansichten Graebes, A. 254, 266 [1889], spricht, im Gegensatz zu den Anschauungen von Seifert (l. c.) und Strohbach, B. 84, 4136 [1901].

Der feste Rückstand im Kolben ergab nach Umkrystallisieren aus Alkohol 0.5 g reinen Tetraphenyl-äthylens.

8. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Tetra- α -naphthyl-äthylen.

2.5 g Tetra- α -naphthyl-äthylen, 10 g Phosphoroxychlorid und 2 g Phosphorpentachlorid wurden im Ölbad vorsichtig bis zum leichten Sieden des Oxychlorids erwärmt und 1 Stde. darin erhalten. Die rötliche Lösung schied nach dem Abkühlen feine, gelbe Nadeln ab, die, abgesaugt und getrocknet, nach 2-maligem Umkrystallisieren aus trockenem Benzol rein waren (1.3 g) und bei 220—222° schmolzen. Die Krystalle sind leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in heißem Benzol, wenig in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Ligroin und Äther. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit blaugrüner Farbe.

0.1272 g Sbst.: 0.0621 g AgCl. — 0.1514 g Sbst.: 0.0698 g AgCl.

$C_{21}H_{13}Cl$. Ber. Cl 11.8. Gef. Cl 11.7, 11.4.

Zum Identitätsnachweis wurde Di- α -naphtho-chlor-fluoren durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die essigsäure Lösung des Di- α -naphtho-fluorens im Einschmelzrohr bei der Temperatur des Wasserbades dargestellt. Es schmolz bei 224—225⁰¹³⁾, die Mischprobe bei 220—224°. Ferner wurde das aus Tetra- α -naphthyl-äthylen dargestellte Di- α -naphtho-chlor-fluoren mit dem doppelten Gewichte Kupferpulver in trockenem Xylol 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht, das Kupfer in der Hitze abfiltriert und mit heißem Xylol gewaschen. Nach dem Abkühlen fielen kleine Krystalle von Bis-di- α -naphtho-fluorenyl aus, das in mit Kohlendioxyd gefüllter Capillare bei 330—334° schmolz. Eine mit dem auf anderem Wege erhaltenen Präparat vom Schmp. 345—352° bereitete Mischprobe ergab 335—339°.

9. Einwirkung von Campher auf Tetra- α -naphthyl-äthylen.

Bei dem Versuche der Molekulargewichts-Bestimmung des Tetra- α -naphthyl-äthylens in Campher schien bei 165° Lösung einzutreten; bei weiterer Erhöhung der Temperatur schieden sich wieder Krystalle aus, die bei 180° die ganze Zone erfüllten und deren Inhalt sich grünlich färbte. Die Capillare wurde zerbrochen, der Campher durch Waschen mit Alkohol entfernt, der Rückstand abgesaugt und getrocknet. Die Substanz war unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, etwas löslich in siedendem Benzol. Der Schmelzpunkt in einer mit Kohlensäure gefüllten Capillare war 332—335° was für Bis-di- α -naphtho-fluorenyl spricht.

10. Bis-di- α -naphtho-fluorenylen (Tetra- α -naphthyl-äthylen).

In einem Lintner-Kolben wurden 4 g Kupferbronze (Naturkupfer C) und 40 ccm trocknes Benzol auf dem Wasserbade erhitzt, 10 ccm abdestilliert, 2 g trocknes Di- α -naphtho-fluorenonchlorid zugegeben, nochmals, ohne den Kolben aus dem Wasserbade zu nehmen, 5 ccm Benzol abdestilliert, der Kühler entfernt, der Kolben verschlossen und 8 Stdn. unter häufigem Umschütteln im Wasserbade erhitzt. Schon zu Anfang des Erhitzens färbt sich der Inhalt grün, und beim weiteren Erhitzen wird die Farbe immer tiefer. Wenn man die Krustenbildung an der Wand des Kolbens beobachtet, kann man bestimmen, wann alles Chlorid umgesetzt ist. Nach Beendigung der Reaktion wird die dunkelgrüne Lösung durch ein Filter gegossen, und der Rückstand viermal mit heißem Benzol ausgezogen. Bei stufenweiser Konzen-

¹³⁾ nach A. Wanscheidt (l. c.) Schmp. 218°.

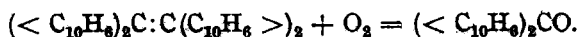
tration der Filtrate wurden 2 Fraktionen eines dunkelgrünen Pulvers (1.4 g) vom Schmp. 308—310° erhalten, das Spuren Kupferchlorid enthielt, und 0.3 g einer dritten Fraktion mit verschwommenem Schmelzpunkt.

0.1228 g Sbst.: 0.4264 g CO₂, 0.0517 g H₂O. — 0.1025 g Sbst.: 0.3545 g CO₂, 0.0430 g H₂O.

C₂₂H₂₄. Ber. C 95.4, H 4.6. Gef. C 94.7, 94.5, H 4.7, 4.7.

Kryoskopische Bestimmung des Mol.-Gew.: 0.1387 g Sbst., 10 ccm Benzol, Depression 0.164°. Ber. M 528. Gef. M 489.

Der erhaltene grüne Kohlenwasserstoff ist sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, fast unlöslich in Äther, Alkohol, Benzin. In konz. Schwefelsäure löst er sich augenblicklich mit kirschroter, für Di- α -naphtho-fluorenol charakteristischer Farbe. — Wird die Reaktion im offenen Kolben bei Luftzutritt ausgeführt, so fallen zuerst Prismen aus, die zur Entfernung grünen Kohlenwasserstoffs mit Benzol sorgfältig gewaschen werden und aus kochendem Xylol gut ausgebildete Krystalle von Di- α -naphtho-fluorenol, Schmp. 255—265°, geben, die in konz. Schwefelsäure mit der charakteristischen roten Farbe löslich sind. Je länger die Lösung gekocht wird, desto mehr bildet sich Di- α -naphtho-fluorenol, und die Reaktion läßt sich so leiten, daß dieses fast ausschließlich entsteht.



Die Versuche, den grünen Kohlenwasserstoff mit Hilfe von Jodnatrium in Acetonlösung nach Finkelstein¹⁴⁾ zu erhalten, waren erfolglos trotz langen Erhitzens. Nur im Einschmelzrohr bei 7-stdg. Erhitzen auf 150—160° konnte eine kleine Menge desselben, nur stark verunreinigt, gewonnen werden.

11. Einwirkung von Brom auf Bis-di- α -naphtho-fluorenylen (Tetra- α -naphthylen-äthylen).

Zu 0.3 g Tetra- α -naphthylen-äthylen in 20 ccm Benzol wurden allmählich 0.38 g Brom in Schwefelkohlenstoff getropft. Es entwickelt sich Bromwasserstoff, während die grüne Färbung der Lösung unverändert bleibt. Am folgenden Tage wurde die Lösung stark eingeeengt, ein gleiches Volumen heißen Benzins zugefügt, das abgeschiedene, grüne, feine Pulver abgesaugt, mit Äther gewaschen und in den Vakuum-Exsiccator über Ätznatron gestellt. Ausbeute 0.3 g. Durch Einengen der Mutterlauge wurden noch 0.16 g weniger reiner Substanz erhalten. Das Dibromid ist fast unlöslich in Alkohol, Äther, Benzin und Aceton, gut löslich mit tief grüner Farbe in Benzol und Chloroform. Bei 325° wird es etwas dunkler, bei 380° zersetzt es sich.

0.1089 g Sbst.: 0.0608 g AgBr. — C₂₂H₂₂Br₂. Ber. Br 23.3. Gef. Br 23.7.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig gab Bis-di- α -naphthylen-äthylen nach 3-stdg. Kochen das Reduktionsprodukt Bis-di- α -naphthylen-äthan, Schmp. 315—320°

12. Einwirkung von Di- α -naphtho-fluorenyl-magnesiumbromid auf Xanthon.

Auf die bereits beschriebene Weise wurde Di- α -naphtho-fluorenyl-magnesiumbromid aus 0.7 g Magnesium, 3 g Äthylbromid und 5 g Di- α -naphtho-fluorenol in 60 ccm trockenem Xylol dargestellt und nach dem Abkühlen 3 g Xanthon zugegeben, wobei geringe Erwärmung zu beobachten

¹⁴⁾ B. 48, 1532 [1910].

ist. Die Reaktionsmasse wurde 1 Stde. zum Sieden erhitzt, am folgenden Tage die magnesiumorganische Verbindung abgesaugt, mit Äther gewaschen und mit Wasser und Essigsäure zerlegt; hierbei trat starke Erwärmung ein. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet. Alkohol entzog 2.4 g eines Stoffes, der nach seinem Schmelzpunkt (165–173°), seiner Löslichkeit in konz. Schwefelsäure und seinen physikalischen Eigenschaften Xanthon war. Der in Alkohol unlösliche Rückstand lieferte, aus kohendem Xylol umkrystallisiert, 1.5 g reinen Bis-di- α -naphtho-fluorenyls, das in einer mit Kohlensäure gefüllten Capillare bei 348–350° schmolz.

Moskau, Oktober 1924.

89. M. Busch und Richard v. Beust: Isomere Glyoxylsäure-hydrazone, II.: Merkwürdig verschiedenes Verhalten der Stereoisomeren.

[Aus d. Institut für Angew. Chemie d. Universität Erlangen.]

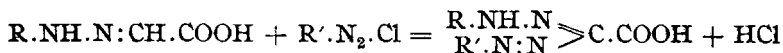
(Eingegangen am 15. Januar 1925.)

Das Studium der isomeren Hydrazone der Glyoxylsäure und deren Ester¹⁾ hat seinerzeit zu dem Ergebnis geführt, daß das gesamte Verhalten der beiden Hydrazonformen nur bei Annahme von Stereoisomerie eine befriedigende Erklärung findet, und zwar wurde in Bezug auf die Konfiguration gefolgert, daß den höher schmelzenden, sogen. α -Hydrazonen die *syn*- (I.), den niedriger schmelzenden β -Verbindungen die *anti*-Form II



zukommen müssen; dieser Schluß hat neuerdings durch die Konfigurationsbestimmung in der Reihe der Phenacyl-hydrazone²⁾ die beste Stütze gefunden.

Wir haben nun Diazoniumsalze auf die isomeren Glyoxylsäure-hydrazone zur Einwirkung gebracht, um zu prüfen, ob hier die nach den bekannten Untersuchungen v. Pechmanns³⁾ und E. Bambergers⁴⁾ zu erwartenden Formazylverbindungen unter Erhaltung der ursprünglichen Konfiguration des Hydrazons in 2 stereoisomeren Formen auftreten, wie solche allerdings bisher bei Formazylderivaten noch nicht beobachtet worden sind. Der Versuch lehrte, daß bei Glyoxylsäure-hydrazonen beide Isomeren Formazyl-carbonsäuren bzw. unter teilweiser Abspaltung von Kohlensäure die entsprechenden Formazylwasserstoffe liefern:



Dagegen zeigte sich bei der Kupplung von Diazoniumsalz mit den Hydrazonen der Glyoxylsäureester ein auffallender Unterschied in dem Verhalten der Isomeren. Während die α -Form — wir benutzten für die Versuche die am leichtesten zugänglichen beiden *asymm.* Xylol-hydrazone

¹⁾ Busch, Achterfeldt und Seufert, J. pr. [2] **93**, 1 [1915].

²⁾ Busch, Friedenberger und Tischbein, B. **57**, 1783 [1924].

³⁾ B. **25**, 3175 [1892].

⁴⁾ B. **25**, 3201 [1892].