

Lösung sofort dunkelblau wird. Man erwärmt langsam, und die Farbe geht allmählich über Blaurot nach Karmoisinrot. Nun bringt man nahe zum Kochen und läßt langsam erkalten. Nach 3—5 Stdn. krystallisieren prächtige, wie Pyrit glänzende, unter dem Mikroskop hellblaue Blättchen oder Nadeln aus. Man wäscht mit Bor-essigsäure-anhydrid und dann mit absol. Äther nach und trocknet 2—3 Stdn. im Exsiccator.

Eine abgewogene Menge des Esters (ungefähr 0.2 g) zerlegt man in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben mit 25 ccm destilliertem Wasser. Ein langsamer Farbenumschlag von Hellkornblumenblau nach Rot läßt den Verlauf der Reaktion erkennen. Zur vollständigen Zersetzung erwärmt man auf dem Wasserbad solange auf 70—80°, bis die blaue Farbe der Lösung vollkommen verschwunden ist und in der farblosen sauren Lösung nurmehr rote Flocken schwimmen. Daraufhin läßt man langsam abkühlen und filtriert durch einen Gooch-Tiegel. Diesen trocknet man bei 110°. Im Filtrat kann die abgespaltene Essig- und Borsäure nach bekannter Methode titriert werden.

0.2410 g Subst.: 0.1165 g Rückstand, 0.1123 g Essigsäure, 0.0589 g Borsäure.

$C_{22}H_{19}O_{11}NB_2$. Ber. 0.1164 g Rückstand, 0.1168 g Essigsäure, 0.0603 g Borsäure.

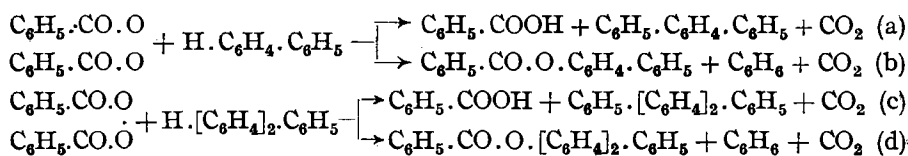
b) Der in Alkali unlösliche Teil.

Er wird aus konz. Schwefelsäure umgelöst und aus Xylol dreimal umkrystallisiert. So erhält man reines 1-Amino-anthrachinon vom Schmp. 245°. Misch-Schmp. mit reinem krystallisiertem 1-Amino-anthrachinon 245°. Der beim Behandeln mit Xylol auf dem Filter zurückbleibende Rest ist von schwarzbrauner Farbe und schmilzt bei 300° noch nicht. Dem aus der Verarbeitung von 10 g Amin sich ergebenden in Alkali unlöslichen Teil (2—2.3 g) kann man auf diese Art 0.9 g (45%) reines 1-Amino-anthrachinon entziehen, während der Rest aus unlöslichen hochmolekularen Produkten besteht.

146. H. Gelissen und P. H. Hermans: Über neue Synthesen mittels organischer Peroxyde, IV.: Die Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Diphenyl.

(Eingegangen am 2. März 1925.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ haben wir schon einen Versuch beschrieben, bei welchem Dibenzoylperoxyd in geschmolzenes Diphenyl eingetragen wurde und aus dem Reaktionsprodukt Terphenyl und Quaterphenyl isoliert wurden, wie sich im Sinne des folgenden Reaktionsschemas erwarten ließ:



Weitere Versuche haben inzwischen ergeben, daß vermutlich auch die Reaktionen (b) und (d) stattfinden; denn es konnte die Bildung von Benzol nachgewiesen werden.

¹⁾ B. 58, 285 [1925].

Eine Mischung von 8 g Dibenzoylperoxyd und 15 g Diphenyl wurde 8 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Das entwickelte Gas wurde durch ein auf -70° abgekühltes Gefäß geleitet, in welchem sich ein weißer Schnee ansammelte, der bei Zimmertemperatur schmolz und sich als Benzol erwies. (Durch Nitrierung wurde daraus *m*-Dinitro-benzol vom Schmp. $89-90^{\circ}$ gewonnen.) Durch weiteres Aufarbeiten der Reaktionsmischung²⁾ erhielten wir 500 mg Terphenyl vom Schmp. $208-210^{0.3)}$ (6.7% d. Th.) und 45 mg Quaterphenyl vom Schmp. 317° (0.4% d. Th.). Versuche, nach Verseifung des Reaktionsproduktes Oxy-diphenyl nachzuweisen, blieben jedoch vergeblich⁴⁾.

Es hat sich dann weiter ergeben, daß sich die Ausbeute an Polyphenylen steigern läßt, wenn die Temperatur der Einwirkung gemäßigt wird. Beim gewöhnlichen Erhitzen auf dem Wasserbade findet nämlich nach einiger Zeit eine spontane Temperatursteigerung statt, wobei die Reaktion sehr heftig wird. Bei einem anderen Versuch wurden nunmehr 6 g Dibenzoylperoxyd und 10 g Diphenyl vorsichtig erhitzt, während die Temperatur durch Kühlung unterhalb 95° gehalten wurde. Bei diesem Versuch wurden 1.64 g Terphenyl (29% d. Th.) und 0.05 g Quaterphenyl erhalten.

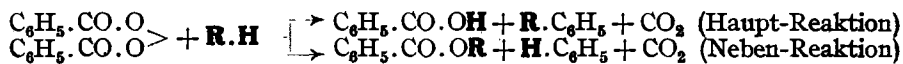
Unsere Erwartung, daß bessere Ausbeuten auch durch Erhitzen des Peroxyds mit Benzol-Diphenyl-Mischungen erhältlich sein würden, hat sich dagegen nicht bestätigt. Aus einer Lösung von 12 g Peroxyd in einem Gemisch von 10 g Diphenyl und 20 g Benzol, die 10 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt wurde, konnten wir nur 460 mg Terphenyl (4% d. Th.) und 53 mg Quaterphenyl isolieren. Daneben entstanden 3.3 g Benzoesäure und etwa 5 g Harz.

Deventer-Delft (Holland), im Februar 1925.

147. H. Gelissen und P. H. Hermans: Über neue Synthesen mittels organischer Peroxyde, V.: Die Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Alkohole.

(Eingegangen am 2. März 1925.)

Wie wir gezeigt haben¹⁾, reagiert Dibenzoylperoxyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen nach dem Schema:



Aus Versuchen von Freer und Novy ist zu schließen, daß auch die Einwirkung des Benzoyl-acetyl-peroxydes auf Xylol in analoger Weise vor sich geht.

Unsere jetzt vorliegende Arbeit hat ergeben, daß Alkohole mit dem Dibenzoylperoxyd ebenfalls nach dem gleichen Schema als RO.H rea-

²⁾ siehe Abhandlung I (l. c.).

³⁾ In unsere frühere Angabe, B. 58, 291 [1925], daß der Schmp. 205° sei, hat sich ein Fehler eingeschlichen. Später fanden wir den Schmp. in guter Übereinstimmung mit der Angabe von Gerngroß und Dunkel.

⁴⁾ Eine Isolierung von Oxy-diphenyl ist uns niemals gelungen. Vielleicht werden die höheren Phenol-ester vom Peroxyd weiter verändert. Siehe darüber auch Abhandlung I, S. 288.

¹⁾ B. 58, 285, 476, 479 [1925]; vergl. auch die voranstehende Mitteilung.