

Hammer ließen sich die Stücke durch Schlag nicht zur Explosion bringen⁷⁾. Wirft man kleine Stücke brennenden Phosphors in flüssigen Sauerstoff, so erlischt der Phosphor; doch wenn die brennenden Stückchen am Rande des Gefäßes oben haften bleiben, so brennen sie im kalten Sauerstoffgas lebhaft weiter und zuweilen explodieren sie.

Verhalten des gelben Arsens bei tiefer Temperatur.

Eine dem doppelbrechenden Phosphor entsprechende Form des gelben Arsens haben wir bei Temperaturen bis -190° nicht beobachtet. Das frisch hergestellte gelbe Arsen (aus dem Dampf oder aus CS_2 -Lösung) ist undurchsichtig; es ist jedoch wachs-artig plastisch, läßt sich auf einem Glas-Objekt-träger zu einer gelben durchscheinenden Masse aufstreichen und so im Kühl-Polarisations-Mikroskop untersuchen. Es blieb in der Kälte unverändert, abgesehen von einigen durch Spannungs-Doppelbrechung anisotropen Stellen. Bei der Umwandlung in das gewöhnliche graue, anfangs braune Arsen verliert es die plastischen Eigenschaften und wird spröde.

Auch bei einigen anderen regulär krystallisierenden Stoffen (Diamant, Gold, NaCl, KJ u. a.) haben wir bisher vergebens nach anisotropen Formen in der Kälte gesucht.

Die nächste Aufgabe wird sein, die Versuche unter Kühlung mit flüssigem Wasserstoff fortzuführen.

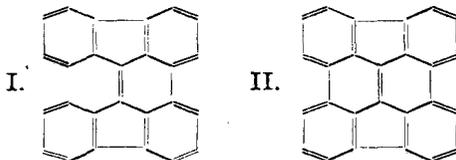
335. Rudolf Pummerer und Herbert M. Ulrich: Die Zusammen- setzung des Rubicens, $\text{C}_{26}\text{H}_{14}$.

(Entgegnung an K. Dziewoński und J. Suszko.)

(Eingegangen am 23. Juni 1925.)

Das Rubicen¹⁾ wurde bei der Kalk-Destillation von Diphensäure als Nebenprodukt neben Fluorenon aufgefunden und als ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{26}\text{H}_{14}$ erkannt, für den nach seiner Bildungsweise die Formel I sehr wahrscheinlich war. Diese Auffassung wird wesentlich gestützt durch eine pyrogene Synthese, die Dziewoński und Suszko²⁾ vor zwei Jahren ausgeführt haben. Sie leiteten Fluoren-Dämpfe in einer glühenden Quarzröhre über Eisenspäne und erhielten dabei neben anderen pyrogenen Produkten auch Rubicen, das durch eine umständliche Reihe von Krystallisationen aus dem Gemenge der Reaktionsprodukte isoliert wurde.

Während die genannten Autoren qualitativ sämtliche Angaben von Pummerer bestätigt haben, kamen sie auf Grund von vier mitgeteilten Mikroanalysen zu einer anderen Auffassung von der quantitativen Zusammen-



setzung des Kohlenwasserstoffs. Sie schreiben ihm die Brutto-Zusammensetzung $\text{C}_{26}\text{H}_{12}$ und demgemäß die Strukturformel II zu. Diese Angaben

⁷⁾ vergl. Piutti, a. a. O.

¹⁾ R. Pummerer, B. 45, 294 [1912].

²⁾ Bull. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie 1921, 53, 2173; C. 1923, I 528.

sind irrig, das Rubicen besitzt die Zusammensetzung $C_{26}H_{14}$. Aus äußeren Gründen kommen wir erst heute dazu, dies zu berichtigen, nachdem wir das Rubicen auch nach der Methode von Dziewoński rein dargestellt haben. Die Abtrennung der Verunreinigungen, von denen eine nach Dziewoński ein Dihydro-rubicen, mit Rubicen ein Eutektikum bilden soll, macht ziemliche Schwierigkeiten. Bei dem Verfahren aus Diphensäure ist dies nicht in dem Maß der Fall, so daß wir hier etwas leichter zu reinem Rubicen kamen.

Wir teilen im Folgenden einige Erfahrungen mit, die wir bei der Nacharbeitung der pyrogenen Methode von Dziewoński gemacht haben, ferner acht Mikroanalysen von Rubicen-Präparaten, die nach beiden Methoden dargestellt und von vier verschiedenen Analytikern analysiert worden sind.

Darstellung von Rubicen nach Dziewoński und Suszko.

Reines Fluoren wurde in mäßig raschem CO_2 -Strom durch ein hellrot glühendes Quarzrohr destilliert, das mit frisch im Wasserstoff-Strom reduzierten Stahlspänen gefüllt war. Rote Dämpfe und Nebel erfüllten den vorgelegten Rundkolben und wurden durch einen weiteren, mit Glaswolle gefüllten Vorstoß zurückgehalten. Die Vorlage war von einem staubfeinen, rötlichen Produkt erfüllt, es hinterließ nur wenig pyrogene Masse. Die häufige Regeneration des Eisens durch Wasserstoff ist für den Erfolg wichtig. Das gebildete Produkt wurde durch Chloroform aus den Vorlagen herausgespült, das Chloroform verdampft. Hier sind wir von der Dziewońskischen Art der Aufarbeitung abgewichen, da sie uns kein reines Rubicen lieferte. Wir destillierten den Rückstand der Chloroform-Lösung bei gewöhnlichem Druck, bis alles Fluoren übergegangen war und rote Dämpfe auftraten. Der grauschwarze, glänzende Rückstand wurde jetzt im Vakuum-Sublimationsapparat (2 mm) mit leuchtender Flamme sublimiert. Anfangs ging noch etwas weiße Substanz, nachher rote Tropfen über, die sehr rasch zu einer rotschwarzen Masse erstarrten. Das mit Chloroform herausgelöste Sublimat wurde wieder zur Trockne gebracht und dann fraktioniert mit Lösungsmitteln behandelt:

1. Es wurde wiederholt mit viel Alkohol ausgekocht; die gelbroten, fluoreszierenden Lösungen ließen rote Krystalle fallen, die aber sehr unrein waren. 2. Mehrere Extraktionen mit siedendem (Sdp. 120—150°) Ligroin lieferten eine zweite, ebenfalls noch unreine Fraktion von Rubicen. 3. Das in Ligroin Unlösliche wurde durch kaltes Benzol ziemlich reichlich gelöst: 3. Fraktion. 4. Das im kalten Benzol Unlösliche wurde aus heißem Xylol umkrystallisiert und war schon ziemlich rein; gelbrote Krystalle mit tannenbaum-artigen Gebilden und typischen spindelförmigen Rubicen-Formen.

Die einzelnen Fraktionen wurden durch Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol und nachheriges wiederholtes Umkrystallisieren aus Xylol gereinigt. Besonders aus den Fraktionen 3 und 4 wurde bald reines Rubicen vom Schmp. 306° (unkorr.) erhalten, das mit Rubicen aus Diphensäure keine Schmelzpunkts-Depression gab.

Der Kohlenstoff-Gehalt der Rubicen-Proben aus Diphensäure wurde zum Teil theoretisch gefunden (ber. für $C_{26}H_{14}$), der des Rubicens nach Dziewoński 0.1—0.2% niedriger, keinesfalls aber höher als der Formel $C_{26}H_{14}$ entspricht. Wir vermögen uns die Ergebnisse von Dziewoński und Suszko nicht zu erklären.

Die Analysen 1—6 sind mit reinstem Rubicen aus Diphensäure, die Analysen 7 und 8 mit solchem aus Fluoren hergestellt. Das Lösungsmittel Xylol war in allen Fällen durch Vakuum-Trocknung bei 130° entfernt worden.

Für die Ausführung der Mikroanalysen 5—8 sind wir den HHren. DDres. Soltys und Wintersteiner vom Grazer Institut für Medizinische Chemie sehr verbunden, für die Analysen 1—4, die im Greifswalder Institut von den HHren. DDres. Koch und Pyl ausgeführt worden sind, danken wir diesen ebenfalls bestens.

Analysen.

| | |
|------------------|-----------------------|
| $C_{26}H_{14}$. | Ber. C 95.67, H 4.33. |
| $C_{26}H_{12}$. | Ber. C 96.27, H 3.73. |

| Rubicen, dargestellt nach Pummerer: | | gefunden: | |
|-------------------------------------|---|-----------------|------------|
| | | C | H |
| 1. 4.5553 mg Sbst.: | 15.940 mg CO ₂ , 1.750 mg H ₂ O | } Koch | 95.50 4.71 |
| 2. 8.370 „ „ | 19.695 „ „ 2.270 „ „ | | |
| 3. 5.988 „ „ | 21.008 „ „ 2.292 „ „ | } Pyl | 95.72 4.28 |
| 4. 4.794 „ „ | 16.757 „ „ 1.965 „ „ | | |
| 5. 3.472 „ „ | 12.20 „ „ 1.38 „ „ | } Wintersteiner | 95.83 4.45 |
| 6. 2.916 „ „ | 10.23 „ „ 1.17 „ „ | | |

Rubicen, dargestellt nach Dziewoński:

| | | | |
|--------------------|---|-----------------|------------|
| 7. 3.280 mg Sbst.: | 11.49 mg CO ₂ , 1.28 mg H ₂ O | } Wintersteiner | 95.54 4.37 |
| 8. 14.476 „ „ | 15.67 „ „ 1.82 „ „ | | |

Es lag natürlich nahe, aus dem Rubicen eine weitere Wasserstoff-Abspaltung zu Formel II mittels AlCl₃ zu versuchen. Schon in der ersten Mitteilung wurde erwähnt, daß Rubicen in Nitrobenzol-Lösung mit AlCl₃ zunächst eine blaugrüne Lösung gibt, die beim Erwärmen in Schwarzviolett umschlägt. Aus der Reaktionsmasse läßt sich ein violetter Körper (in Lösung blaurot) isolieren, dessen Untersuchung wir in Angriff genommen haben.

336. Rudolf Pummerer, Hans Puttfarcken und Paul Schopflocher: Die Dehydrierung von *p*-Kresol. (VIII. Mitteilung über die Oxydation der Phenole.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. zu München u. aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]
(Eingegangen am 23. Juni 1925.)

Theoretischer Teil.

Der Zweck dieser Untersuchung war, festzustellen, wie die Dehydrierung der Phenole in der Benzolreihe verläuft. In der 7. Mitteilung¹⁾ ist bereits ein dimolekulares Oxydationsprodukt der Bruttoformel [Kresol-H]₂ beschrieben worden, das mit Ferricyankalium und Soda aus *p*-Kresol bei 0° entsteht. Da es mit Überchlorsäure oder Schwefelsäure Halochromie zeigt, ist es als α, β -ungesättigtes Keton angesprochen worden. Durch Bildung eines Monoxims, Monophenylhydrazons und Monosemicarbazons läßt sich eine Ketongruppe nachweisen, die auch durch Natrium enolisierbar ist. Das zweite Sauerstoffatom ist ätherartig gebunden.

¹⁾ R. Pummerer, Dona Melamed und Hans Puttfarcken, B. 55, 3116 [1922].