

Pikrat: Carminrote Nadeln vom Schmp. 214° (unter Zersetzung).

0.0887 g Sbst.: 0.3067 g CO_2 , 0.0462 g H_2O . — 0.0944 g Sbst.: 0.3268 g CO_2 ,
0.0480 g H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}$. Ber. C 94.71, H 5.30. Gef. C 94.33, 94.42, H 5.83, 5.69.

Darstellung aus Biacen-dion: Auf die nämliche Weise, wie aus dem Biacenon, läßt sich das Biacen auch aus dem Biacen-dion, durch länger dauernde Reduktion mittels Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid, darstellen.

Man erhitzt die Lösung von 2 g Biacen-dion in etwa 100 ccm Essigsäure-anhydrid nach Zusatz von 12 g Zinkstaub und 15 g Natriumacetat auf dem Sandbad 3—4 Stdn. zum Kochen. Das Eintreten der Réaktion ist an dem Umschlag der hellbronzeroten Farbe der Lösung in eine dunkelcarminrote zu erkennen. Man filtriert das teilweise von selbst, teilweise nach Versetzen der Essigsäureanhydrid-Lösung mit Wasser, ausgeschiedene Reaktionsprodukt. Der Kohlenwasserstoff wird aus diesem auf die bereits angegebene Weise rein isoliert.

Krakau, II. Chem. Institut der Universität.

457. Karol Dziewoński und Jerzy Suszko: Die Zusammensetzung des Rubicens.

(Eingegangen am 7. Oktober 1925.)

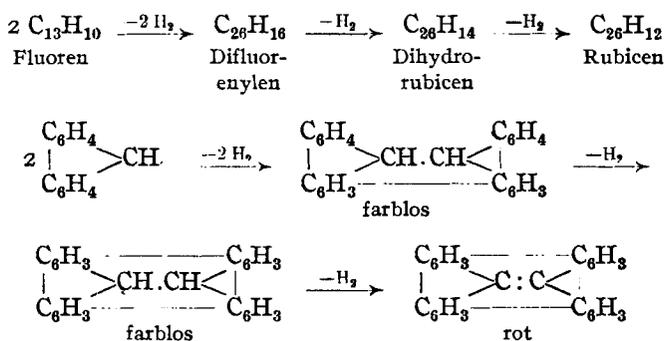
In der unter dieser Aufschrift im Heft 8 der „Berichte“ erschienenen Mitteilung befassen sich R. Pummerer und H. M. Ulrich¹⁾ mit unseren vor einigen Jahren veröffentlichten Untersuchungen über den Kohlenwasserstoff Rubicen. Da die genannte Notiz Angaben über Versuchsergebnisse enthält, welche von den unsrigen²⁾ in mancher Hinsicht abweichen, schien es uns angezeigt, das von uns seinerzeit gesammelte Tatsachenmaterial hier kurz in Erinnerung zu bringen, umsomehr, als unsere betreffende Arbeit früher in einer wenig verbreiteten Zeitschrift erschienen ist.

Die neue Art der Synthese des Rubicens wurde gelegentlich der von dem einen von uns seit Jahren verfolgten Studien über die Darstellung der wasserstoff-armen, mehrkernigen Kohlenwasserstoffe aufgefunden. Bei der Ausführung einer pyrogenen Dehydrogenisations-Methode (mit Metallen wie Eisen, Nickel oder Kupfer als Kontaksubstanzen), die uns bei Versuchen mit Acenaphthen³⁾ sehr interessante Resultate ergab, fanden wir, daß bei Fluoren unter diesen Bedingungen die Wasserstoff-Abspaltung unter Kondensation von zwei Fluoren-Molekeln und Bildung von drei Kohlenwasserstoffen erfolgt, für die auf Grund der Analysen die empirischen Formeln $\text{C}_{26}\text{H}_{16}$, $\text{C}_{26}\text{H}_{14}$ und $\text{C}_{26}\text{H}_{12}$ ermittelt wurden. Der erste Kohlenwasserstoff, empirische Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{16}$, ein farbloser Körper, Nadeln, Schmp. 218° , von uns Difluorenylen genannt, wurde als mit dem von H. Klinger und K. Lonnes⁴⁾ entdeckten Di-biphenenyl-äthan identifiziert, der letztere dagegen, empirische Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{12}$, eine schön rote Substanz, ponceaurote Nadeln, Schmp. 306° , erwies sich als mit dem von R. Pummerer beschriebenen

¹⁾ B. 58, 1806 [1925]. ²⁾ Bull. de l'Acad. Polon. 1921, 67—89; C. 1923, I 528.

³⁾ Bull. de l'Acad. Polon. 1919, 99; B. 53, 2173 [1920]. ⁴⁾ B. 29, 2156 [1896]

Rubicen⁵⁾ identisch. In dem zweiten Reaktionsprodukt, empirische Formel $C_{26}H_{14}$, haarfeine, weiße Nadeln, Schmp. 296° , lag schließlich eine bisher unbekannte Verbindung vor, die wir als Di-biphenylen-äthan (Dihydro-rubicen) definierten. Unsere Analysen des letztgenannten Kohlenwasserstoffes stimmen nun eben am besten auf die für das Rubicen früher von R. Pummerer ermittelte empirische Formel $C_{26}H_{14}$, diejenigen dagegen des als Rubicen identifizierten Körpers ergaben, speziell für Wasserstoff, ziemlich stark (im Vergleich mit den in der Arbeit von R. Pummerer erhaltenen) abweichende, und zwar niedrigere Werte, so daß es uns nötig erschien, die bereits erwähnte, um zwei Wasserstoffatome ärmere empirische Formel für diesen Kohlenwasserstoff in Erwägung zu ziehen. Auf Grund der Bestimmung der empirischen molekularen Formeln einzelner Reaktionsprodukte wurde daher der von uns verfolgte pyrogene Umwandlungsprozeß des Fluorens folgendermaßen schematisch formuliert:



In der erwähnten, neuen Synthese des Rubicens aus Fluoren glaubten wir, wie es scheint mit Recht, eine praktische Methode der Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes entdeckt zu haben, und zwar mit Rücksicht auf seine verhältnismäßig gute Ausbeute⁶⁾ als auch die leichte Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials. Gab sie uns doch Gelegenheit, wahrscheinlich zum erstenmal, über recht große Mengen (etwa 20 g) des Rubicens in völlig reinem Zustande zu verfügen, ohne daß wir ursprünglich diesen Kohlenwasserstoff als unser spezielles Studienobjekt betrachtet hätten. Wir benutzten daher diese Gelegenheit, um Untersuchungen zur Charakterisierung des Kohlenwasserstoffes, insbesondere zur Darstellung einiger seiner bisher völlig unbekanntem Derivate anzustellen: Pikrat, Dibrom-, Dinitro-, Disulfoderivate⁷⁾. Es wurde sogar der Versuch unternommen, die chemische Konstitution der Verbindung auf dem Abbauewege durch Oxydation zu bestimmen. Was schließlich die am meisten strittige Frage der Zusammensetzung des Rubicens anbelangt, so möge erwähnt sein, daß von uns mehrere Verbrennungsanalysen und zwar mit recht großen Mengen Substanz (von 0.15—0.19 g) ausgeführt wurden. Wir führen die betreffenden Analysen hier an, um deren besseres Überein-

⁵⁾ B. 45, 294 [1912].

⁶⁾ Dies wird wohl von R. Pummerer bestritten, vielleicht ist aber an der Differenz der erhaltenen Resultate die Verschiedenheit der Arbeitsbedingungen (Apparatendimension, Druck, Temperatur usw.) schuld.

⁷⁾ Das letztere erwies sich sogar als ein gut ziehender, roter Säure-Farbstoff.

stimmen mit der empirischen Formel $C_{28}H_{12}$ und die Art ihrer Ausführung zu zeigen⁸⁾.

$C_{28}H_{14}$. Ber. C 95.67, H 4.33. $C_{28}H_{12}$. Ber. C 96.27, H 3.73.

o.1880, o.1662, o.1560, o.1649 g Sbst.: 0.6620, 0.5857, 0.5520, 0.5802 g CO_2 , 0.0670, 0.0605, 0.0567, 0.0604 g H_2O .

Gef. C 96.06, 96.14, 96.53, 95.99, H 3.99, 4.07, 4.07, 4.10.

Zusammen: 100.15, 100.21, 100.60, 100.09.

Krakau, II. Chem. Institut der Universität.

458. K. Brand und T. Sasaki: Über farblose und farbige isomere Kohlenwasserstoffe der Diphensuccinden-Reihe.

(12. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccinden-Reihe.)

(Eingegangen am 2. Oktober 1925.)

Von K. Brand und Frieda Schläger¹⁾ sind zwei isomere Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{18}$ beschrieben worden, das farblose 9.12-Diäthyliden-diphensuccindan und das rote bis rotbraune 9.12-Diäthyl-diphensuccindadien-9.11. Wir haben inzwischen die entsprechenden *n*-Propyl- und *i*-Propyl-Verbindungen dargestellt.

Diphensuccindandion-9.12 (V) reagiert sowohl mit *n*-Propyl-magnesiumbromid als auch mit *i*-Propyl-magnesiumbromid in normaler Weise, es entstehen 9.12-Di-*n*-propyl- und 9.12-Di-*i*-propyl-diphensuccindandiol-9.12 (I). Das 9.12-Di-*i*-propyl-diphensuccindandiol-9.12 kristallisiert mit Krystall-Methyl- und -Äthylalkohol, und zwar wahrscheinlich mit 3 Mol., die es aber zum Teil schon beim Absaugen verliert.

Beim Kochen mit Ameisensäure oder mit Alkohol und Salzsäure gibt 9.12-Di-*n*-propyl-diphensuccindandiol-9.12 zwei Mol. Wasser ab, und nebeneinander entstehen das rote 9.12-Di-*n*-propyl-diphensuccindadien-9.11 (II) und das farblose 9.12-Di-*n*-propyliden-diphensuccindan (III). Beide Kohlenwasserstoffe nehmen unter dem Einfluß von Palladium-Tierkohle 2 Mol. Wasserstoff auf und gehen in das (gleiche) 9.12-Di-*n*-propyl-diphensuccindan (IV) über. Entsprechend seiner Konstitution zerfällt 9.12-Di-*n*-propyliden-diphensuccindan (III) beim Behandeln mit Chromsäure in Diphensuccindandion-9.12 (V) und Propionaldehyd (VI).

Ebenso wie 9.12-Di-*n*-propyl- verhält sich 9.12-Di-*i*-propyl-diphensuccindandiol-9.12; es liefert mit Ameisensäure oder mit Mineralsäuren nebeneinander rotes 9.12-Di-*i*-propyl-diphensuccindadien-9.11 (VII) und farbloses 9.12-Di-*i*-propyliden-diphensuccindan (VIII). Auch diese beiden Kohlenwasserstoffe nehmen unter dem Einfluß von Palladium-Tierkohle 2 Mol. Wasserstoff auf; aus VII konnte das 9.12-Di-*i*-propyl-diphensuccindan (IX) kristallisiert erhalten werden. 9.12-Di-*i*-propyliden-diphensuccindan (VIII) wird in Übereinstimmung mit seiner Struktur von Chromsäure zu Diphensuccindandion (V) und Aceton oxydiert.

⁸⁾ Wie aus den angeführten Zahlen zu ersehen ist, handelt es sich um keine Mikroanalysen. Siehe die polemische Notiz von R. Pummerer, B. 58, 1806 [1925], 11. Zeile von oben.

¹⁾ B. 56, 2541 [1923].