

Bis 200° ist der Zerfall kaum meßbar. Bei höherer Temperatur geht er nach einer Reaktion der 1. Ordnung an der Gefäßwand von statten. Verunreinigungen, besonders organische Substanzen, können den Zerfall außerordentlich stark katalysieren.

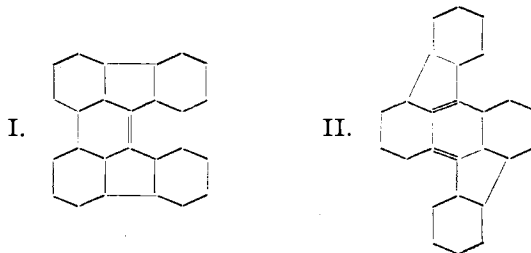
Berlin, Physikal.-chem. Institut d. Universität, Juni 1928.

258. W. Schlenk und Margarete Karplus: Über Konstitution und Synthese von Rubicen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. Juli 1928.)

Bei der Destillation von Diphensäure mit Ätzkalk entsteht neben Fluorenon (als dem Hauptprodukt) in sehr kleinen Mengen ein leuchtend roter Körper¹⁾, den R. Pummerer²⁾, unter Richtigstellung eines anderen Befundes von Kerp³⁾, als Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{26}H_{14}$ agnoszierte. Pummerer gab dem durch seine intensive Farbe auffallenden und interessierenden Kohlenwasserstoff den Namen „Rubicen“, und sprach die Vermutung aus, daß es sich hier um ein intramolekular kondensiertes Di-biphenylen-äthen von der Formel I handle. Versuche zur synthetischen Darstellung auf dieser Basis sind ihm indessen nicht gelungen.



Im Gang einer kurzen Untersuchung über das Verhalten von aromatischen Ketonen gegen Calciumhydrid fanden wir einen einfachen Weg, Rubicen zu synthetisieren. Es ergab sich dabei, daß der genannte Kohlenwasserstoff ein Anthracen-Derivat von der Formel II ist. Die Grundlage für unsere diesbezüglichen Versuche bildete die Beobachtung, daß Benzophenon und Phenyl-biphenylyl-keton (*p*-Phenyl-benzophenon) beim Erhitzen mit Calciumhydrid sich intermolekular zu 9.10-Diaryl-anthracenen kondensieren. Es entsteht aus Benzophenon 9.10-Diphenyl-anthracen, aus Phenyl-biphenylyl-keton 9.10-Di-biphenylyl-anthracen.

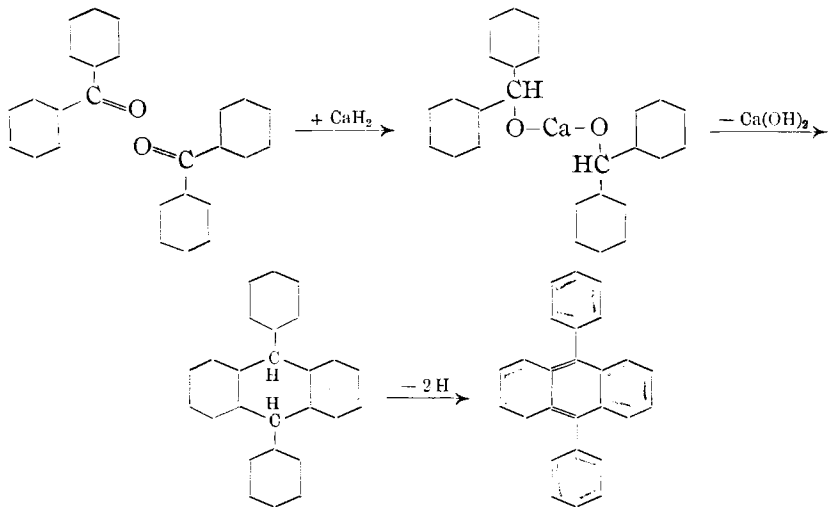
Der Reaktionsverlauf läßt sich vielleicht so deuten, daß Benzophenon in der Hitze Calciumhydrid in gleicher Weise addiert, wie es Alkalimetall schon in der Kälte aufnimmt, daß weiterhin das Benzhydrol-calcium

¹⁾ Fittig und Ostermayer, A. **166**, 373 [1873]; Fittig und Schmitz, A. **193**, 117 [1878].

²⁾ B. **45**, 294 [1912].

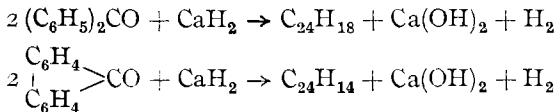
³⁾ B. **29**, 228 [1896].

Calciumhydroxyd abspaltet und endlich das gebildete Dihydro-diaryl-anthracen unter Abgabe von elementarem Wasserstoff sich zum 9.10-Diaryl-anthracen stabilisiert:



In ganz analogem Reaktionsverlauf entsteht aus Phenyl-biphenyl-yl-keton das 9.10-Di-biphenyl-anthracen.

Erhitzt man in geeigneter Weise Fluorenon mit Calciumhydrid, so tritt Bildung von Rubicen ein. Die Analogie der Reaktionsverläufe



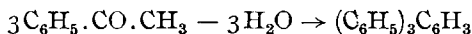
steht außer Frage, und man kommt eindeutig zu der oben gegebenen Formel II für das Rubicen, wenn man in dem formulierten Reaktionsschema die zwei Moleküle Benzophenon durch solche von Fluorenon ersetzt.

Die Identität des von uns synthetisierten Kohlenwasserstoffs mit Rubicen geht nicht nur aus dem Resultat der Analyse und dem Aussehen unserer Verbindung hervor, sondern auch daraus, daß unsere Substanz folgende, von Pummerer beim Rubicen beobachtete, sehr charakteristische Farb-reaktion liefert: Versetzt man seine Nitro-benzol-Lösung mit wasser-freiem Aluminiumchlorid und erwärmt, so schlägt die Farbe durch grün in violett-schwarz um.

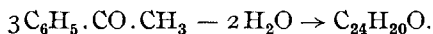
Zu der besprochenen Kondensationsmethode möchten wir noch bemerken, daß sie nach unseren orientierenden Versuchen nicht für alle Diarylketone universell zu sein scheint. So haben wir weder beim Michlerschen Keton, noch beim *p,p'*-Dimethoxy-benzophenon entsprechende Anthracen-Verbindungen isoliert.

Beim Acetophenon wirkt Calciumhydrid in anderer Weise. Es verursacht nämlich unter Abspaltung dreier Moleküle Wasser aus drei Molekülen des Ketons Bildung von 1.3.5-Triphenyl-benzol, wie solche auch unter Anwendung von Chlorwasserstoff als Kondensationsmittel erreicht wird.

Als Nebenprodukt beobachteten wir die Bildung einer Verbindung $C_{24}H_{20}O$. Da ihre Formel von der des Triphenyl-benzols sich um einen Mehrgehalt von 2 Wasserstoffatomen und einem Sauerstoffatom unterscheidet, liegt der Gedanke nahe, daß für die Reaktion:



die Verbindung einfach ein Zwischenprodukt darstellt:



Diese Deutung verliert für uns aber deshalb an Wahrscheinlichkeit, weil uns die Überführung in Triphenyl-benzol bei verschiedenartig gestalteten Versuchsanordnungen nicht gelungen ist. Weitere Versuche zur Konstitutions-Aufklärung haben wir nicht ausgeführt.

Beschreibung der Versuche.

Versuche mit Benzophenon.

Je 9 g Benzophenon wurden mit 3 g gepulvertem Calciumhydrid 3—4 Stdn. lang am Rückflußkühler erhitzt, wobei sich die Masse braun färbte. Durch Extraktion mit heißem Benzol wurde dem Gemisch der organische Bestandteil entzogen, dann wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert.

Mikroskopische, hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 240° , die sich als identisch mit 9.10-Diphenyl-anthracen erwiesen.

0.1117 g Sbst.: 0.3869 g CO_2 , 0.0540 g H_2O .

$C_{26}H_{18}$. Ber. C 94.55, H 5.45. Gef. C 94.47, H 5.37.

Kam an Stelle des Benzophenons Benzhydrol in analoger Weise zur Anwendung, so entstand ebenfalls 9.10-Diphenyl-anthracen.

Versuche mit Phenyl-biphenylyl-ke-ton (*p*-Phenyl-benzophenon).

Wie uns eine Versuchsreihe zeigte, lassen sich mit Phenyl-biphenylyl-ke-ton positive Resultate nur dann erhalten, wenn eine Badtemperatur von 300° ziemlich genau eingehalten wird. Bei tieferer Temperatur vollzieht sich nämlich die Kondensation allzu langsam, bei 320° und darüber dagegen entsteht viel dunkles Nebenprodukt, das die Isolierung des 9.10-Di-biphenylyl-anthracens sehr erschwert.

Man erhitzt in weiten Reagensröhren, die mit Chlorcalcium-Röhrchen verschlossen sind, je 4 g Phenyl-biphenylyl-ke-ton mit 7 g fein gepulvertem Calciumhydrid. Nach 3-stdg. Versuchsdauer läßt man erkalten und extrahiert mit ziemlich viel heißem Benzol. Die beim Verdampfen des Benzols hinterbleibende dunkelbraune Masse wird mit ein wenig Schwefelkohlenstoff verrieben. Man läßt einige Zeit stehen, saugt dann das krystallisierte Produkt ab und wäscht mit Alkohol.

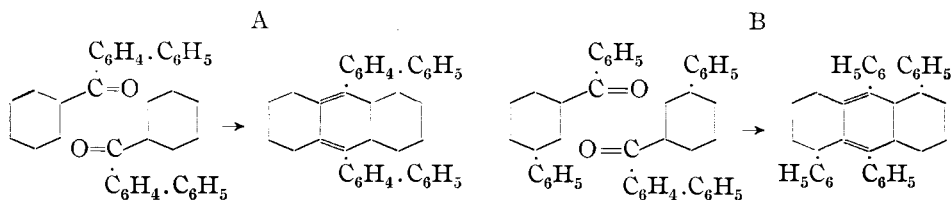
Das so erhaltene Rohprodukt ist ein gelbes Pulver, das sich in fast allen Lösungsmitteln sehr wenig löst. Es wird aus siedendem Anisol oder besser noch aus Benzoesäure-äthylester umkrystallisiert. Aus Anisol scheidet es sich in Form ganz kleiner, gelber Nadelchen, aus Benzoesäure-ester in sehr schönen, gelben Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt beträchtlich oberhalb 300° . Auffallend stark ist die Fluorescenz der Lösungen des 9.10-Di-bi-

phenyl-*anthracens*. Minimale Mengen der Substanz erteilen Lösungsmitteln herrliche Fluoreszenzfarbe (von blau nach rot).

0.1044 g Stbst.: 0.3610 g CO₂, 0.0535 g H₂O.

C₃₈H₂₆. Ber. C 94.6, H 5.4. Gef. C 94.3, H 5.7.

Obleich zwischen dem Reaktionsverlauf beim Benzophenon und Phenyl-biphenyl-*keton* kein prinzipieller Unterschied bestehen kann, ließ sich zunächst nicht entscheiden, ob wirklich 9.10-Di-biphenyl-*anthracen* vorlag oder aber ein Isomeres davon. Denn man mußte, außer mit dem Reaktionsverlauf A, auch mit der Möglichkeit einer Kondensation im Sinne von B, also mit der Bildung eines 1.5.9.10-Tetraphenyl-*anthracens* rechnen.



Daß wirklich 9.10-Di-biphenyl-*anthracen* vorlag, stellte aber die Synthese dieser Verbindung auf anderem, eindeutigen Wege fest. Es wurde Anthrachinon durch Einwirkung der Magnesiumverbindung von *p*-Jod-biphenyl in 9.10-Dioxy-9.10-di-biphenyl-dihydro-*anthracen* verwandelt. Durch Reduktion mittels Ameisensäure wurde diese Verbindung in 9.10-Di-biphenyl-*anthracen* übergeführt. Letztgenannte Verbindung erwies sich als zweifelsfrei identisch mit dem Produkt, welches die Kondensation von Phenyl-biphenyl-*keton* ergeben hatte.

Darstellung von 9.10-Di-biphenyl-*anthracen* aus Anthrachinon⁴⁾.

Zu 15 g (berechnet 5 g) nach Baeyer aktivierter, in Äther suspendierter Magnesium-Feile wurden in einem weithalsigem Schmidlin-Kolben mit Rückflußkühler unter dauerndem Überleiten von trockenem Stickstoff 57 g *p*-Jod-biphenyl portionsweise zugeführt, wobei durch dauerndes Umschwenken für richtige Durchmischung Sorge getragen wurde. Nachdem die recht lebhaftere Reaktion sich beruhigt hatte, wurde noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die gebildete magnesium-organische Verbindung schied sich dabei größtenteils als braunes Öl aus. Nun wurde vom überschüssigen Magnesium in einem vorher mit Stickstoff gefüllten Rundkolben abdekantiert und ein Soxhlet-Extraktionsaufsatz aufgesetzt, der mit 12 g (ber. 21 g) fein gepulvertem Anthrachinon besetzt war. Nach 60-stdg. Kochen war das Anthrachinon verschwunden. Im Kolben war eine feste, gelbgrüne Abscheidung entstanden; dieser Niederschlag wurde nun in einer Reibschale mit Eis und verd. Schwefelsäure behandelt und dann abgesaugt. Da das Produkt noch unverändertes Anthrachinon enthielt, wurde es 3-mal mit alkalischer Hydrosulfit-Lösung ausgekocht, dann abgesaugt und mit Wasser und Methylalkohol gewaschen. Ausbeute 12 g. Weitere 5 g derselben Substanz, und zwar von vornherein anthrachinon-frei, schieden sich

⁴⁾ Die diesbezüglichen Versuche sind von Dr. E. Bergmann ausgeführt.

bei 12-stdg. Stehen aus der ätherischen Lösung der Grignardschen Umsetzung aus.

Der Körper, 9.10-Di-biphenyl-9.10-dioxy-dihydro-anthracen, erwies sich als wenig krystallisationsfreudig. Am besten gelang die Krystallisation mittels Anisols, wobei zu Rosetten vereinigte, breite Nadelchen vom Schmp. 290° entstanden. Mit konz. Schwefelsäure dunkel olivgrüne Farbreaktion.

Zur Analyse wurde 2 Stdn. in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrocknet.

0.0377 g Sbst.: 0.1225 g CO₂, 0.0183 g H₂O.

C₃₈H₂₈O₂. Ber. C 88.4, H 5.4. Gef. C 88.6, H 5.4.

Zur Überführung in Di-biphenyl-anthracen wurden 5 g der beschriebenen Dioxy-Verbindung 3 Stdn. mit 100 ccm wasser-freier Ameisensäure gekocht. Die zunächst graustichig-grüne Lösung wurde dabei allmählich hellgelb und verwandelte sich in einen Brei gelblicher Krystalle, die abgesaugt und mit viel Methylalkohol gewaschen wurden.

Das Produkt wurde aus Benzoesäure-methylester umkrystallisiert und erwies sich als identisch mit dem aus Phenyl-biphenyl-ke-ton erhaltenen.

Zur Analyse wurde 3 Stdn. in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrocknet.

0.0966 g Sbst.: 0.3330 g CO₂, 0.0501 g H₂O.

C₃₈H₂₈. Ber. C 94.6, H 5.4. Gef. C 94.0, H 5.8.

Versuche mit Fluorenon.

Je 9 g Fluorenon wurden mit 4 g Calciumhydrid-Pulver am Rückflußkühler erhitzt. Nach kurzer Zeit trat Farbumschlag von gelb nach tiefrot ein. Gleichzeitig begann ein roter Körper, nach oben zu sublimieren. Nunmehr wurde das Produkt durch Erhitzen mit freier Flamme direkt in eine Vorlage übergetrieben. Zur Entfernung der Hauptmenge übergegangenen Fluorenons wurde das Destillat mit kaltem Methylalkohol ausgezogen. Aus dem Rückstand gewannen wir das reine Rubicen durch Krystallisation aus siedendem Xylol. Leuchtend rote Nadeln.

0.1203 g Sbst.: 0.4228 g CO₂, 0.0472 g H₂O.

C₂₆H₁₄. Ber. C 95.7, H 4.3. Gef. C 95.85, H 4.4.

Versuche mit Acetophenon.

7 g Acetophenon wurden zusammen mit 5 g gepulvertem Calciumhydrid am Rückflußrohr solange zum Sieden erhitzt, bis Braunfärbung eingetreten war. (Das Thermometer stieg dabei auf 240°.) Nach dem Erkalten wurde mit Benzol extrahiert, filtriert und das Benzol wieder abdestilliert. Der zähe, braune Rückstand lieferte durch Verreiben mit etwas Schwefelkohlenstoff und eintägiges Stehenlassen eine Krystallmasse. Nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Alkohol wurde zunächst mit Eisessig umkrystallisiert. Die Krystallformen des Produktes deuteten dann aber noch deutlich auf Vorliegen zweier chemischer Individuen hin. Die Trennung gelang auf folgende Weise: Das Gemisch wurde in heißem Ligroin gelöst, die Lösung dann zu ruhiger Krystallisation bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Der eine Körper schied sich dann an den Gefäßwänden in groben Warzen aus, der andere bildete haarfeine, lange Nadeln. Sobald

die Krystallisation anscheinend ihr Ende erreicht hatte, wurde das Gefäß unter Schütteln schwach erwärmt, wobei die dünnen Nadeln rasch in Lösung gingen, während die warzigen Krystalle nicht merklich angegriffen wurden. Nun wurde rasch abgegossen und die bei Kühlung mit Eis entstehende Abscheidung noch 1- oder 2-mal aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Auf diese Weise wurde reines 1.3.5-Triphenyl-benzol (Schmp. 171—172⁰, ebenso die Mischprobe) erhalten.

0.1003 g Sbst.: 0.3458 g CO₂, 0.0518 g H₂O

C₂₄H₁₈. Ber. C 94.12, H 5.88. Gef. C 94.03, H 5.78.

Das zweite Reaktionsprodukt, die derberen Krystalle, wurde nach dem Abgießen der Lösung des Triphenyl-benzols durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Ligroin in Form kleiner, rautenförmiger Blättchen vom Schmp. 165—165.5⁰ erhalten.

0.0934 g Sbst.: 0.3060 g CO₂, 0.0479 g H₂O.

C₂₄H₁₈O. Ber. C 89.44, H 5.59. Gef. C 89.36, H 5.69.

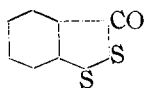
259. Arnold Reissert: Weiteres über α,β -Benzisothiazolon.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Marburg.]

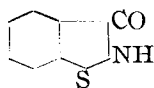
(Eingegangen am 19. Juli 1928.)

Vor kurzem veröffentlichte ich in Gemeinschaft mit Erich Manns¹⁾ eine Arbeit über Di-thiosalicylsäure-amide, in welcher die Überführung dieser Verbindungen durch Brom-Addition und Abspaltung von Bromwasserstoff in Körper der Benzisothiazol-Reihe beschrieben wurde.

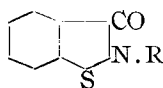
Von Hrn. Mc Clelland wurde ich darauf aufmerksam gemacht, daß er und seine Mitarbeiter in einigen in den Transactions of the Chemical Society²⁾ erschienenen Abhandlungen einen Teil der von uns dargestellten Verbindungen bereits beschrieben haben, was wir leider übersehen haben. Mc Clelland konnte durch Einwirkung von Ammoniak auf das von ihm gewonnene Dithiobenzoyl (I) das Benzisothiazolon (II) herstellen, doch



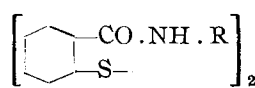
I.



II.



III.



IV.

versagte diese Methode bei primären Aminen, weil die mit diesen primär gebildeten Thiazolone der Formel III durch den gleichzeitig entstehenden Schwefelwasserstoff zu den entsprechenden Amiden der Di-thiosalicylsäure (IV) reduziert werden. Dagegen gelang es Mc Clelland, durch Einwirkung von Methylamin und Anilin auf das Chlor-Additionsprodukt des Di-thiosalicylsäurechlorids (V) das Methyl- und Phenyl-benzisothiazolon zu gewinnen, also dieselben Körper, welche wir aus den entsprechenden Di-thiosalicylsäure-amiden durch Brom-Addition hergestellt haben.

¹⁾ B. 61, 1308 [1928].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 121, 86 [1922], 123, 170, 3310 [1923], 129, 921 [1926].