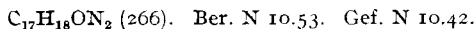


2-Amino-1-benzoyl-3,3-dimethyl-indolin.

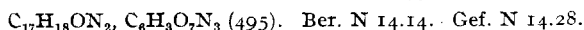
Das nach Analogie erhaltene Produkt des Dibenzoylkörpers mit Methanol-Ammoniak gab nach Entfernung von Benzoat und Benzamid beim Verreiben mit Petroläther meist Krystalle, die aus Äther-Petroläther durch Einengen als kurze Prismen vom Schmp. 115–117° kamen: 20% der Theorie.



Das Amin löst sich in *n*-HCl und fällt durch Ammoniak nieder in flachen Prismen. Mit Pikrinsäure gibt es ein gelbes Pikrat vom Schmp. 191–194° nach Sintern.

Besser scheidet man das Amin in dieser Form ab, indem man das rohe Gemisch in Äther mit der Säure versetzt. Man gewinnt 40% des Ausgangskörpers an schiefen Täfelchen und Prismen, die aus 45 R.-Th. heißem Methanol ebenso oder in Quadern und Polyedern kamen.

Bei 100° und 15 mm bis 1,5% Verlust.



Vergebliche Anlagerungen an das Indolenin $[C_{10}H_{11}N]_3$.

Phthalsäure-anhydrid reagierte mit der Base bei 130° nicht nach Erwartung. Soweit nicht Verharzung erfolgt war, konnte 2,3-Dimethyl-indol durch den Geruch und sein Pikrat vom Schmp. 157° nachgewiesen werden.

Phenyl-hydrazin bei 130° gab kein isolierbares Produkt, Methanol-Ammoniak bei 100° nur wieder die feste Base.

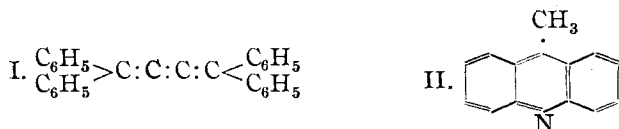
133. Otilie Blum: Über zwei vermeintliche Isomerie-Fälle in der aromatischen Reihe.

(Eingegangen am 25. Januar 1929.)

In einer Reihe von Abhandlungen¹⁾ haben Schlenk und seine Mitarbeiter mit Hilfe alkaliorganischer Verbindungen ganz neuartige Beiträge zur Stereochemie kondensierter Ringsysteme geliefert. Durch Auffindung einer großen Zahl überraschender Isomerie-Fälle wurde insbesondere gezeigt, daß kondensierte aromatische Ringsysteme nicht uniplanar, daß vielmehr die Ringebenen in solchen Systemen gegeneinander geneigt sind. Es lag nahe, zu prüfen, ob man unter Verwendung alkaliorganischer Reaktionen nicht noch weitere Isomerie-Arten in der aromatischen Reihe auf finden könne. Bei Versuchen in dieser Richtung stieß ich auf zwei Fälle, in denen aus bereits gemachten Angaben in der Literatur auf das Vorliegen solch neuartiger Isomeren geschlossen werden konnte. Es sind nämlich zwei 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatriene (I) und zwei 9-Methyl-acridine (II) in der Literatur beschrieben. Beide Isomerie-Fälle existieren nicht. Im einzelnen habe ich darüber Folgendes zu berichten:

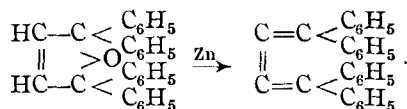
¹⁾ A. 463, 1 ff. [1928]; B. 62, 745 [1929].

²⁾ B. 54, 1987 [1921].

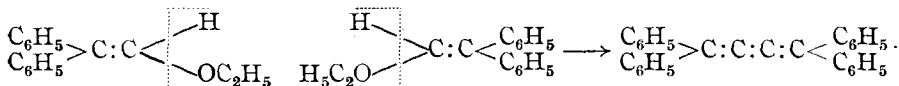


1.1.4.4-Tetraphenyl-butatriene.

Von Brand²⁾ ist auf konstitutionell eindeutigem, wenn auch umständlichem Wege Tetraphenyl-butatrien synthetisiert worden. Es bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 240°. Purdie und Arup³⁾ andererseits erhielten bei der Zinkstaub-Destillation von 2.2.5.5-Tetraphenyl-2.5-dihydro-furan einen farblosen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 158°, dem sie entsprechend dem folgenden Reaktionsschema die Formel eines 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatriens zuschreiben:



Dieselbe Verbindung erhielt Buttenberg⁴⁾ bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf [β, β -Diphenyl-vinyl]-äthyl-äther. Diese Reaktion wäre im Sinne der Tetraphenyl-butatrien-Formel folgendermaßen aufzufassen:



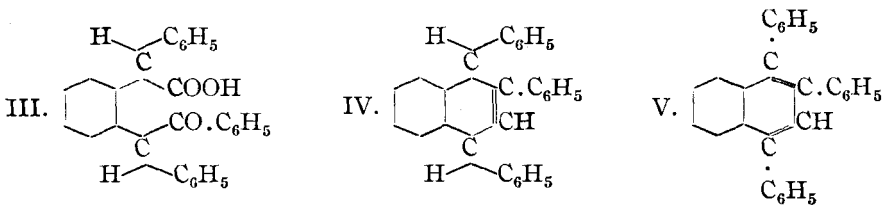
Das Auftreten zweier isomerer 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatriene ist mit unseren bewährten stereochemischen Anschauungen nicht vereinbar. Auf das Vorliegen einer solchen Isomerie wurde im wesentlichen daraus geschlossen, daß auch der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 158° bei der Reduktion ein Hydrierungsprodukt vom Schmelzpunkt des 1.1.4.4-Tetraphenyl-butans liefert.

Im Verlaufe der Untersuchung der Frage, wie sich aromatische halogenierte Äthylene gegen Natrium verhalten, ließ ich auf β, β -Diphenyl-vinylbromid in ätherischer Lösung Natrium-Pulver einwirken. Bei der Hydrolyse der so erhaltenen metallorganischen Verbindung entstand ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{28}\text{H}_{22}$ (Schmp. 143—144°), der bei gelinder Oxydation zum Teil in äußerst charakteristischer Reaktion zwei Wasserstoffatome verlor und dabei in das vermeintliche zweite Tetraphenyl-butatrien vom Schmp. 158° überging. Diese Bildung des letzteren Kohlenwasserstoffes machte die Butatrien-Formel in hohem Maße unwahrscheinlich, da wohl ein dihydriertes Tetraphenyl-butatrien unmöglich beim Oxydations-Versuch zwei Atome Wasserstoff abgeben würde. Der weitere oxydative Abbau der aus Diphenyl-vinylbromid und Natrium erhaltenen Verbindung vom Schmp. 144° lieferte einen Konstitutionsbeweis für diese Verbindung. Bei energischer Oxydation entsteht *o*-Dibenzoyl-benzol. Durch das Auftreten dieses Körpers waren bereits 20 Kohlenstoffatome in dem Skelett

²⁾ Journ. chem. Soc. London **97**, 1537 [1910].

⁴⁾ A. **279**, 325 [1894].

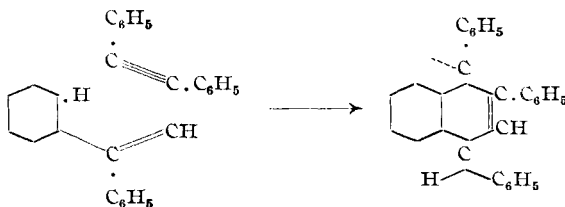
$C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_6H_5) \\ C(C_6H_5) \end{matrix} <$ festgelegt; ein Zwischenprodukt der Oxydation, die Keto-carbonsäure III, erlaubte auch die Festlegung des Restes.



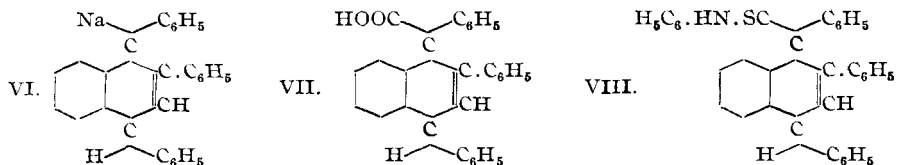
Dem Kohlenwasserstoff vom Schmp. 144° kann nur die Konstitutionsformel eines 1.2.4-Triphenyl-1.4-dihydro-naphthalins (IV), dem Kohlenwasserstoff vom Schmp. 158°, dem vermeintlichen zweiten Tetraphenyl-butatrien, nur die um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel eines 1.2.4-Triphenyl-naphthalins (V) zukommen. Letzteres liefert bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol (als Hauptprodukt) ein Tetrahydro-Derivat vom Schmp. 127°, das natürlich keineswegs mit 1.1.4.4-Tetraphenyl-butan identisch ist. Den angegebenen Formeln entspricht auch das Verhalten der beiden Kohlenwasserstoffe gegen katalytisch erregten Wasserstoff. Das Naphthalin-Derivat vom Schmp. 158° erweist sich als völlig resistent, das Dihydro-Produkt vom Schmp. 144° hingegen nimmt zwei Wasserstoffatome auf und geht in das erwähnte Tetrahydro-triphenyl-naphthalin vom Schmp. 127° über.

Über den Mechanismus der Reaktion zwischen Diphenyl-vinylbromid und Natrium läßt sich eine sichere Aussage nicht machen. Feststeht, daß die alkaliorganische Verbindung die Formel $C_{28}H_{21}Na$ besitzt, denn bei der Einwirkung von Kohlendioxyd entsteht eine Monocarbonsäure $C_{28}H_{21}.COOH$, bei der Einwirkung von Phenylsenfölen deren Thio-anilid.

Möglicherweise ist der Reaktionsverlauf folgender: Zum Teil wird das Diphenyl-vinylbromid vom Natrium — durch Abspaltung von Brom — in Diphenyl-vinyl, zum Teil — durch Abspaltung von Bromwasserstoff — in Diphenyl-vinyliden umgewandelt, welches letzteres sich sofort in Tolan umlagert. Ein Diphenyl-vinylrest vereinigt sich nun mit einem Mol. Tolan unter Wasserstoff-Wanderung und Ringschluß nach dem Schema:



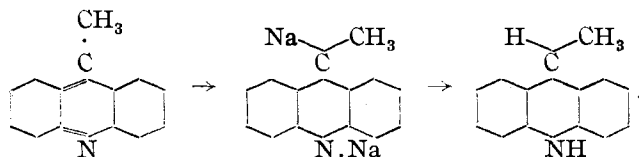
zu einem freien Radikal, das in der üblichen Weise Natrium addiert. Meiner alkaliorganischen Verbindung kommt also die Formel eines 1-Natrium-1.4-dihydro-1.2.4-triphenyl-naphthalins VI zu, die Carbonsäure erhält die Formel VII, das entsprechende Thio-anilid Formel VIII.



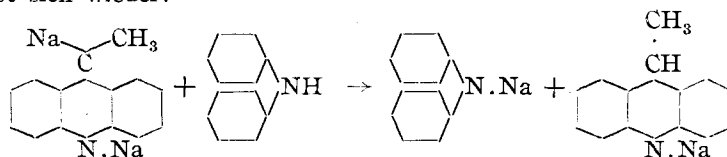
9-Methyl-acridine.

Fischer und Besthorn⁵⁾ erhielten bei der Kondensation von Diphenylamin und Eisessig mittels Zinkchlorids eine Base, die, aus Ligroin umkrystallisiert, tafelförmige Krystalle vom Schmp. 92—94° bildete. Von Bernthsen⁶⁾ wurde bei demselben Kondensations-Verfahren eine Base erhalten, die aus Alkohol in Säulen vom Schmp. 114° krystallisierte. Bekanntlich führt die Kondensation von organischen Säuren mit Diphenylamin zu Acridinen; die Kondensation von Essigsäure und Diphenylamin sollte dementsprechend ein 9-Methyl-acridin liefern. Die große Schmelzpunkts-Differenz zwischen dem von Fischer und Besthorn einerseits, von Bernthsen andererseits erhaltenen Präparat ließ es möglich erscheinen, daß hier zwei isomere Methyl-acridine vorlagen, ein Isomerie-Fall, der in analoger Weise wie die Existenz zweier Diphenyl-anthracene⁷⁾ durch Ringneigung erklärt werden könnte.

Meine Versuche ergaben, daß bei der Kondensation von Diphenylamin und Eisessig tatsächlich zwei verschiedene charakterisierte Verbindungen entstehen: ein Körper, der, entsprechend dem von Bernthsen erhaltenen, bei 117—118° schmilzt und ein zweiter, der analog dem Präparat von Besthorn und Fischer sich zwischen 99° und 100° verflüssigt. Nur das höherschmelzende Produkt besitzt wirklich die Formel eines 9-Methyl-acridins; der andere Körper hingegen ist eine Molekülverbindung von 1 Mol. 9-Methyl-acridin und 1 Mol. Diphenylamin. Den Beweis dafür erbrachte ich zunächst mit Hilfe einer alkaliorganischen Reaktion. Der Körper vom Schmp. 117—118° addierte zwei Atome Natrium; die erhaltene rotviolette Lösung lieferte bei der Hydrolyse das 9.10-Dihydro-9-methyl-acridin, das bereits von Sastry⁸⁾ auf anderem Wege erhalten worden ist:



Der Körper vom Schmp. 99—100° hingegen zeigte folgendes Verhalten, wie es mit der angemessenen Struktur einer Doppelverbindung im besten Einklang steht. Zunächst tritt Natrium-Addition an das vorhandene 9-Methyl-acridin ein, wobei sich die Lösung rotviolett färbt; das Additionsprodukt setzt sich nun mit der äquimolekularen Menge Diphenylamin gemäß folgendem Schema unter Bildung zweier farbloser Produkte um; die Lösung entfärbt sich wieder:



⁵⁾ B. **16**, 74 [1883].

⁶⁾ A. **224**, 34 [1884].

⁷⁾ Schlenk und Bergmann, A. **463**, 170 [1928].

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **109**, 270 [1916].

Bei der Hydrolyse entsteht also ein Gemisch von Diphenylamin und 9.10-Dihydro-9-methyl-acridin.

Einen weiteren Beweis für meine Ansicht, daß in dem Produkt vom Schmp. 99—100° eine Molekülverbindung vorliegt, lieferte die Beobachtung, daß durch Vereiningen der benzinischen Lösungen von Diphenylamin und 9-Methyl-acridin der Körper vom Schmp. 99—100° in quantitativer Ausbeute entsteht.

War so mit Hilfe einfacher alkaliorganischer Reaktionen auch in diesem Falle erwiesen, daß eine Isomerie nicht vorliegt, so war doch die Bildung einer Doppelverbindung der beschriebenen Art für mich Veranlassung zu einigen Versuchen, über die ich schließlich kurz berichten möchte: Ich konnte zeigen, daß nicht nur Diphenylamin mit Methyl-acridin eine charakteristische Doppelverbindung gibt, sondern, daß offenbar auch sonst sekundäre Amine mit Acridinen zu Molekülverbindungen zusammentreten können. So erhielt ich eine Doppelverbindung aus 9-Methyl-acridin und 9.10-Dihydro-9-methyl-acridin, sowie aus Acridin und Diphenylamin. Da diese Substanzen unter Farbvertiefung entstehen, liegt es nahe, sie als chinhydron-artige Verbindungen aufzufassen, in denen die Acridinbase die chinoide, das sekundäre Amin die benzoide Komponente verkörpert. Das Auftreten solcher bisher unbekannter⁹⁾ Molekülverbindungen der Acridine scheint mir ein gewichtiges Argument dafür zu sein, daß die Acridinbasen ein chinoides System (IX) und nicht etwa eine Mesobindung (X) enthalten, worauf übrigens bereits Auwers und Kraul¹⁰⁾ auf Grund spektrochemischer Daten hingewiesen haben.



Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Natrium auf β, β -Diphenyl-vinylbromid.

Bei der Einwirkung von Natrium-Pulver¹¹⁾ auf eine ätherische Lösung von Diphenyl-vinylbromid¹²⁾ wird die Lösung innerhalb weniger Minuten gelbbraun. Mit fortschreitender Reaktion vertieft sich die Farbe zu einem undurchsichtigen Dunkelrot. Die Umsetzung ist nach 2 Tagen beendet; nach längerer Einwirkungsdauer des Metalls treten bei der Aufarbeitung in steigendem Maße nicht krystallisierte Nebenprodukte auf.

Umsetzung mit Alkohol: Beim Versetzen der vom Natrium abdekantierten metallorganischen Lösung mit Alkohol trat Entfärbung ein. Die Aufarbeitung erfolgte in der üblichen Weise; es hinterblieb ein Öl, das mit Benzin angerieben und einige Zeit bei 0° aufbewahrt wurde. Der entstehende Krystallbrei wurde scharf abgesaugt, mit Benzin gewaschen und aus Propylalkohol umkrystallisiert. Prächtige Prismen des 1.2.4-Triphenyl-

⁹⁾ Bisher ist nur eine Doppelverbindung von 9-Methyl-acridin und *symm.* Trinitrobenzol beschrieben: Sudborough, Journ. chem. Soc. London **109**, 1339 [1916].

¹⁰⁾ B. **58**, 543 [1925]; vergl. Ztschr. physikal. Chem. **116**, 44 [1925].

¹¹⁾ Die Methodik der Versuche war die in solchen Fällen übliche; vergl. Houben-Weyl, IV 959 ff.

¹²⁾ Darstellung nach Lipp, B. **56**, 473 [1923].

1.4-dihydro-naphthalins (IV) vom Schmp. 142.5—144⁰. Ausbeute 10% des angewandten Diphenyl-vinylbromids.

0.1306, 0.1244, 0.1342 g Sbst.: 0.4465, 0.4252, 0.4605 g CO₂, 0.0736, 0.0693, 0.0736 g H₂O. — 0.2604 g Sbst. in 17.61 g Benzol: Δ = 0.221⁰.

C₂₈H₂₂. Ber. C 93.8, H 6.2, M.-G. 358.
Gef. „ 93.2, 93.2, 93.6, „ 6.3, 6.2, 6.1, „ 341.

Die öligen Mutterlaugen des Kohlenwasserstoffes vom Schmp. 143⁰ wurden gesammelt und im Vakuum fraktioniert. Nach einem Vorlauf wurden folgende drei Fraktionen aufgefangen.

- I. Sdp.₂₄ 173—200⁰,
II. Sdp.₁₈ 200—275⁰, offenbar ein Gemisch von Fraktion I u. III,
III. Sdp.₁₄ 287—290⁰.

Fraktion III wurde nochmals im Vakuum destilliert, wobei sie unter 13 mm Druck konstant bei 283—285⁰ überging. Gelbgrünes, glasig erstarrendes Öl von der Zusammensetzung C₂₈H₂₀.

0.1209, 0.1203 g Sbst.: 0.4133, 0.4102 g CO₂, 0.0636, 0.0654 g H₂O. — 0.1929, 0.3305 g Sbst. in 17.64, 17.64 g Benzol: Δ = 0.175, 0.302⁰.

C₂₈H₂₀. Ber. C 94.4, H 5.6, M.-G. 356.
Gef. „ 93.2, 93.0, „ 5.9, 6.1, „ 319, 316.

Fraktion I erstarrte nach kurzer Zeit völlig; die erhaltenen Krystalle wurden mit Petroläther angerieben, abgesaugt und aus Petroläther (Sdp. 40—60⁰) umkrystallisiert. Prächtige Platten vom Schmp. 82—84⁰. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung wiesen scharf auf die Formel C₁₄H₁₃, so daß eine Doppelverbindung C₁₄H₁₄ + C₁₄H₁₂ vorliegen muß. Der Körper addiert Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung und läßt sich zu einem leichtbeweglichen Öl hydrieren, das aus Materialmangel noch nicht näher untersucht wurde.

0.1167, 0.1057, 0.1092 g Sbst.: 0.3967, 0.3590, 0.3722 g CO₂, 0.0764, 0.0698, 0.0688 g H₂O. — 0.0200 g Sbst. in 0.2001 g Campher Δ = 22⁰.

C₁₄H₁₃. Ber. C 92.8, H 7.2, M.-G. 181.
Gef. „ 92.6, 92.6, 92.9, „ 7.3, 7.4, 7.1, „ 182.

Umsetzung mit Kohlendioxyd: Die alkaliorganische Lösung wurde mit trockenem Kohlendioxyd umgesetzt und die ätherische Suspension des erhaltenen Natriumsalzes im Scheidetrichter mit Wasser behandelt. Nach anfänglicher Lösung schied sich das Natriumsalz alsbald wieder ab. Die zugehörige Carbonsäure (VII) wurde daraus folgendermaßen gewonnen: Das Salz wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit verd. Salzsäure versetzt. Dabei schied sich neben etwas Natriumchlorid, das durch Zusatz von mehr Wasser wieder in Lösung gebracht wurde, die Säure bereits in krystalliner Form aus. Sie kann aus Eisessig, Essigester und Propylalkohol, am besten jedoch aus Amylalkohol, umkrystallisiert werden. Wohlausgebildete Stäbchen vom Schmp. 238—239⁰ (unt. Zers.).

0.1305, 0.1051 g Sbst.: 0.4123, 0.3333 g CO₂, 0.0618, 0.0520 g H₂O.
C₂₀H₂₂O₂. Ber. C 86.6, H 5.5. Gef. C 86.2, 86.5, H 5.3, 5.5.

Umsetzung mit Phenylsenfö: Die vom überschüssigem Natrium abdekantierte Lösung aus 10 g Diphenyl-vinylbromid wurde mit 4.7 ccm Phenylsenfö unter Kühlung versetzt. Die Reaktionsmasse, die sich unter beträchtlicher Aufhellung bildete, wurde noch 12 Stdn. im zugeschmolzenen Schlenk-Rohr geschüttelt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Schon während des Abdestillierens des Äthers schieden sich Krystalle aus, deren Menge sich beim Erkalten noch vermehrte. Aus Schwefelkohlenstoff wurden gelbe, prismatische Stäbchen (VIII) vom Schmp. 243—244⁰ erhalten. Unlös-

lich in Benzin, leicht löslich in Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Dioxan und Benzol. Eisessig und Alkohol bewirken teilweise Zersetzung.

4.543 mg Sbst.: 14.025 mg CO₂, 2.07 mg H₂O. — 4.067 mg Sbst.: 0.101 ccm N (21°, 773 mm). — 8.805 mg Sbst.: 4.71 mg BaSO₄. — 0.0205 g Sbst. in 0.2009 g Campher $\Delta = 9.5^{013}$.

C₃₅H₂₇NS. Ber. C 85.2, H 5.4, N 2.8, S 6.5, M.-G. 493.
Gef. „ 84.2, „ 5.1, „ 2.9, „ 7.3, „ 430.

Versuche mit dem Kohlenwasserstoff (IV) vom Schmp. 142—144°.

Einwirkung von Natrium: Der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 142 bis 144° reagiert mit Natrium nicht unter Addition, sondern unter Substitution. Nach allen vorliegenden Erfahrungen war dieses Verhalten zu erwarten, da an das Kohlenstoffatom 1 außer dem (substituierbaren) Wasserstoffatom zwei Phenylgruppen und ein Vinylrest gebunden sind. Es entsteht dasselbe metallorganische Produkt (VI) wie aus Diphenyl-vinylbromid und Natrium. Den Beweis hierfür lieferte die Umsetzung mit Phenylsenfö. Als nämlich 2 g Kohlenwasserstoff vom Schmp. 142—144° nach 2-tägigem Schütteln mit Natrium mit 1 ccm Phenylsenfö umgesetzt wurden, wurde im Gang der Aufarbeitung ein zähes, gelbes Öl erhalten, das durch Verreiben mit Essigester zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die Krystalle schmolzen bei 243—244° und wurden durch Mischprobe identisch erwiesen mit dem oben beschriebenen Thio-anilid (VIII).

Katalytische Hydrierung: 0.6 g Kohlenwasserstoff wurden zusammen mit der gleichen Menge Palladium-Katalysator in 15 ccm siedendem Propylalkohol 5 Stdn. im Wasserstoff-Strom erhitzt. Aus der heiß filtrierten Lösung schied sich die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bei 12-stdg. Stehen aus; der Rest konnte aus der propylalkoholischen Mutterlauge mit Wasser gefällt werden. Das vorliegende 1.2.4-Triphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin krystallisierte aus Eisessig in bei 126—129° schmelzenden Pyramiden mit quadratischer Grundfläche. Es entsteht auch bei der katalytischen Hydrierung bei Zimmer-Temperatur, wobei durch quantitative Verfolgung des Wasserstoff-Verbrauchs festgestellt wurde, daß pro Mol C₂₈H₂₂ 2 Atome Wasserstoff aufgenommen wurden.

0.1245, 0.1247 g Sbst.: 0.4258, 0.4256 g CO₂, 0.0777, 0.0786 g H₂O. — 0.2146 g Sbst. in 17.65 g Benzol: $\Delta = 0.180^0$.

C₂₈H₂₄. Ber. C 93.3, H 6.7, M.-G. 360.
Gef. „ 93.3, 93.1, „ 7.0, 7.0, „ 345.

Oxydation zu *o*-Dibenzoyl-benzol: 1.05 g Kohlenwasserstoff wurden 12 Stdn. mit 10 ccm Eisessig und einer Auflösung von 6 g Chromtrioxyd in 8 ccm Wasser gekocht; dabei schied sich an der Oberfläche ein Öl aus, das sich allmählich in eine krystalline Kruste verwandelte. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmasse in Wasser gegossen und mit einem Gemisch von Äther und Essigester erschöpfend ausgezogen. Nach dem Waschen mit Soda-Lösung hinterblieb ein krystalliner Rückstand, der mit wenig Äther angerieben und abgesaugt wurde. Aus Propylalkohol prächtige prismatische Tafeln vom Schmp. 146—148°, die, bei 100° in der Trockenpistole getrocknet,

¹³⁾ Bei der Bestimmung trat teilweise Zersetzung der Substanz ein.

durch die Analyse, die rosenrote Farbreaktion mit warmer konz. Schwefelsäure, sowie die Mischprobe als *o*-Dibenzoyl-benzol identifiziert wurden.

0.0779 g Sbst.: 0.2396 g CO₂, 0.0371 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₂. Ber. C 83.9, H 4.9. Gef. C 83.9, H 5.3.

Das Vergleichspräparat wurde nach der Vorschrift von Vorländer¹⁴⁾ durch Oxydation von 1.1.3-Triphenyl-inden¹⁵⁾ gewonnen.

Oxydation zu Verbindung III und V: 1 g Kohlenwasserstoff vom Schmp. 143—144⁰ wurde in 12 ccm heißem Eisessig gelöst. Zu der etwas abgekühlten Lösung wurden eine heiße Auflösung von 0.6 g Chromtrioxyd in 4 ccm Wasser und 12 ccm heißer Eisessig unter Umschütteln zugefügt. Bei vorsichtigem Anwärmen mit der Flamme trat plötzliches Aufsieden ein; nun wurde die Flamme entfernt und die unter spontaner Wärme-Entwicklung und Grünfärbung der Lösung verlaufende Reaktion zu Ende gehen gelassen. Schon in der Wärme schieden sich silbriggänzende Blättchen aus, deren Menge sich bei 24-stdg. Stehen noch vermehrte. Der Körper wurde abgesaugt (Ausbeute 0.8 g), mit Methylalkohol bis zur Farblosigkeit gewaschen und aus Eisessig oder sehr viel Methylalkohol umkrystallisiert. Viereckige, ineinander geschachtelte Tafeln vom Schmp. 158—159⁰, in denen das 1.2.4-Triphenyl-naphthalin (V) vorlag.

0.1085, 0.1011, 0.1024 g Sbst.: 0.3782, 0.3471, 0.3539 g CO₂, 0.0559, 0.0523, 0.0512 g H₂O. — 0.0200 g Sbst. in 0.2000 g Campher: Δ = 12⁰.

C₂₈H₂₀. Ber. C 94.4,

H 5.6,

M.-G. 356.

Gef. „ 95.1, 93.6, 94.3, „ 5.8, 5.8, 5.6, „ 333.

Die grünen Eisessig-Mutterlaugen des eben beschriebenen Körpers aus mehreren Ansätzen wurden mit reichlich Wasser versetzt und mit Äther erschöpfend ausgezogen; die ätherische Lösung hinterließ nach dem Entsäuern mit Soda-Lösung, Trocknen und Abdestillieren ein zähes Öl, das beim Anreiben mit Eisessig krystallin wurde. Der so erhaltene Körper wurde abgesaugt, mit etwas Methylalkohol gewaschen und 2-mal aus wenig Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so prächtig ausgebildete sechsseitige Prismen mit aufgesetzten sechsseitigen Pyramiden, die unt. Zers. bei 232—233⁰ schmolzen. Die in ihnen vorliegende Keto-carbonsäure (III) wurde in der Trockenpistole (Xylol als Heizflüssigkeit) getrocknet:

5.204 mg Sbst.: 15.710 mg CO₂, 2.65 mg H₂O. — 0.0200 g Sbst. in 0.2001 g Campher: Δ = 10.1⁰.

C₂₈H₂₂O₃. Ber. C 82.7, H 5.4, M.-G. 406.

Gef. „ 82.3. „ 5.7 „ 396.

Reduktionsversuche mit dem Kohlenwasserstoff (V) vom Schmp. 158⁰.

0.5 g Kohlenwasserstoff wurden mit 0.5 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator in 20 ccm siedendem Propylalkohol 2 Stdn. mit Wasserstoff behandelt; aus der heiß filtrierte Lösung schied sich beim Erkalten das Ausgangsmaterial unverändert aus.

0.5 g Kohlenwasserstoff wurden in 13 ccm siedendem Amylalkohol gelöst und 0.65 g Natrium in kleinen Portionen durch den Kühler eingetragen. Nachdem alles Metall verschwunden war, wurde in Wasser gegossen, das

¹⁴⁾ B. 39, 1031 [1906].

¹⁵⁾ Darstellung nach Schlenk und Bergmann, A. 463, 223 [1928].

mit $2\frac{1}{2}$ ccm Eisessig angesäuert worden war, und der Amylalkohol mit Wasserdampf entfernt; die im Kolben verbliebenen, öligen Tröpfchen wurden in Äther gelöst. Der Äther wurde mit Soda-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde mit wenig Benzin verrieben und einige Zeit bei 0° stehen gelassen. Die so erhaltene reichliche Krystallisation wurde in siedendem Eisessig gelöst; in der Lösung waren zwei isomere Tetrahydro-triphenyl-naphthaline vorhanden, die beide isoliert werden konnten.

Die erste aus der Eisessig-Lösung sich abscheidende Krystallfraktion bestand aus gedrungenen, schönen Prismen, die, aus Eisessig umkrystallisiert, bei $125-129^\circ$ schmolzen und, wie die Mischprobe erwies, identisch waren mit dem schon oben beschriebenen 1.2.3.4-Tetrahydro-1.2.4-triphenyl-naphthalin.

Aus der Eisessig-Mutterlauge schied sich beim Stehen eine zweite Fraktion aus, die fast ausschließlich aus dünnen Nadeln bestand; diese wurden durch 2-maliges Krystallisierenlassen aus Eisessig oder Propylalkohol völlig einheitlich erhalten und schmolzen scharf bei $186-187^\circ$ (Trocknung in der Trockenpistole, Benzin als Heizflüssigkeit).

3.796 mg Subst.: 12.945 mg CO_2 , 2.34 mg H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}$. Ber. C 93.3, H 6.7. Gef. C 93.0, H 6.9.

Einwirkung von Lithium auf β, β -Diphenyl-vinylbromid.

Die Einwirkung von Lithium auf Diphenyl-vinylbromid verläuft weniger einheitlich als die von Natrium. Zwar konnte ich in allen Versuchen in den Mutterlaugen ganz geringe Mengen des 1.2.4-Triphenyl-1.4-dihydro-naphthalins vom Schmp. $143-144^\circ$ erhalten, und besonders, wenn ich die Reaktionsdauer auf etwa 2 Monate ausdehnte, war dieser Kohlenwasserstoff (in sehr geringer Menge neben vielen Schmierem) das einzige krystallisierte Produkt.

Die normale Reaktion war jedoch folgende: Primär entstehende Diphenyl-vinylreste stabilisieren sich unter Bildung von 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien, das nun in normaler Reaktion mit Lithium $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{Li})\text{.CH:CH} \cdot (\text{Li})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ gab; bei der Umsetzung des erhaltenen alkaliorganischen Produktes mit Alkohol nämlich konnte ich das hochschmelzende 1.1.4.4-Tetraphenylbuten-(2) vom Schmp. $139-140^\circ$, bei der Umsetzung mit Jod oder Phenylsenföls das Tetraphenylbutadien vom Schmp. $200-201^\circ$ fassen¹⁶⁾.

Etwas kompliziert das Reaktionsbild folgende Beobachtung: Bei nur kurzer Einwirkung von Lithium auf das Diphenyl-vinylbromid (24 Stdn.) entsteht neben dem Tetraphenylbuten ein isomerer Kohlenwasserstoff $\text{C}_{28}\text{H}_{24}$, der mit einiger Mühe rein isoliert werden konnte und den Schmp. $126.5-127.5^\circ$ besaß. Durch Mischproben konnte bewiesen werden, daß dieser Kohlenwasserstoff nicht identisch ist mit dem niedrigschmelzenden 1.1.4.4-Tetraphenylbuten-(2) vom Schmp. $126-127^{017)}$ und nicht mit dem weiter oben beschriebenen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{28}\text{H}_{24}$ vom Schmp. 127° , der die Struktur eines 1.2.3.4-Tetrahydro-1.2.4-triphenyl-naphthalins besitzt. Leider scheiterte an der geringen Menge des zur Verfügung stehenden

¹⁶⁾ Schlenk und Bergmann, A. 463, 101 [1928].

¹⁷⁾ Schlenk und Bergmann, A. 463, 105 [1928].

Materials die Konstitutions-Aufklärung dieses Nebenproduktes, zumal die katalytische Hydrierung zu einem Öl $C_{28}H_{26}$ und die Oxydation zu den uncharakteristischen Spaltstücken Benzophenon und Benzoesäure führte. Von den zahlreichen ausgeführten Versuchen seien nur einige wiedergegeben.

Hydrolyse des aus β, β -Diphenyl-vinylbromid und Lithium erhaltenen Produktes: 10 g Diphenyl-vinylbromid wurden 1–2 Tage mit Lithium-Schnitzeln geschüttelt; die braunrote Lösung wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und ergab ein fast farbloses Öl, das beim Verreiben mit Petroläther zu einem dünnen Krystallbrei erstarrte; in dem so erhaltenen Rohmaterial (2.5 g) lag ein Gemisch vor, das auf folgende Weise zerlegt werden konnte: Durch Krystallisation aus Eisessig konnte zunächst Überführung in einen wohlkrystallisierten Zustand erreicht werden. Es lag ein Gemisch von rhombischen Blättchen von etwas fedrigen Konturen und andererseits von prismatischen Nadeln vor. Das Gemisch wurde in heißem Alkohol gelöst, beim Erkalten schieden sich zunächst fast ausschließlich die Blättchen ab, sie wurden von der noch warmen überstehenden Flüssigkeit durch Abgießen getrennt, solange sie noch recht einheitlich waren. Beim völligen Erkalten der abgegossenen Flüssigkeit schied sich ein Krystallisat aus, das vorwiegend aus den prismatischen Nadeln bestand. Mit beiden Krystallfraktionen wurde die beschriebene Behandlung noch einmal wiederholt, sodann wurden sowohl Blättchen wie Nadeln für sich 2-mal aus Benzin (Sdp. 90–100°) umkrystallisiert. Die schwach fluoreszierenden Blättchen schmolzen nach vorhergehender Sinterung (bei 137°) bei 140–141° und wurden durch Mischprobe als 1.1.4.4-Tetraphenylbuten-(2) erwiesen. Die prismatischen Nadeln besaßen in reinem Zustande den Schmp. 126.5–127.5°.

0.1318 g Sbst.: 0.4507 g CO_2 , 0.0806 g H_2O . — 0.2496 g Sbst. in 17.65 g Benzol: $\Delta = 0.213^0$.

$C_{28}H_{24}$. Ber. C 93.3, H 6.7, M.-G. 360. Gef. C 93.3, H 6.8, M.-G. 339.

Oxydation des Kohlenwasserstoffs vom Schmp. 126.5–127.5°: 0.64 g Kohlenwasserstoff wurden in 6.4 ccm Eisessig gelöst und mit einer Auflösung von 3.84 g Chromtrioxyd in der gleichen Menge Wasser 12 Stdn. gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen und, ohne die ausgeschiedenen Krystalle zu berücksichtigen, 5-mal ausgeäthert. Die mit Wasser gewaschene und mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Schicht wurde eingedampft und der bald erstarrende Rückstand aus Petroläther (Sdp. 40–60°) umkrystallisiert. Es wurden zwei an ihrer Krystallform deutlich zu unterscheidende Substanzen, die ausgelesen wurden, erhalten: derbe Prismen, die bei 45–48° schmolzen und durch Mischprobe als Benzophenon identifiziert wurden, und zu Rosetten angeordnete, prismatische Tafeln, die noch 2-mal aus Petroläther umkrystallisiert wurden. Die so erhaltenen, wohl ausgebildeten, glimmer-artigen Blättchen schmolzen bei 120–122° und wurden ebenfalls durch Mischprobe als Benzoesäure identifiziert.

Katalytische Hydrierung des Kohlenwasserstoffes vom Schmp. 126.5–127°: a) 1.02 g Sbst. wurden in der Schüttel-Ente in alkohol. Lösung mit Palladium und Wasserstoff hydriert. Nach Aufnahme der für 1 Mol. Wasserstoff berechneten Menge hörte die Absorption auf. Beim Abdestillieren des Alkohols hinterblieb ein zähes Öl, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war und deshalb im Vakuum destilliert wurde. Auch die Analyse erwies, daß pro Mol. $C_{28}H_{24}$ 2 Atome Wasserstoff aufgenommen worden waren.

0.1236 g Sbst.: 0.4193 g CO_2 , 0.0817 g H_2O . — 0.2032 g Sbst. in 17.63 g Benzol: $\Delta = 0.177^0$.

$C_{28}H_{26}$. Ber. C 92.8, H 7.2, M.-G. 362. Gef. C 92.5, H 7.4, M.-G. 332.

b) Auch als 0.6 g Kohlenwasserstoff mit 0.6 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator in 15 ccm siedendem Propylalkohol 4 Stdn. mit Wasserstoff behandelt wurden, war bei der üblichen Aufarbeitung das Resultat dasselbe; es konnte nur das beschriebene zähe Öl erhalten werden.

Kondensation von Eisessig und Diphenylamin.

Nach der Vorschrift von Bernthsen⁶⁾ wurden 50 g Diphenylamin und 30 ccm Eisessig mit 85 g Chlorzink 14 Stdn. auf 220° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte jedoch etwas anders, als von Bernthsen angegeben wurde. Die Schmelze wurde in konz. Schwefelsäure gelöst und in Wasser gegossen; dabei schied sich ein dunkles Harz aus, das neuerdings mit verd. Schwefelsäure übergossen und durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf in Lösung gebracht wurde. Diese Operation wurde 4—6-mal vorgenommen, die vereinigten Lösungen wurden filtriert und mit Ammoniak übersättigt; dabei schied sich eine bröckelige, gelbbraune Masse aus, die abgesaugt, auf Ton getrocknet und zunächst aus Benzin umkrystallisiert wurde. Die erhaltenen gelben Krystalldrüsen waren uneinheitlich, ihre Trennung geschah auf folgende Weise: Sie wurden in Benzin gelöst, beim Erkalten schieden sich zunächst lange Nadeln aus. Solange diese noch einheitlich waren, wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen, aus ihr krystallisierten bei weiterem Stehen zu Drüsen vereinigte Tafeln, die in charakteristischer Weise mit einer Kante an der Glaswand hafteten, auch diese Fraktion wurde abgesaugt. Zur weiteren Reinigung wurden die Nadeln wiederholt aus Benzin umkrystallisiert; sie schmolzen dann bei 116—118°; in ihnen lag das 9-Methyl-acridin vor.

0.0935 g Sbst.: 0.2981 g CO₂, 0.0479 g H₂O.

C₁₄H₁₁N. Ber. C 87.0, H 5.7. Gef. C 87.0, H 5.7.

Die tafelförmigen Krystalle krystallisierten am besten aus 80-proz. Alkohol; sie waren auch in reinem Zustande gelb und schmolzen scharf von 99—100°. Die Analyse ergab, daß eine Doppelverbindung von 9-Methyl-acridin und Diphenylamin vorlag; das Diphenylamin konnte in der gelbgrün fluoreszierenden Auflösung der Substanz in konz. Schwefelsäure in der üblichen Weise nachgewiesen werden.

0.0939, 0.0946 g, 4.870 mg Sbst.: 0.2968, 0.2994 g, 15.380 mg CO₂, 0.0534, 0.0514 g, 2.66 mg H₂O — 2.632 mg Sbst.: 0.175 ccm N (20°, 755 mm).

C₁₄H₁₁N + C₁₂H₁₁N Ber. C 86.2, H 6.1, N 7.7.
Gef. „ 86.2, 86.3, 86.1, „ 6.4, 6.1, 6.1, „ 7.7.

Darstellung der Doppelverbindung aus 9-Methyl-acridin und Diphenylamin.

1.9 g Methyl-acridin und 1.7 g Diphenylamin wurden jedes für sich in der hinreichenden Menge siedenden Benzins gelöst und die heißen Lösungen zusammengewaschen. Beim Erkalten schieden sich große, gelbe Platten aus, die zur Reinigung aus 80-proz. Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Substanz schmolz bei 99—100° und erwies sich durch Mischprobe als identisch mit der oben beschriebenen Verbindung.

Katalytische Hydrierung von 9-Methyl-acridin.

1 g Methyl-acridin wurde zusammen mit 1 g 5-proz. Palladium-Bariumsulfat-Katalysator in 15 ccm absol. Alkohol 2 Stdn. im Wasserstoffstrom gekocht. Nach dem Filtrieren wurde das Lösungsmittel abgedampft; der ölige Rückstand erstarrte in der Kälte vollständig, er wurde aus 80-proz.

Alkohol umkrystallisiert. Das so rein erhaltene, bereits von Sastry⁸⁾ kurz beschriebene 9.10-Dihydro-9-methyl-acridin bildet ineinandergeschachtelte Parallelepipeda vom Schmp. 124—125.5°.

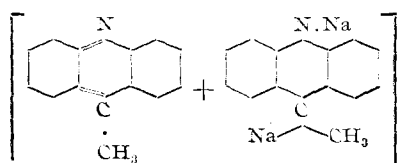
0.1903, 0.1045 g Subst.: 0.5994, 0.3315 g CO₂, 0.1133, 0.0637 g H₂O.

C₁₄H₁₃N. Ber. C 86.2, H 6.7. Gef. C 85.9, 86.5, H 6.7, 6.8.

Einwirkung von Natrium auf 9-Methyl-acridin.

Bei der Einwirkung von Natriumpulver auf die ätherische Lösung von 9-Methyl-acridin entstand in rascher Reaktion eine rotviolette Lösung; zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 4 Tage geschüttelt und sodann nach dem Abdekantieren vom überschüssigen Natrium mit Alkohol zersetzt. Im Gang der üblichen Aufarbeitung hinterblieb aus dem Äther ein gelb-braunes Öl, das beim Stehen bei 0° völlig erstarrte. Das Produkt wurde mit 80-proz. Alkohol angerieben, scharf abgesaugt und aus Benzin umkrystallisiert. Dabei schieden sich glasklare, farblose Prismen aus, die bei 124—125.5° schmolzen und sich als 9.10-Dihydro-9-methyl-acridin durch Mischprobe mit dem oben beschriebenen Produkt erwiesen. Beim Eindampfen der benzinischen, tiefgelb gefärbten Mutterlauge schieden sich tiefgelbe Platten ab, die bei 99—100° schmolzen und in denen, wie weiter unten bewiesen wird, eine Doppelverbindung von 9-Methyl-acridin und 9.10-Dihydro-9-methyl-acridin vorlag.

Ihre Entstehung läßt sich am einfachsten in folgender Weise deuten: 9-Methyl-acridin bildet mit Natrium das Dinatrium-Additionsprodukt, nebenher aber zum Teil eine chinhydron-artige Additionsverbindung der Formel:



In ähnlicher Weise reagiert ja auch das ganz analog gebaute Phenazin nach den Versuchen von Schlenk und Bergmann¹⁸⁾ mit Natrium unter Bildung eines Chinhydrons. Die formulierte Verbindung würde durch Hydrolyse in das beschriebene Additionsprodukt von 9-Methyl-acridin und 9.10-Dihydro-9-methyl-acridin übergehen.

Einwirkung von Natrium auf die Doppelverbindung aus 9-Methyl-acridin und Diphenylamin (Schmp. 99—100°).

Beim Schütteln der Doppelverbindung mit Natriumpulver trat vorübergehend Rotviolett färbung auf, die aber stets wieder verschwand, so daß die Reaktionslösung schließlich völlig farblos war. Nach dem Versetzen mit Alkohol wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Der ölige Äther-Rückstand erstarrte zum größten Teil beim Abkühlen; er wurde mit Petroläther angerieben, abgesaugt und aus Benzin unkrystallisiert. Die so erhaltenen, prismatischen Stäbe schmolzen bei 124—125° und erwiesen sich als 9.10-Dihydro-9-methyl-acridin. Der petrolätherische Auszug des Rohproduktes enthielt Diphenylamin, welches in der üblichen Weise identifiziert wurde.

¹⁸⁾ A. 463, 306 [1928].

Darstellung weiterer Doppelverbindungen von Acridin-Basen.

9-Methyl-acridin und 9,10-Dihydro-9-methyl-acridin: 0.9 g 9-Methyl-acridin und 0.9 g Dihydroverbindung wurden getrennt in siedendem Benzin gelöst und die Lösungen vereinigt. Es trat Farbvertiefung ein, und beim Erkalten schieden sich große Blätter aus, die mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden und bei 99–100° schmolzen. Sie waren identisch mit dem Nebenprodukt vom gleichen Schmelzpunkt, das bei der Einwirkung von Natriumpulver auf 9-Methyl-acridin und darauffolgender Hydrolyse erhalten worden war. Die Substanz krystallisiert mit Methylalkohol, der bei 6-stdg. Trocknen in der Trockenpistole (Aceton als Heizflüssigkeit) abgegeben wird.

0.1268, 0.1109 g Sbst.: 0.4036, 0.3513 g CO₂, 0.0696, 0.0610 g H₂O.

C₁₄H₁₁N + C₁₄H₁₃N. Ber. C 86.6, H 6.2. Gef. C 86.8, 86.4, H 6.1, 6.2.

Acridin und Diphenylamin: 1.8 g Acridin und 1.7 g Diphenylamin wurden jedes für sich in der Hitze in Alkohol gelöst und die Lösungen zusammengegossen. Nach kurzem Stehen wurde die Flüssigkeit eingedunstet, dabei schieden sich einheitlich krystallisierte, citronengelbe Platten vom Schmp. 84–86° aus. Umkrystallisieren aus Petroläther bewirkt keine weitere Reinigung, vielmehr tritt zum Teil Dissoziation der Molekülverbindung ein, so daß außer ihr auch die farblosen Säulen des Acridins ausfallen.

0.0542, 0.0552 g Sbst.: 0.1710, 0.1748 g CO₂, 0.0287, 0.0274 g H₂O.

C₁₃H₉N + C₁₂H₁₁N. Ber. C 86.2, H 5.7. Gef. C 86.0, 86.3, H 5.9, 5.6.

134. Ernst Bergmann und Jenö Hervey: Über das Auftreten von freien substituierten Methylenen bei chemischen Reaktionen.

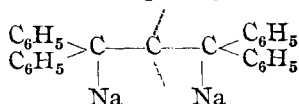
[Vorgetragen in der Sitzung am 14. Januar 1929; eingegangen am 24. Januar 1929.]

Die sichere Feststellung, daß Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff unter bestimmten konstitutionellen Bedingungen existenzfähig sind, eine Feststellung, die wir insbesondere den Arbeiten Schlenks verdanken, hat nicht nur unsere Vorstellungen vom Wesen der Valenz erweitert¹⁾. Sie gestattet vielmehr auch, über den Mechanismus vieler Reaktionen, für deren Deutung wir vorher auf vage Spekulationen angewiesen waren, eindeutige Aussagen zu machen.

Nachdem Schlenk und Bergmann²⁾ vor kurzem durch die Isolierung des Tetraphenyl-allen-dinatriums zeigen konnten, daß auch freie

substituierte Methylene³⁾ unter bestimmten Voraussetzungen existenzfähig sind, lag die Frage nahe, ob auch Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff als Zwischenstufen bei gewissen chemischen

Reaktionen auftreten können. Am Tetraphenyl-allen-dinatrium war die Erfahrung gemacht worden, daß es mit großer Leichtigkeit in valenzchemisch normale



¹⁾ vergl. z. B. Schlenk und Mark, B. 55, 2285 [1922].

²⁾ A. 463, 228 [1928].

³⁾ Wir schicken voraus, daß wir unter freien substituierten Methylenen nur solche Derivate des >CH_2 verstehen, in denen ein oder beide Wasserstoffatome durch Alkylreste ersetzt sind, daß wir aber die zu einem ganz anderen Verbindungstypus gehörenden Derivate des Kohlenoxyds hier ganz unberücksichtigt lassen.