

Schlüsse zu rechtfertigen. Im Anschluß an diese Versuche ist deshalb auch die Verflüchtigung des Carbid-Kohlenstoffes mit Wasserstoff bei 275° durchgeführt. Auf diese Weise sind die in der Figur ebenfalls gezeichneten Entkohlungskurven a, b, c erhalten worden, die ganz ausgesprochen bei einer Kohlenstoffabgabe, wie sie einem Fe₂C entsprechen würde, Halt machen, und zwar übereinstimmend bei zahlreichen Versuchen. Wurde ein so entkohltes Präparat erneut mit Kohlenoxyd behandelt, aber nicht so lange, daß Fe₂C entstehen konnte, so wurde bei erneuter Wasserstoff-Behandlung ziemlich genau nur die neu zugeführte Kohlenstoffmenge wieder abgegeben. Wurde dagegen mehr Kohlenstoff abgelagert als Fe₂C entsprach, so ließ sich nur soviel verflüchtigen als einem Fe₂C entspricht, so daß nach Vorstehendem die Existenz dieses Carbides recht wahrscheinlich ist.

F. Fischer und H. A. Bahr²⁾ haben sich vor einiger Zeit mit demselben Arbeitsgebiet befaßt und deuten vorläufig ein Carbid Fe₃C₄ an. Ihre experimentellen Ergebnisse decken sich mit den unseren vollkommen, dagegen werten sie die Kohlungskurve als Ganzes aus, die in ihrem Falle durch die Ablagerung elementaren Kohlenstoffs besonders stark gestört ist. Zieht man in der oben beschriebenen Weise den Einfluß dieser Nebenreaktion von der Kohlungskurve graphisch ab, so deutet auch diese neue, aus der von Fischer und Bahr gegebenen Kurve hervorgehende unzweideutig auf ein Carbid Fe₂C hin.

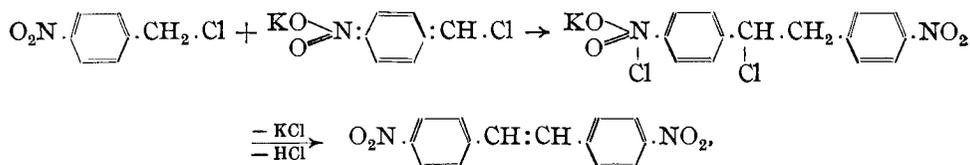
393. Georg Hahn: Über das Auftreten von freien substituierten Methylenen bei chemischen Reaktionen (Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von Bergmann und J. Hervey¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 6. August 1929.)

Alkoholisches Alkali verwandelt nach einer Beobachtung von Walden und Kernbaum²⁾ *p*-Nitro-benzylchlorid im Sinne folgenden Schemas in ein Gemisch der beiden *cis-trans*-isomeren *p, p'*-Dinitro-stilbene:



Der von den Verfassern gegebene Reaktions-Mechanismus, wonach zunächst ein Teil des *p*-Nitro-benzylchlorids in das chinoiden *aci*-Salz umgewandelt wird, das dann mit äquimolarer Menge des benzoiden *p*-Nitro-benzylchlorids nach folgender Gleichung reagiert:

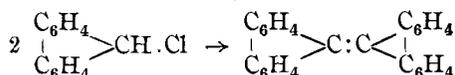


¹⁾ Ges. Abhandl. Kenntn. Kohle 8, 265.

²⁾ E. Bergmann und J. Hervey, B. 62, 893 [1929].

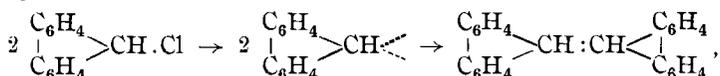
²⁾ Walden und Kernbaum, B. 23, 1958 [1890].

läßt sich aber auf die gleichartige Umsetzung von 9-Chlor-fluoren mit Alkali zu Di-biphenylen-äthylen³⁾:



nicht übertragen. Um beide Reaktionen einheitlich auffassen zu können, diskutieren Bergmann und Hervey folgenden Reaktionsverlauf:

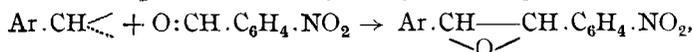
$2 \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \rightarrow 2 \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$
beziehungsweise:



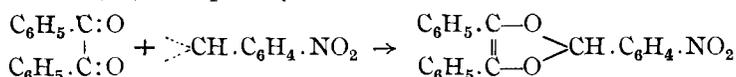
wobei unter Abspaltung von Chlorwasserstoff intermediär Methylen-Radikale gebildet werden sollen, die sich durch Dimerisation stabilisieren.

Um diese Auffassung zu stützen, suchen die Verfasser die gebildeten Radikale durch geeignete Abfangmittel festzulegen. Hierfür erschienen alle aromatischen Aldehyde und 1,2-Diketone brauchbar.

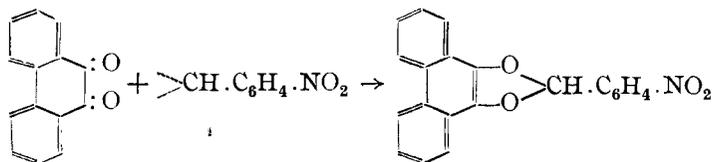
Während die Aldehyde, z. B. *p*-Nitro-benzaldehyd, die Methylen-Radikale zu den entsprechenden Äthylenoxyden anlagern:



sollen Diketone, wie beispielsweise Benzil und Phenanthrenchinon:

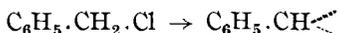


die *p*-Nitro-benzal-Verbindung des Stilbendiols, beziehungsweise:



des Phenanthrenhydrochinons bilden.

Als sehr merkwürdig erschien nun die Tatsache, daß Benzylchlorid — wenn auch nur in geringem Grade — zur Bildung des Methylen-Radikals



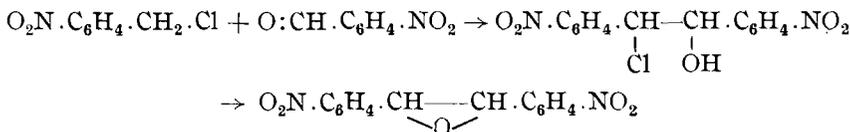
befähigt sein sollte, während das Diphenyl-methylbromid, trotz der viel stärkeren Valenz-Beanspruchung des Methan-Kohlenstoffatoms durch zwei Phenylreste, auch nicht andeutungsweise dazu neigt.

Dieser allen Erfahrungen entgegenstehende Befund hat mich veranlaßt, mir die Frage vorzulegen, ob es sich hier wirklich um Methylen-Radikale handelt, oder ob man die von Bergmann und Hervey angegebenen Reaktionen nicht auch in anderer Weise deuten kann.

Soweit es sich dabei um die Bildung von Äthylenoxyden handelt, kann dies leicht in der Weise geschehen, daß man als erste Phase eine Art

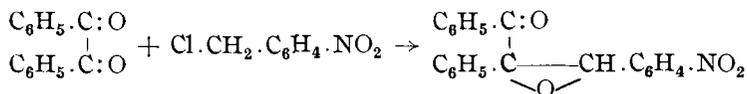
³⁾ Thiele und Wernscheidt, A. 376, 278 Anm. [1910]; vergl. Kliegl, Wunsch und Waigle, B. 59, 640 [1926].

Aldol-Kondensation annimmt, wonach sich zum Beispiel *p*-Nitro-benzylchlorid an *p*-Nitro-benzaldehyd folgendermaßen anlagert:

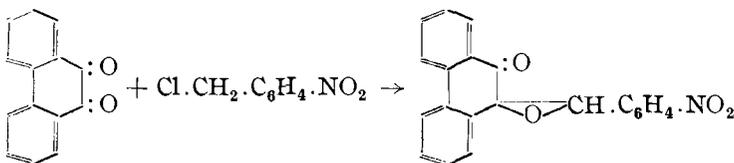


und das Kondensationsprodukt unter der weiteren Einwirkung von Alkali Chlorwasserstoff-Abspaltung zum Äthylenoxyd erleidet.

Die Reaktionen des *p*-Nitro-benzylchlorids mit 1,2-Diketonen, von denen Bergmann und Hervey Benzil und Phenanthrenchinon verwendet haben, würden sich dagegen nicht in dieses Schema einordnen lassen. Da aber Bergmann und Hervey keinen Konstitutionsbeweis für die angegebenen Reaktionsprodukte erbracht haben, bestand die Möglichkeit, daß auch hier die Reaktion im Sinne einer Aldol-Kondensation unter Bildung des benzylierten Mono-*p*-nitro-stilbenoxyds:

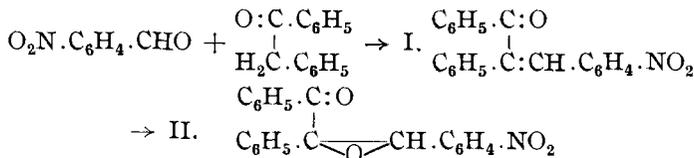


beziehungsweise des Oxyds der *p*-Nitro-benzal-Verbindung des Phenanthrens:



verlaufen ist. Diese Produkte sind mit denen Bergmanns isomer, so daß die von Bergmann ausgeführte Analyse nicht entscheidend sein kann.

Ich habe deshalb zunächst untersucht, ob die leicht rein zu erhaltenden Produkte Bergmanns noch Keton-Charakter zeigen. Beim Kochen ihrer alkohol. Lösungen mit Phenyl-hydrazin konnten beide in gut kristallisierende Phenyl-hydrazone übergeführt werden, womit bereits die von Bergmann angenommene Konstitution unmöglich wird. Weiter setzen beide Körper entsprechend ihrer Äthylenoxyd-Struktur aus Jodkalium beim Kochen mit Eisessig Jod in Freiheit. Um schließlich die Beweisführung vollkommen zu gestalten, wurde *p*-Nitro-benzaldehyd mit Desoxybenzoin zu I kondensiert, und dieses *p*-Nitrobenzal-desoxybenzoin mit alkalischen Wasserstoffsperoxyd in Aceton zum Oxyd II oxydiert:



Dieses Oxyd erwies sich dann auch mit dem nach der Bergmannschen Vorschrift aus Benzil und *p*-Nitro-benzylchlorid erhaltenen Körper identisch

Die Frage, ob Methylen-Radikale bei chemischen Reaktionen als Zwischenprodukte auftreten, bleibt somit weiter offen. Die Versuche von Bergmann und Hervey sind jedenfalls nicht geeignet, ihre Existenz mit der erforderlichen Sicherheit darzutun.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf das Kondensationsprodukt von *p*-Nitro-benzylchlorid und Benzil.

0.3 g der reinen, aus Äthanol umkrystallisierten, bei 139–140° schmelzenden Substanz, die nach der Vorschrift von Bergmann und Hervey dargestellt worden war, wurden mit 0.4 g Phenyl-hydrazin in ca. 20 ccm Äthanol 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und dann erkalten lassen. Beim Stehen über Nacht hatten sich 0.4 g gelber Krystalldrusen abgeschieden, die in Äthanol viel schwerer löslich waren als das Ausgangsprodukt. Aus viel Äthanol ließen sie sich umkrystallisieren und wurden daraus in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 169–170° erhalten. Nochmaliges Umkrystallisieren erhöhte den Schmelzpunkt nicht mehr.

2.530 mg Sbst. (4 Stdn. über P₂O₅ bei 18 mm getrocknet): 6.894 mg CO₂, 1.105 mg H₂O.

C₂₇H₂₁N₃O₃ (435.34). Ber. C 74.47, H 4.86. Gef. C 74.34, H 4.89.

Phenyl-hydrazon des Kondensationsproduktes aus Phenanthrenchinon und *p*-Nitro-benzylchlorid.

0.5 g des nach der Vorschrift von Bergmann und Hervey dargestellten Produktes wurden mit 0.4 g Phenyl-hydrazin und 30 ccm Äthanol 6 Stdn. am Rückfluß gekocht. Beim Erkalten und mehrstündigen Stehen fielen 0.3 g gelbe Nadeln. Nach 2-maligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt konstant bei 134–135°.

3.300 mg Sbst. (über P₂O₅, 18 mm getrocknet): 6.281 mg CO₂, 0.923 mg H₂O.

C₂₇H₁₉N₃O₃ (433.32). Ber. C 74.80, H 4.42. Gef. C 74.50, H 4.49.

p-Nitrobenzal-desoxybenzoin.

0.5 g des Kondensationsproduktes von *p*-Nitro-benzylchlorid und Benzil wurden mit 1 g Jodkalium und 10 ccm Eisessig 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. In kurzer Zeit hatte sich die Eisessig-Lösung von freiem Jod dunkelrot gefärbt. Beim Stehen über Nacht kamen keine Krystalle. Beim Filtrieren wird das Filter vom freien Jod intensiv blau gefärbt. Versetzen mit Wasser fällt ein gelber Körper (0.4 g), aus dem mit Alkohol ein leichter und ein schwerer löslicher Anteil zur Krystallisation gebracht werden konnte. Beide waren aber kein *p*-Nitrobenzal-desoxybenzoin und wurden deshalb nicht weiter untersucht.

Da der Abbau zum *p*-Nitrobenzal-desoxybenzoin sich nicht leicht durchführen ließ, wurde die Synthese des Oxyds auf folgendem Wege in Angriff genommen: Entsprechend der Vorschrift von Ruhemann⁴⁾ wurden 6 g *p*-Nitro-benzaldehyd und 8 g Desoxy-benzoin in 50 ccm Äthanol gelöst und unter Eiskühlung trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Stehen über Nacht in verschlossenem Gefäß wurde der ausgefallene Krystallbrei abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Aus der Mutterlauge

⁴⁾ Ruhemann, Journ. chem. Soc. London **83**, 1377.

werden beim Einengen im Vakuum bei 50° weitere Krystallisationen erhalten, insgesamt 7 g. Aus Äthanol umkrystallisiert, bleibt der Schmelzpunkt bei 163—164° konstant. Aus der Analyse geht hervor, daß bereits Chlorwasserstoff aus dem nach Ruhemann primär sich bildenden Hydrochlorid abgespalten worden war und das *p*-Nitrobenzal-desoxybenzoin vorlag.

0.1663 g Sbst. (5 Stdn. über P₂O₅, 18 mm getrocknet): 0.4667 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.1214 g Sbst. (5 Stdn. über P₂O₅, 18 mm getrocknet): 0.3412 g CO₂, 0.0537 g H₂O.

C₂₁H₁₅NO₃ (329.24). Ber. C 76.57, H 4.26. Gef. C 76.54, 76.65, H 4.81, 4.92.

Oxydation des *p*-Nitrobenzal-desoxybenzoin zum 1-Phenyl-1-benzoyl-2-*p*-nitrophenyl-äthylenoxyd.

0.7 g *p*-Nitrobenzal-desoxybenzoin wurden mit 50 ccm Aceton in Lösung gebracht, 2 ccm 15-proz. Wasserstoffsperoxyd, 1.5 ccm 2-*n*. Natronlauge und 10 ccm Methanol zugegeben. Trotz der großen Menge Lösungsmittel fiel nach kurzer Zeit doch wieder ein Teil des Ausgangsmaterials krystallinisch aus. Es wurde verkorkt bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei mit der nur außerordentlich langsam fortschreitenden Oxydation allmählich ein Teil des ausgefallenen Produkts wieder in Lösung ging. Erst nach 14-tägigem Stehen wurde aufgearbeitet. Durch Zusatz von Wasser zu der filtrierten, warmen Lösung bis zur bleibenden Trübung, fiel beim Erkalten eine farblose Krystallmasse, die sich als Gemisch von Ausgangsmaterial und Oxyd zu erkennen gab. Zur Trennung wurde mit wenig heißem Äthanol digeriert, wodurch die langen, dünnen, zu Drusen vereinigten Nadeln des Oxyds leicht in Lösung gehen, während die schwerlöslichen derben Prismen des *p*-Nitrobenzal-desoxybenzoin größtenteils zurückbleiben. Nach 2-maligem Wiederholen dieser Operation war das Oxyd (0.25 g) rein und zeigte den konstanten Schmelzpunkt 139—140°. Der Misch-Schmp. mit dem aus Benzil und *p*-Nitrobenzylchlorid erhaltenen Körper ergab keine Depression.

2.450 mg Sbst. (4 Stdn. über P₂O₅ bei 18 mm getrocknet): 6.517 mg CO₂, 0.972 mg H₂O.

C₂₁H₁₅NO₃ (345.24). Ber. C 72.86, H 4.38. Gef. C 72.57, H 4.44.

394. W. Minajew und B. Fedorow: Über einige neue *meso*-Derivate des Anthracens und 9.9'-Dianthracyls.

[Aus d. Laborat. für chem. Technologie d. Farb- u. Faserstoffe d. Polytechn. Instituts zu Iwanowo-Wosnessensk.]

(Eingegangen am 6. Mai 1929.)

Bei der Sulfurierung des Anthracens treten die Sulfogruppen stets in die Seitenringe. Andererseits ist aber bekannt, daß gerade die *meso*-Wasserstoffatome des Anthracens die reaktionsfähigeren sind, und es erschien demnach nicht unwahrscheinlich, daß auf dem einen oder anderen Wege die Sulfogruppe auch in die *meso*-Stellungen eindringen könnte.

Bei einer Untersuchung der Einwirkung von Natriumsulfit auf *meso*-Nitroanthracen (I) beobachteten wir, daß die Nitrogruppe sich mit großer Leichtigkeit gegen die Sulfogruppe nach der Gleichung:

