

Es ist indessen schwer einzusehen, wie Cinchonin hier vorhanden sein kann, falls er das Cinchoninsalz zuvor mit starkem Ammoniak zersetzte. Ferner muß darauf hingewiesen werden, daß man nicht weniger als 1% Verunreinigung annehmen müßte, damit diese für die beobachtete Diskrepanz verantwortlich gemacht werden könnte. Wenn nach 3-maligem Umlösen des Mandelsäure-Cinchoninsalzes, Zersetzen mit Ammoniak, Extraktion mit Äther und 4-maligem Umlösen aus Benzol die erhaltene *d*-Mandelsäure noch bis zu einem Betrag von 1% unrein ist, so wird man künftig nicht viel Vertrauen in die veröffentlichten physikalischen Konstanten der nach dieser Methode hergestellten optisch aktiven Körper setzen können. Beiläufig müßte auch dieser relativ große Betrag an Verunreinigung eine viel größere Schmp.-Erniedrigung bewirken, als Kortüm sie beobachtet hat. Schließlich krystallisiert Kortüm unter der Voraussetzung, daß die Verunreinigung Cinchonin ist, unter Zusatz von Tierkohle um. Aber wird das Cinchoninsalz der Mandelsäure, das in Gegenwart eines großen Überschusses an freier Säure nicht stark hydrolysiert ist und daher sich in wahrer Lösung befindet, in solchem Ausmaße von der Tierkohle adsorbiert, daß es mit ihrer Hilfe vollständig entfernt werden kann? Möglicherweise ja, doch würde es zum mindesten systematischer gewesen sein, die ammoniakalische Lösung mit Tierkohle zu kochen.

Nach dieser Behandlung findet Kortüm, daß die Rotationen und Löslichkeiten nunmehr konstant bleiben. Seine Fehlergrenze setzt er mit 0.2° der spezif. Drehung an. Dies ist der gewöhnliche Beobachtungs-Fehler bei einer Lösung in einem guten Apparat, hier aber scheint 0.2° den wirklichen experimentellen Fehler nicht darzustellen, denn bei einer wiederholten Löslichkeits-Bestimmung differierte die Drehung um 0.4°. Entweder ist also der Beobachtungsfehler 0.4°, was unwahrscheinlich wäre, oder die Löslichkeiten sind nicht identisch.

Der schwache Punkt in Kortüms Arbeit scheint mir der zu sein, daß nach relativ mühsamem Reinigungs-Prozeß Resultate erhalten werden, die mit den unseren übereinstimmen, und dann nach einfachem Kochen mit Tierkohle das Bild sich so beträchtlich ändert, daß nunmehr von einer Identität gesprochen werden kann.

403. Rudolf Pummerer und Ludwig Seligsberger: Über 4.4-Derivate des Sexiphenyls und Quaterphenyls.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August 1931.)

Die Synthese des Sexiphenyls ist R. Pummerer und H. Bittner¹⁾ durch Einwirkung von Silber-Pulver auf *p*-Jod-terphenyl bei 330° gelungen. Bald darauf teilten O. Gerngroß und M. Dunkel²⁾ eine Erweiterung der Gattermannschen Diphenyl-Synthese mit, die vom Benzol-diazoniumformiat aus zu *p*-kondensierten Phenylgruppen bis zum Quinquiphenyl führte. Die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs wurde in Anlehnung an die Synthese des Sexiphenyls durch den Aufbau aus äquimolekularen Mengen von *p*-Jod-terphenyl und *p*-Jod-diphenyl erwiesen. Inzwischen sind Phenylketten, besonders Derivate des Terphenyls, unter den Pilzfarbstoffen

¹⁾ B. 57, 84 [1924].

²⁾ B. 57, 739 [1924].

von Kögl und Mitarbeitern mehrfach aufgefunden worden. Endlich bilden sie sich auch nach R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg³⁾ bei der Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Polyene.

Um den Aufbau von Phenylketten etwas variieren zu können und beweglicher zu werden, haben wir die Einwirkung von Silber- und Kupfer-Pulver auf 4.4'-Dijod-diphenyl und auf Mischungen dieser Substanz mit 4-Jod-diphenyl und 4-Jod-4'-methyl-diphenyl ausgedehnt. Eine Übersicht der jetzt und von früheren Autoren erhaltenen Ergebnisse gibt nebenstehende Tabelle.

Was die Wirkung von Kupfer und Silber betrifft, so erweist sich das Kupfer auch hier als das reaktionsfähigere, da es schon unter 300° sehr gute Ergebnisse bei Benzol- und Diphenyl-Derivaten zeigt. Silber wirkt unter solchen Bedingungen vielfach weniger günstig (s. *p*-Jod-toluol und 4-Methyl-4'-jod-diphenyl), indem das Jodid entweder unverändert bleibt oder pyrogen zum Kohlenwasserstoff reduziert wird. Bei höher schmelzenden Jodiden, wie Jod-terphenyl (247°), hat sich indes das Silber entschieden überlegen gezeigt.

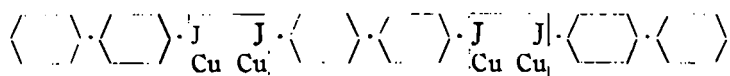
4.4' - Dijod - diphenyl allein reagiert beim Erhitzen mit Silber- oder Kupfer-

Ausgangsmaterial	Temp.	Kondensation mittels Silbers	Temp.	Kondensation mittels Kupfers	Autoren
<i>p</i> -Jod-toluol	250°	viel unverändert und Toluol	270°	Ditolyl	Ullmann, A. 382, 40 (1904).
4-Methyl-4'-jod-diphenyl	300°	unverändert n. 4-Methyl-diphenyl	220°	Dimethyl-quaterphenyl	diese Arbeit
4'-Jod-diphenyl	250°	viel unverändert und Diphenyl, Jod-diphenyl, Quaterphenyl und etwas Sexiphenyl	240°	Diphenyl, 4-Jod-diphenyl, Quaterphenyl und Sexiphenyl	diese Arbeit
4-Jod-terphenyl	330°	unverändert und Sexiphenyl	300°	unverändert n. Terphenyl (und Sexiphenyl mit aktiv. Kupfer)	Pummerer u. Bitter, a. a. O. Gerngroß u. Jonas, Dissertat. Berlin 1924, Techn. Hochschule
4-Jod-terphenyl und 4-Jod-diphenyl	320°	unverändert n. Terphenyl, Quaterphenyl, Quinquiphenyl n. Sexiphenyl	—	—	—
4-Jod-diphenyl und 4.4'-Dijod-diphenyl	290°	unverändert, Diphenyl und Quaterphenyl	270°	Diphenyl, Quaterphenyl und Sexiphenyl	diese Arbeit
4-Methyl-4'-jod-diphenyl n. 4.4'-Dijod-diphenyl	—	—	290°	Quaterphenyl, Dimethyl-quaterphenyl und Dimethyl-sexiphenyl	diese Arbeit

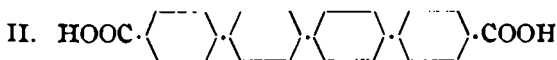
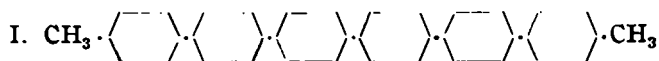
³⁾ B. 63, 2662 [1930].

pulver nicht in einheitlicher Weise. Bei etwa 250° sind in der Schmelze keine *p,p'*-dijodierten Derivate des Quaterphenyls oder Sexiphenyls enthalten, deren Bildung man vielleicht hätte erwarten können, und die zum Aufbau noch längerer Phenylketten erwünscht gewesen wären. Vielmehr tritt pyrogene Reduktion zu Jod-diphenyl, Diphenyl, ferner aber auch Bildung von Quaterphenyl und wenig Sexiphenyl ein. Hingegen entsteht kein *p*-Phenylring, wie ihn schon Gerngroß und Dunkel aus tetrazotiertem Benzidin und Ameisensäure vergeblich darzustellen suchten.

Eine wesentlich bessere Ausbeute (ca. 25% d. Th.) an Sexiphenyl erhält man beim Erhitzen von 4,4'-Dijod-diphenyl mit 2 Mol. 4-Jod-diphenyl und Kupferpulver auf 250–275° gemäß folgendem Schema:



Dieses Verfahren der Sexiphenyl-Darstellung ist der ersten Synthese mindestens ebenbürtig. Analog haben wir aus Dijod-diphenyl und 4-Jod-4'-methyl-diphenyl das 4'''.4''''-Dimethyl-sexiphenyl⁴⁾ der Formel I aufgebaut. Als Nebenprodukt entsteht dabei das 4'''.4''''-Dimethyl-quaterphenyl, ein farbloser, sehr beständiger Kohlenwasserstoff. Aus den beiden



Dimethylderivaten wollten wir die betreffenden 4,4'-Dicarbonsäuren darstellen, um zu sehen, ob sich daraus etwa intramolekulare Säure-anhydride bilden können. Diese Arbeit wurde in den Jahren 1926–1928 durchgeführt. Gemäß der heute wohl allgemein geltenden Meinung sind die Phenylketten stabförmige Moleküle⁵⁾, da die Phenylkerne nicht in einem Winkel zueinander stehen, wie es ursprünglich Kaufler und dann Turner diskutiert hatten⁶⁾. Die Untersuchung der 4'''.4''''-Quaterphenyl-dicarbonsäure hat demgemäß auch keine Neigung zur Anhydrid-Bildung erkennen lassen. Beim Erhitzen wird erst über dem Schnp. 450° unter Abspaltung von Kohlendioxyd in 70% Ausbeute d. Th. Quaterphenyl gebildet. Die Darstellung der Sexiphenyl-dicarbonsäure wurde nicht mehr unternommen.

Die Quaterphenyl-4'''.4''''-dicarbonsäure (II) ließ sich mit Eisessig-Chromsäure aus dem Dimethyl-quaterphenyl relativ schwierig gewinnen, weil das erste Oxydationsprodukt, die 4''-Methyl-quaterphenyl-4''''-carbonsäure in Eisessig fast unlöslich ist und daher nur sehr langsam weiteroxydiert wird. Wir haben den Ester der Säure auch noch auf einem anderen Wege, aus 4-Jod-diphenyl-4'-carbonsäure-methylester und Kupfer-Pulver, aufgebaut. Die 4'''.4''''-Dicarbonsäure des Quaterphenyls läßt sich aus Pyridin umkrystallisieren, ihr Natriumsalz ist in Wasser

⁴⁾ Nomenklatur s. B. 57, 84 [1924].

⁵⁾ D. Vorländer, Ztschr. physikal. Chem. 126, 470 [1927]; R. Kuhn u. Zumbstein, B. 59, 488 [1926].

⁶⁾ A. 351, 151; B. 40, 3250 [1907]; Journ. chem. Soc. London 107, 1495 [1915]; C. 1916, I 148.

außerordentlich schwer löslich. Beim Kochen in Chinolin zeigt sich ein merkwürdiges Verhalten. Wir haben uns schon früher über die große Beständigkeit des Sexiphenyls gewundert, die beim Quaterphenyl gleichermaßen vorhanden ist. Bei seiner Dicarbonsäure zeigt sich zum erstenmal, daß sie doch wesentlich empfindlicher ist als die Dicarbonsäuren des Benzols oder Diphenyls. Denn ihre kochende Lösung in Chinolin färbt sich bei Luft-Zutritt sehr rasch unter tiefgreifender Veränderung braunschwarz, während sie unter Stickstoff beständig ist. Die tieffarbige Substanz hat sich nicht als chemisches Individuum fassen lassen, das ausgefällte Gemisch der Reaktionsprodukte hatte 9% Kohlenstoff weniger als die Dicarbonsäure, ein Zeichen eingetretener Oxydation.

Beschreibung der Versuche.

I. Sexiphenyl.

4,4'-Dijod-diphenyl wurde nach der Vorschrift von Willgerodt und Hilgenberg⁷⁾ aus Benzidin dargestellt und durch Destillation mit auf 300° überhitztem Wasserdampf gereinigt. Noch besser ist die Reinigung durch Vakuum-Sublimation bei 240–250°, die sofort ein bei 201° schmelzendes Produkt ergibt.

a) 4,4'-Dijod-diphenyl und Silberpulver: 2 g Dijod-diphenyl werden mit 4 g Silber innig vermischt und $\frac{1}{2}$ Stde. auf 240–250° erhitzt. Es entweichen Diphenyl-Dämpfe; dann wird mit Alkohol im Soxhlet-Apparat ausgezogen. Man erhält so etwa 40% an jodhaltigen Produkten. Werden sie nochmals im Vakuum sublimiert, so bilden sie im Rohr zwei deutlich abgegrenzte Beschläge. Der weiter sublimierte erweist sich nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol als 4-Jod-diphenyl; er schmilzt bei 110°, die Mischprobe ergibt keine Depression. Der zweite Jodkörper ist unverändertes Ausgangsmaterial; es sind 0.07 g, etwa das Dreifache der Menge an Jod-diphenyl. Aus der Schmelze sublimieren im Vakuum bei 300–350° noch geringe Mengen Quaterphenyl (aus Chlor-benzol: Schmp. 320°) und endlich über 400° ein gelbes Produkt, dessen hoher Schmelzpunkt auf Sexiphenyl hinweist. Doch verblieben nach dem Umkrystallisieren aus *o*-Dichlor-benzol nur Spuren.

b) 4,4'-Dijod-diphenyl und Naturkupfer C (Ullmann): 0.5 g Dijod-diphenyl werden mit 1 g Kupfer auf 250° erhitzt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wird der Druck auf 18 mm reduziert. Es entweichen Diphenyl-Dämpfe. Auch ein geringer Beschlag im Rohr schmilzt bei 70.5° und erweist sich durch die Mischprobe als Diphenyl. Nun erhitzt man langsam weiter und erhält ein zweites Sublimat, ca. 0.02 g. Es ist halogen-haltig (Schmp. 106°); nach erneuter Sublimation wird es aus Alkohol umkrystallisiert und durch die Mischprobe mit 4-Jod-diphenyl als solches identifiziert. Bei Steigerung der Badtemperatur tritt von 300° an ein weißer Beschlag auf, der sich bis 450° dauernd vermehrt. Er wird zuerst mit Chlor-benzol extrahiert, worin sich 0.04 g Quaterphenyl lösen. Es zeigt, umkrystallisiert, den Schmp. 318°. Mit heißem *o*-Dichlor-benzol geht der Rest des Sublimats in Lösung und krystallisiert beim Erkalten in Nadeln aus, die bei 435° sintern und bei 465° leicht zusammenschmelzen. Eine Mischprobe mit Sexiphenyl aus 4-Jod-

⁷⁾ B. 42, 3826 [1909].

terphenyl zeigt die gleichen Erscheinungen. Man gewinnt 8 mg Sexiphenyl = 5.65% d. Th.

c) Kondensations-Versuche mit einem Gemisch aus 4.4'-Dijod-diphenyl (1 Mol.) und 4-Jod-diphenyl (2 Mol.): 1) Mit Silberpulver. 0.5 g Jod-diphenyl und 0.37 g Dijod-diphenyl werden mit 3 g Silber auf 280° bis 300° erhitzt. Vorher tritt noch keine Reaktion ein. Nun wird evakuiert und stufenweise die Temperatur gesteigert. Die einzelnen Sublimate werden jeweils nach Unterbrechung des Versuchs entfernt. Zuerst tritt viel Diphenyl auf, etwa 0.1 g, das wie oben identifiziert wird. Es folgen jodhaltige Destillate, die von 110° an höchst unscharf schmelzen. Über 380° destillieren kleine Anteile von Kohlenwasserstoffen, die sich in siedendem Benzol lösen und dabei blaue Fluoreszenz zeigen. Schmp. ca. 200°. Es handelt sich wohl um sehr unreines Quaterphenyl. — 2) Mit Kupferpulver: 1 g Jod-diphenyl und 0.75 g Dijod-diphenyl werden mit 3 g Kupfer auf 250–275° erhitzt. Man hält die Badtemperatur $\frac{1}{4}$ Stde. konstant, wobei Diphenyl-Dämpfe entweichen. Nachher extrahiert man die Schmelze im Soxhlet-Apparat mit Alkohol, der etwas unverändertes Jodid aufnimmt. Hierauf zieht man mit Benzol aus und erhält 0.36 g Quaterphenyl; violette Fluoreszenz deutet auf Beimengungen hin. Sexiphenyl wird von *o*-Dichlor-benzol oder Benzoesäure-äthylester beim Extrahieren selbst in Tagen nicht vollkommen aufgenommen, da es sich sehr wenig darin löst. Es ist daher vorteilhafter, sofort die Sublimation im Vakuum anzuwenden. Dabei setzt sich vor dem Sexiphenyl noch eine kleine Menge Quaterphenyl an. Die gelbe Hauptmasse wird nochmals sublimiert. Sie besteht aus reinem Sexiphenyl, das schon nach 1-maligem Umkrystallisieren aus *o*-Dichlor-benzol nahezu den richtigen Schmelzpunkt zeigt. Es wurde dazu ein kleiner Kolben mit eingeschliffenem Luft-Kühler verwendet; in sein unteres Ende wurde ein gehärtetes Filter mit der Substanz gehängt. In diesem blieben dann die dem Sexiphenyl beigemischten gelblichweißen Anteile von Cuprojodid zurück, die auch schon bei 450° zu sublimieren beginnen. Die Gesamtausbeute an Sexiphenyl beträgt 0.1 g, was 24.4% d. Th. entspricht. Werden nur Glasschiffe verwendet, so zeigen *o*-Dichlor-benzol oder Benzoesäure-äthylester bei Luft-Zutritt nach stundenlangem Kochen mit Sexiphenyl keine Verfärbung; dieses ist vielmehr bei den Siedetemperaturen dieser Lösungsmittel noch vollkommen beständig.

R. Jonas⁸⁾ gibt für Sexiphenyl als Schmp. 460–465° an (gemessen an einem abgekürzten Thermometer). Bittner fand 475°. Unser reinstes Präparat schmolz bei 465°; dieses war wiederholt umsublimiert und aus *o*-Dichlor-benzol umkrystallisiert. Die Mischprobe mit Sexiphenyl aus 4-Jod-terphenyl zeigte keine Depression. Vor dem deutlichen Schmelzen war auch nach langwieriger Reinigung ein Anlegen der Krystallmasse an die Gefäßwand und starkes Sintern zu bemerken, und zwar von 435° an. Eine kleine Menge wurde nach dem Erhitzen auf 440° erkalten gelassen und zeigte nachher kleine, farblose Perlen. Nach erneuter Erwärmung trat wiederum bei 435° Sintern und bei 464° deutliches Schmelzen ein. Eine ähnliche Beobachtung machte R. Jonas⁹⁾, der wörtlich schreibt: „Die Schmelzpunkts-Bestimmung (des Quinquiphenyls aus Jod-diphenyl und Jod-terphenyl) und ein Vergleich mit dem von Dunkel hergestellten reinen Quinquiphenyl zeigte

⁸⁾ B. 57, 745 [1924].

⁹⁾ Dissertat. (Berlin, Techn. Hochschule 1924), S. 41.

gleiches Verhalten beider Substanzen. Der gelbe Körper sintert zwar schon bei 383°, schmolz aber genau wie das rein weiße Quinquiphenyl bei 388.5° zu einer klaren Flüssigkeit. Bei der Mischprobe sinterte das Gemisch bei 381° und schmolz bei 387°. Eine ähnliche Erscheinung (Sintern bei 435, Schmelzen bei 469°) zeigte sich beim Dimethyl-sexiphenyl (s. u.). Es ist nicht sehr wahrscheinlich, daß das Sintern Zeichen einer geringfügigen Verunreinigung der Kohlenwasserstoffe ist, die in der Metallschmelze aus zwei Komponenten gebildet werden. Wesentlich einleuchtender wäre es, den Sinterungspunkt als den Beginn der krystallinisch-flüssigen Phase zu deuten. Ihr Auftreten ist ja nach Vorländer an linear besonders ausgedehnte Moleküle gebunden und beim Quinquiphenyl von ihm schon beschrieben worden¹⁰⁾.

II. 4'''.4''''-Dimethyl-sexiphenyl.

0.6 g 4-Methyl-4'-jod-diphenyl und 1.2 g 4.4'-Dijod-diphenyl, die einem 3-fachen Überschuß gleichkommen, werden mit 2 g Kupferpulver rasch erhitzt. Man hält 10–15 Min. auf 280–300° bei 200–300 mm Druck. Nachher evakuiert man ganz und arbeitet wie unter 1c) angegeben. So gewinnt man zuerst 0.04 g Ausgangsmaterial, mit Diphenyl gemischt, zurück. Das zweite Sublimat erscheint unter Anstieg der Temperatur bis auf 400°: 0.13 g Dimethyl-quaterphenyl, was, auf Methyl-jod-diphenyl allein berechnet, 38.1% der theoretischen Ausbeute entspricht. Doch ist es mit Quaterphenyl aus Dijod-diphenyl vermengt. Das dritte Sublimat, von 440–460° entstehend, wird nochmals für sich sublimiert und dann mit *o*-Dichlor-benzol extrahiert. Es liefert 0.04 g des gesuchten Dimethyl-sexiphenyls, aus *o*-Dichlor-benzol in Nadeln krystallisierend; es sintert bei 435° und schmilzt bei 469° (in Kohlensäure-Atmosphäre). Die Mischprobe mit Sexiphenyl ergab eine deutliche Depression (420°).

5.705 mg Stbst.: 19.525 mg CO₂, 3.095 mg H₂O.

C₂₈H₃₀. Ber. C 93.73, H 6.22. Gef. C 93.37, H 6.07.

Sexiphenyl: Ber. C 94.28, H 5.72.

III. 4''.4'''-Dimethyl-quaterphenyl.

a) 0.25 g 4-Methyl-4'-jod-diphenyl wurden mit ebensoviel Silber-Pulver auf 240° erhitzt. Dann wurde der Druck mittels der Wasserstrahl-Pumpe auf 18 mm herabgesetzt. Sofort sublimierte sehr viel unverändertes Ausgangsmaterial, jedoch darnach kein halogen-freier Körper. Als wir in einem zweiten Versuche das offene Gefäß auf 300° erhitzen, setzten sich farblose Tröpfchen an. Wird nun der Druck wieder auf 20 mm erniedrigt, so sublimiert nur noch wenig Ausgangsprodukt, dessen Schmp. erst 80° beträgt und nach 1-maligem Umkrystallisieren auf 146° steigt. Sowohl weiteres Erhitzen der Schmelze, wie Extraktion mit Benzol und Nitro-benzol waren ergebnislos.

Das zusammengebackene Silber-Pulver wurde aus dem Rohr entfernt und dieses mit warmem Alkohol ausgespült: darin löste sich der ganze Beschlag spielend leicht. Man ließ den Alkohol in einem Rundkolben wieder verdunsten und leitete durch diesen einen kräftigen Wasserdampf-Strom, der in den ersten Minuten destillierende Anteil enthielt ein paar Tropfen Öl, die bald krystallinisch erstarrten. Das erhaltene halogenfreie Produkt schmolz scharf bei 51° (und eine Mischprobe mit Diphenyl bei 36°). Es konnte nur 4-Methyl-diphenyl sein, dessen Schmelzpunkt Gattermann¹⁴⁾ bei 47–48° und Kliegl und Huber¹⁵⁾ bei 49–50° fanden. Alle Autoren vor ihnen beschreiben es nur in flüssigem Zustand.

¹⁰⁾ Weitere Mitteilung über Versuche, die Hr. Vorländer mit unseren Kohlenwasserstoffen auszuführen die Freundlichkeit hatte, wird von ihm gesondert ergehen.

¹¹⁾ A. 347, 381 [1906].

¹²⁾ B. 53, 1654 [1920].

b) 3 g 4-Methyl-4'-jod-diphenyl werden mit 3 g Kupfer-Pulver vermischt und mit einer Kupfer-Schicht überdeckt. Hierauf wird im Metallbade langsam auf 220° erhitzt und 10 Min. diese Temperatur eingehalten. Dabei erstarrt die Schmelze unter Bildung des gesuchten Dimethyl-quaterphenyls. Bei 180° Badtemperatur ist die Umsetzung noch sehr unvollständig, über 230° läßt die Ausbeute schon sehr nach. Auch bei längerer Reaktionsdauer bleiben 8—15% des Ausgangsmaterials unverändert. Daher extrahiert man nach erfolgter Kondensation die gepulverte Schmelze erst mit Alkohol: Das zurückgewonnene Jodprodukt ist fast rein. Hernach sublimiert man bei 12 mm Druck und 300—320°. So erhält man in 60—70% Ausbeute ein gelbes Produkt, das ohne weitere Reinigung verarbeitet werden kann.

4'''.4''''-Dimethyl-quaterphenyl läßt sich am besten aus Chlor-benzol umkrystallisieren. Es kommt in farblosen Blättchen mit schwachem Perlmutterglanz heraus, die bei 334° (unkorr.) schmelzen. In heißem Chlor-benzol, Nitro-benzol, Pyridin und Chinolin leicht löslich, in Eisessig nur ganz wenig; Löslichkeit in siedendem Benzol ca. 1:2000, also viel geringer als die des Quaterphenyls¹³⁾, die 1:500 beträgt.

0.1014 g Sbst.: 0.3466 g CO₂, 0.0607 g H₂O.

C₂₆H₂₂. Ber. C 93.36, H 6.64. Gef. C 93.25, H 6.70.

IV. Quaterphenyl-4'''.4''''-dicarbonsäure.

a) Darstellung durch Oxydation von 4'''.4''''-Dimethyl-quaterphenyl: 2 g mit Chlor-benzol fein abgeschiedenes oder einfach sublimiertes Dimethyl-quaterphenyl werden in siedendem Eisessig suspendiert und im Verlauf von 1—2 Tagen mit dem 4-fachen der theoretischen Menge an Chromsäure-Eisessig-Lösung versetzt. Das Unlösliche wird filtriert, getrocknet und 3-mal mit Chlor-benzol ausgezogen. Man erhält so bis zu 30% an Ausgangsmaterial zurück. 1.2 g gelbes Pulver hinterbleiben. Bei Portionen von mehr als 2 g sank die Wirkung der Chromsäure trotz verlängerter Reaktionsdauer. Die äußerst geringe Löslichkeit der Reaktionsprodukte steht der Verarbeitung größerer Mengen im Wege.

Wird die Oxydation des Dimethyl-quaterphenyls schon nach 3—4 Stdn. unterbrochen, so herrscht die 4''-Methyl-quaterphenyl-4''''-carbonsäure im Rohprodukt vor und kann nach vielfachem Umkrystallisieren aus Pyridin nahezu rein dargestellt werden. Darin löst sich nämlich die Monocarbonsäure viel leichter als die Dicarbonsäure; für erstere beträgt schätzungsweise die Löslichkeit 1:250, dagegen für die Dicarbonsäure 1:1200. Die Monocarbonsäure bildet ein Pyridin-Salz oder besser eine Molekularverbindung mit Pyridin, die sich erst nach dem Trocknen im Vakuum bei 140° zersetzt. Die Dicarbonsäure krystallisiert aus Pyridin als freie Säure.

1. Pyridin-Verbindung. 3.683 mg Sbst.: 11.318 mg CO₂, 2.006 mg H₂O.

C₂₆H₂₀O₂, C₈H₈N. Ber. C 83.97, H 5.64. Gef. C 83.78, H 6.09.

2. Freie Säure. 4.28 mg Sbst.: 13.125 mg CO₂, 2.164 mg H₂O.

C₂₆H₂₀O₂. Ber. C 85.67, H 5.53. Gef. C 85.66, H 5.66.

Die Monocarbonsäure bräunt sich, ohne zu schmelzen, bei 425°, die Dicarbonsäure zersetzt sich erst bei 450°. In Wasser sind beide Säuren nicht und ihre Natriumsalze nach anhaltendem Kochen nur in Spuren löslich. In

¹³⁾ B. 57, 745 [1924].

Nitro-benzol, Anilin und *o*-Toluidin ist die Dicarbonsäure beim Siedepunkt spurenweise löslich. Nur in Chinolin zeigt sich eine bessere Löslichkeit, etwa 1:200, doch stellen sich dabei Erscheinungen ein, auf die noch zurückzukommen sein wird. Als Lösungsmittel verbleibt daher für die Dicarbonsäure nur das Pyridin; ist jedoch im Reaktionsprodukt noch ein erheblicher Bruchteil Monocarbonsäure enthalten, so wird das Analysen-Ergebnis noch nach wiederholtem Umkrystallisieren davon beeinflusst (s. Analyse 1).

1. 4.214 mg Sbst.: 12.406 mg CO₂, 1.923 mg H₂O. — 2. 3.756 mg Sbst.: 10.883 mg CO₂, 1.711 mg H₂O.

C₂₆H₁₈O₄ (Dicarbonsäure). Ber. C 79.16, H 4.6. C₂₆H₂₀O₂ (Monocarbonsäure). Ber. C 85.67, H 5.53. Gef. C 80.34, 79.05, H 5.11, 5.10.

Die zweite Analyse stammt aus dem Chinolin-Kochversuch (s. u.).

Da die Monocarbonsäure im Chromsäure-Gemisch ausfällt, wird sie sehr schwer angegriffen. Wir versuchten daher mit einer Lösung von Chromsäure in Pyridin zu oxydieren. Aber die Pyridin-Lösung des Kohlenwasserstoffes bildete über dem zugegebenen Chromsäure-Pyridin-Gemische eine nicht angreifbare Schicht, die sich auch beim Sieden erhielt. Nach 1-tägiger Einwirkung konnten über 80% des Dimethyl-quaterphenyls wiedergewonnen werden.

b) Erhitzungsversuch: 0.1 g aus Pyridin mehrfach umkrystallisierte Dicarbonsäure, die bei 80° im Vakuum getrocknet ist, wird in ein gewogenes Glühröhrchen übergeführt und im Luftbade 1½ Stdn. bei 18 mm Stickstoff-Druck bis gegen 500° erhitzt. Bei 300° zeigt sich ein Sublimat, das oberhalb 400° zunimmt. Es läßt sich niemals die ganze Menge zum Sublimieren bringen. Ein braunes Pulver im Gewicht von 0.0276 g blieb zurück und erwies sich als schwer verglimmende Kohle. Extraktionsversuche mit *o*-Dichlor-benzol oder Pyridin waren ergebnislos. Das Sublimat ist Quaterphenyl, und zwar 0.0548 g = 70.6 % d. Th. Der Schmp. liegt nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Chlor-benzol bei 318°; die Mischprobe zeigt keine Depression.

Erhitzen ohne Vakuum in Mischung mit Ätzkalk ergab sowohl das gleiche Sublimat, wie gleiches Verhalten des Rückstandes bei den Extraktionsversuchen. Eine Keton-Bildung scheint demnach mit diesen Mitteln nicht erzielbar zu sein.

c) Kochversuch in Chinolin: Löst man das gelbliche Rohprodukt der Oxydation des 4''-4'''-Dimethyl-quaterphenyls in heißem Chinolin, so färbt sich dieses dunkel und hält den größten Teil des Gelösten nach dem Erkalten zurück. Auch nach 3–4-maligem Umlösen in frisch destilliertem, farblosem Chinolin wird dieses beim Kochen rasch dunkel, und eine Analyse des darin ausfallenden Körpers ergibt überraschenderweise gegen 70% Kohlenstoff. Das den verschiedenen Stufen der Reinigungsversuche entstammende Chinolin wurde der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Nach 3 Stdn. war es völlig abgetrieben. Es hinterblieb ein braunes Pulver, von dem $\frac{2}{3}$ in verd. Natronlauge ganz leicht löslich waren. Daraus schieden sich beim Ansäuern dicke weiße Flocken ab. Der in Natronlauge unlösliche Teil wurde im Vakuum sublimiert und lieferte Quaterphenyl; es war aus Quaterphenyl-dicarbonsäure gebildet. Auch die aus Chinolin gewonnenen Krystallisationen waren nie einheitlich. Der größere Teil war in verd. Natronlauge leicht löslich. Der Rückstand hatte noch alle Eigenschaften der Quaterphenyl-dicarbonsäure. Er wurde mit verd. Salzsäure aufgekocht, filtriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Hierauf aus Pyridin nochmals umkrystallisiert, ergab die Quaterphenyl-dicarbonsäure die richtigen Analysen-

werte (s. oben Analyse 2). Der in Natronlauge lösliche Anteil war Diphenyl-4,4'-dicarbonsäure.

4.443 mg Subst.: 11.263 mg CO₂, 1.895 mg H₂O.

C₁₄H₁₀O₄. Ber. C 69.42, H 4.13. Gef. C 69.16, H 4.77.

Bei dieser Analyse sind etwas Aschen-Bestandteile bereits in Abzug gebracht. Die nähere Untersuchung hat ergeben, daß die Diphenyl-4,4'-dicarbonsäure schon im verwendeten Rohprodukt der Oxydation von Dimethylquaterphenyl enthalten ist. Sie wurde auch als Dimethylester vom Schmp. 212° identifiziert. Reinste Quaterphenyl-dicarbonsäure liefert beim analogen Versuch keine Diphenyl-dicarbonsäure, obwohl die Schwarzfärbung genau so eintritt. Diese bleibt dagegen zum größten Teil aus, wenn man die Quaterphenyl-dicarbonsäure unter Stickstoff mit Chinolin kocht. Es tritt dabei zwar zunächst etwas Farbvertiefung ein, sie steigert sich aber bei längerem Kochen nicht weiter, und beim Erkalten erhält man Dicarbonsäure zurück.

d) Dimethylester der Quaterphenyl-4''-4'''-dicarbonsäure: Die Säure wurde 1½ Tage mit siedendem Methylalkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoff esterifiziert, dann nach dem Erkalten mit Wasser gefällt und die getrocknete Fällung mit Chlorbenzol extrahiert. Man erhielt eine geringe Menge kleiner Blättchen vom Zers.-Pkt. 325–330°, die mit der auf anderem Wege gewonnenen Substanz identisch waren (s. u.).

Darstellung des Esters durch Kondensation von 4-Jod-diphenyl-4'-carbonsäure-ester mit Kupferpulver.

1) Darstellung der 4-Jod-diphenyl-4'-carbonsäure:

a) aus 4-Jod-4'-methyl-diphenyl durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig. 0.5 g des Jodids werden in siedendem Eisessig tropfenweise mit der 1½-fachen der theoretisch erforderlichen Menge einer Eisessig-Chromsäure (frisch bereitet nach Houben-Weyl, 2. Aufl. II, 41) versetzt. Die Oxydation geht sehr langsam, ist aber nach 3 Stdn. der Hauptsache nach (77%) beendet. Man gießt die Hauptmenge des Eisessigs von der Bodenschicht, die die Carbonsäure enthält, ab und destilliert das Lösungsmittel zum größten Teil ab, fällt dann das Konzentrat wie die Bodenschicht mit Wasser und kocht die Fällung 2–3-mal mit Wasser aus, worin die gesuchte Carbonsäure unlöslich ist. Das getrocknete Produkt wird dann durch Auskochen mit Petroläther vom Ausgangsmaterial befreit und das verbleibende gelbe Pulver aus Eisessig umkrystallisiert, der, wie Alkohol, in der Hitze ziemlich leicht löst. Pyridin löst schon kalt leicht.

0.1052 g Subst.: 0.186 g CO₂, 0.0273 g H₂O.

C₁₃H₉O₂J. Ber. C 48.15, H 2.78. Gef. C 48.23, H 2.9.

Die 4-Jod-diphenyl-4'-carbonsäure zersetzt sich unter gewöhnlichem Druck ab 250°, ohne zu schmelzen, läßt sich aber im Vak. unter Verlust sublimieren und dadurch reinigen. Das Natriumsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich und bleibt beim Erhitzen bis gegen 400° unverändert.

b) aus Benzidin über das 4-Jod-diphenyl-4'-nitril: 3 g 4-Jod-4'-amino-diphenyl, auf dem Wege über die einseitige Diazotierung des Benzidins gewonnen, werden in 100 ccm Wasser suspendiert, mit 2 ccm konz. Salzsäure versetzt und aufgekocht. Dann gibt man unter Eiskühlung die nötige Menge Natriumnitrit (0.7 g) und später die frisch bereitete

Kalium-cupro-cyanid-Lösung zu; wegen der Schwerlöslichkeit des Diazoniumsalzes schien ein 3-facher Überschuß an dieser ratsam (7.5 g Kupfervitriol und 7.8 g Cyankalium in je 30 ccm Wasser gelöst). Man wärmt langsam an, filtriert, trocknet und extrahiert im Soxhlet-Apparat mit Alkohol, sodann verdampft man zur Trockne und destilliert den Rückstand im Vakuum bei 250°. Man erhält 0.7 g = 22.5% d. Th. 4-Jod-diphenyl-4'-nitril, das aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisiert und nach gründlicher Reinigung den Schmp. 166° zeigt.

0.156 g Subst.: 0.2905 g CO₂, 0.0418 g H₂O.

C₁₃H₉NJ. Ber. C 51.15, H 2.62. Gef. C 50.18, H 3.08.

Die Verseifung geht wie bei dem Diphenyl-4-nitril vonstatten, indem nach Doebner¹⁴⁾ mit alkohol. Kali gekocht wird. Da hierbei leichte Zersetzung unter Freiwerden von Jod auftritt, wandten wir auch die Methode Fittigs¹⁵⁾ an. Man läßt 1 g Nitril mit einem Gemisch von 15 ccm Äther und 9 ccm konz. Salzsäure in verschlossenem Gefäß stehen. Nach etwa 1 Woche löst man in Wasser, filtriert, trocknet und entfernt aus dem Rohprodukt etwa unverändertes Nitril mit Petroläther. Die weitere Reinigung erfolgt wie oben.

2) 4-Jod-diphenyl-4'-carbonsäure-methylester: Zur Darstellung leitet man in die Suspension der Säure in kochendem Methanol 7–8 Stdn. Chlorwasserstoff-Gas ein, fällt dann mit Wasser und krystallisiert den in sehr guter Ausbeute gebildeten Ester aus Alkohol oder Petroläther um. Schmp. 189° (unkorr.), ab 220° im Vak. sublimierbar.

4.976 mg Subst.: 9.16 mg CO₂, 1.53 mg H₂O.

C₁₄H₁₁O₂J. Ber. C 49.71, H 3.26. Gef. C 50.2, H 3.44.

3) Kondensation des Esters zum Quaterphenyl-dicarbon-säure-ester: 1 g Ester und 2 g Kupferpulver werden unter Stickstoff auf 270° erhitzt. Die Umsetzung erfolgt erst nahe der Zersetzungstemperatur des Esters. Bei 10 Min. Erhitzungszeit blieben 50% des Esters unverändert, und 20% wurden in das gesuchte Quaterphenyl-Derivat verwandelt. Der Schmelze wird im Soxhlet-Apparat mit heißem Alkohol der Ausgangskörper entzogen, dann durch heißes Chlorbenzol der Quaterphenyl-4''-4'''-dicarbonsäure-dimethylester, der beim Erkalten auskrystallisiert (Zers.-Pkt. 325–330°).

3.6 mg Subst.: 10.456 mg CO₂, 1.724 mg H₂O.

C₂₈H₂₄O₄. Ber. C 79.59, H 5.25. Gef. 79.24, H 5.36.

¹⁴⁾ A. 172, 112 [1874].

¹⁵⁾ A. 299, 20, 25 [1898].