

mit AgOH neutralisiert, auf dem Wasserbade eingeeengt und der Krystallisation überlassen.

0.0649 g Sbst.: 0.0384 g Ag.

$\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{COOAg}$. Ber. Ag 59.00. Gef. Ag 59.17.

Die Ameisensäure wurde wieder nach der HgO-Methode bestimmt: 10 ccm des wäßrigen Extraktes wurden in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler mit etwas HgO 1 Stde. im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Filtrieren wurde mit 10.2 ccm 0.10-n. Barytwasser titriert. Die Differenz entspricht 0,0644 g Ameisensäure.

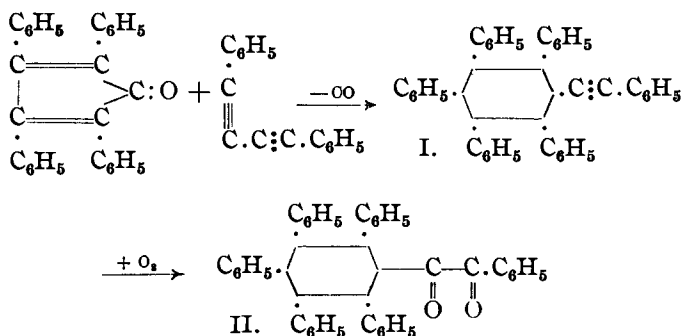
235. W. Dilthey, W. Schommer, W. Höschen und H. Dierichs: Hocharylierte aromatische Verbindungen (V. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 23. Mai 1935.)

In den voraufgegangenen Mitteilungen¹⁾ wurde das bei 263° (unkorr.) schmelzende 1.2.4.5-Tetraphenyl-benzol ausführlich beschrieben und durch Synthesen sichergestellt. Der von Wislicenus und Lehmann²⁾ erhaltene, bei 278° schmelzende Kohlenwasserstoff wurde inzwischen nach Vorschrift erhalten und erwies sich erwartungsgemäß als nicht identisch mit 1.2.4.5-Tetraphenyl-benzol. Es kommt für ihn, wenn er überhaupt ein Tetraphenyl-benzol darstellt, was sehr zu bezweifeln ist, nur noch die Formel des 1.2.3.5-Tetraphenyl-benzols in Frage, die von Wislicenus ebenfalls in Betracht gezogen worden war.

Es wird nun weiter gezeigt, daß ebenso wie Mono-ene auch Diolefine und Diacetylene mit Tetracyclon³⁾ in Reaktion treten. Mit Diphenyl-diacetylen wurde das 2.3.4.5.6-Pentaphenyl-tolan (I) erhalten, welches



durch Oxydation mit Chromsäure in das gelbe 2.3.4.5.6-Pentaphenyl-benzil übergeht.

¹⁾ IV. Mitteil.: B. **67**, 2004 [1934]. III. Mitteil.: B. **67**, 1959 [1934]. Der in der 7. Zeile der Fußnote 3 beginnende Satz wird geändert in: Diese kanadische Notiz erschien nach der Arbeit von W. Dilthey u. W. Schommer.....

²⁾ A. **302**, 196 [1898].

³⁾ 2.3.4.5-Tetraphenyl-cyclopentadienon-(1).

Beschreibung der Versuche.

2.3.4.5.6-Pentaphenyl-tolan (I).

In eine auf 240—250° im Stickstoffstrom vorerhitzte Schmelze von 3 g Tetracyclon trägt man in kleinen Anteilen 2 g Diphenyl-diacetylen ein. Da nur eine Acetylengruppe in Reaktion tritt, ist erst nach Zugabe von 1 Mol vollständige Entfärbung eingetreten. Die Reaktion geht unter lebhafter CO-Entwicklung vor sich. Den hellbraunen Krystallbrei kocht man 2-mal mit Eisessig aus und erhält so 3.65 g bereits sehr reines Pentaphenyl-tolan. Farblose Nadeln (aus Acetanhydrid), Schmp. 258° (unkorr.). Verdünnte Bromlösung wird langsam entfärbt.

2.690 mg Stbst.: 9.370 mg CO₂, 1.264 mg H₂O.

C₄₄H₃₀. Ber. C 94.64, H 5.36. Gef. C 95.0, H 5.37⁴⁾.

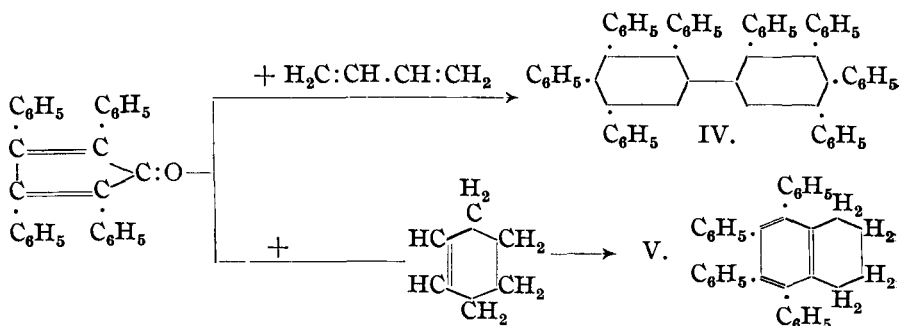
2.3.4.5.6-Pentaphenyl-benzil (II).

Bei der Oxydation von Pentaphenyl-tolan mit Chromsäure in heißem Eisessig erhält man, neben farblosen noch nicht untersuchten Produkten, aus Eisessig gelbe, bei 276—277° schmelzende Blättchen, die in kalter konz. Schwefelsäure unlöslich sind.

2.782 mg Stbst.: 9.115 mg CO₂, 1.312 mg H₂O.

C₄₄H₃₀O₂. Ber. C 89.49, H 5.09. Gef. C 89.36, H 5.28⁴⁾.

Wie die bisher beschriebenen Beispiele zeigen, verläuft die Überführung von Tetracyclon mit Acetylenen in hochphenylierte Benzol-Derivate zwar bei ziemlich hoher Temperatur, aber doch mit relativ guter Ausbeute. Weniger ist dies der Fall bei Verwendung von Olefinen, da hierbei außer der nicht schwierigen CO-Entbindung noch eine Dehydrierung stattfinden muß. Es wird die Aufgabe sein, diesen Wasserstoff durch geeignete Acceptoren zu binden. Tut man dies nicht, so reduziert er das Tetracyclon, das somit selbst als Acceptor wirkt, zu dem bei 163° schmelzenden Dihydro-Körper, wodurch sich natürlich die Ausbeute vermindert. Immerhin ließ sich mit Butadien das 2.3.4.5.2'.3'.4'.5'-Oktaphenyl-biphenyl (IV), mit Cyclohexen das 5.6.7.8-Tetraphenyl-tetralin (V) gewinnen.



2.3.4.5.2'.3'.4'.5'-Oktaphenyl-biphenyl (IV): Leitet man in eine auf 260—290° erhitzte Schmelze von 5 g Tetracyclon Butadien ein, so tritt allmählich Entfärbung ein. Die braune Masse wird mit warmem Benzol

⁴⁾ C. Tiedke, Hamburg.

ausgelaugt und der krystalline Rückstand mehrmals aus Acetanhydrid umgelöst (0.7 g). Farblose Krystalle, Schmp. 318—319°. Die Substanz addiert kein Brom.

3.569 mg Sbst.: 12.425 mg CO₂, 1.715 mg H₂O.

C₆₀H₄₂. Ber. C 94.7, H 5.3. Gef. C 94.95, H 5.38⁴).

5.6.7.8-Tetraphenyl-tetralin (V).

Die Reaktion von Tetracyclon mit Cyclohexen geht nicht sehr leicht vor sich. Es bedarf 10—12-stdg. Erhitzens im Rohr bis auf 280°. Da der größte Teil verharzt und sich auch immer eine gewisse Menge des bei 163° schmelzenden Dihydro-Körpers bildet, ist die Ausbeute nur mäßig und wechselnd. Man fällt die Rohmasse zunächst einmal aus Chloroform mit Methanol um und krystallisiert sie dann aus Eisessig und schließlich aus Benzol so lange um, bis die Krystalle rein weiß sind, bei 271—272° schmelzen und mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie mehr zeigen.

3.425 mg Sbst.: 11.77 mg CO₂, 1.944 mg H₂O. — 3.370 mg Sbst.: 11.58 mg CO₂, 1.93 mg H₂O.

C₃₄H₂₈. Ber. C 93.6, H 6.4.

Gef. „ 93.7, 93.7, „ 6.35, 6.41⁴).

Pentaphenyl-brom-benzol.

Ein Gemisch von 2 g Tetracyclon und 4 g ω-Brom-phenyl-acetylen wurde im Stickstoffstrom in ein auf 160° erhitztes Bad eingetaucht. Während der alsbald unter CO-Entbindung einsetzenden Reaktion wurde der Kolben aus dem Heizbade herausgenommen. Die nach Abkühlen erstarrte, viel Harz enthaltende Masse wurde mit wenig Benzol ausgekocht und der fast farblose, krystalline Rückstand (1.7 g) aus Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 281—282°. Das Brom ist sehr fest gebunden.

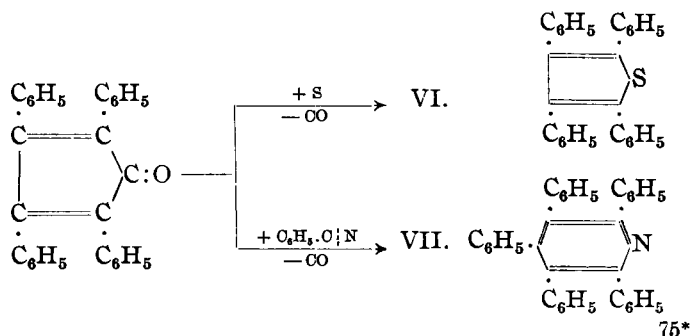
0.1042 g Sbst.: 0.3068 g CO₂, 0.0451 g H₂O. — 0.1461 g Sbst.: 0.0497 g AgBr.

C₃₆H₂₅Br. Ber. C 80.45, H 4.65, Br 14.9.

Gef. „ 80.3, „ 4.84, „ 14.5.

Hochphenylierte, heterocyclische, aromatische Verbindungen.

Gewisse Heterocyclen haben nicht allein in ihren Eigenschaften große Ähnlichkeit mit aromatischen Stoffen, sondern es sind auch weitgehende Analogien in den Bildungsweisen vorhanden. Läßt man bei der Benzol-Synthese aus 3 Mol. Acetylen eines durch Schwefel vertreten, so erhält man bekanntlich das aromatische Thiophen, durch Cyanwasserstoff kommt man zum Pyridin. In derselben Weise liefert nun Tetracyclon, mit Schwefel zusammen geschmolzen, 2.3.4.5-Tetraphenyl-thiophen (Thionessal)



(VI), und mit Benzonitril kommt man glatt zum 2.3.4.5.6-Pentaphenylpyridin (VII). In keinem dieser Fälle gelingt es, das die CO-Brücke enthaltende Zwischenprodukt zu fassen.

Pentaphenyl-pyridin (VII): 10 g Tetracyclon werden mit 6 g Benzonitril so lange rückfließend gekocht, bis die dunkelrote Farbe der Masse nahezu verschwunden ist. Die Temperatur steigert man hierbei bis auf 320—340°, und es sind 30—40 Stdn. erforderlich. Besser ist es, die Reaktion im Rohr vorzunehmen, man kommt dann mit 6 Stdn. Erhitzungs-Dauer auf 275—300° aus. Das Reaktionsgut kann aus Benzol-Methanol umgelöst werden. Die Benzol-Mutterlaugen geben, mit 70-proz. Überchlorsäure geschüttelt, noch Perchlorat, so daß man leicht 7—9 g reines Pentaphenylpyridin erhält. Einfacher ist es, die Reaktionsmasse in wenig Toluol aufzunehmen und durch Schütteln mit 70-proz. Überchlorsäure das Perchlorat herauszuholen. Dieses Salz ist so beständig, daß es aus 80—85-proz. Alkohol, in dem es schwer löslich ist, umgelöst (z. B. im Soxhlet-Apparat) und in feinen weißen Nadeln (Schmp. 299°) erhalten werden kann. Das aus reinem Perchlorat bereitete Pentaphenyl-pyridin ist fast farblos mit einem leichten Stich ins Gelbe und schmilzt bei 241—242°.

0.120 g Sbst.: 3.2 ccm N (20°, 773 mm).

$C_{26}H_{26}N$. Ber. N 3.0. Gef. N 3.15.

Perchlorat und Base sind mit den früher beschriebenen aus Pentaphenylpyreniumsätzen mit Ammoniak gewonnenen Stoffen vollkommen identisch⁵⁾.

Tetraphenyl-thiophen (VI): 5 g Tetracyclon werden mit 1 g Schwefel innig gemischt und zusammengeschmolzen. Von 270° ab entwickelt sich Kohlenoxyd. Wenn die Temperatur etwa 350° erreicht hat, wird das Erhitzen abgebrochen und die nach dem Erkalten erhaltene, hellbraune, glasige Masse aus Benzol umkrystallisiert. Farblose Krystalle vom Schmp. 184—185°. Ausbeute an reinem Produkt 3.5 g. Die Ausbeute kann beim Arbeiten im indifferenten Gasstrom oder im Rohr vergrößert werden. Das Produkt ist identisch mit Tetraphenyl-thiophen.

$C_{26}H_{20}S$. Ber. C 86.6, H 5.15. Gef. C 86.8, H 5.3.

Der I.-G. Farbenindustrie, Frankfurt (Main)-Höchst, danken wir bestens für die Überlassung von Präparaten.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

⁵⁾ W. Dilthey, Journ. prakt. Chem. [2] 104, 32 [1922].