

6.14-Dibenzoyl-pyranthron (X).

Man erhitzt 1 Tl. Tetrachlorid VIII oder Tetrabenzoyl-dichlor-pyren in 25 Tln. Chinolin mit 5 Tln. Ätzkali 1 Stde. zum Sieden, bläst das Chinolin mit Wasserdampf weg, filtriert (rotvioletes, gelb fluorescierendes Filtrat) und entzieht dem Rückstand das Dibenzoyl-pyranthron durch Ausküpen mit alkalisiertem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Ausb. 27% d. Th. Der Farbstoff ist in organischen Mitteln sehr schwer löslich. In Schwefelsäure löst er sich blau und gibt eine rotviolette Hydrosulfit-Küpe, die auf Baumwolle gelbbraune Töne erzeugt. Durch Bromieren erhält man ein krystallines Produkt, das aus blauer Küpe orangerot färbt.

Hrn. Prof. Dr. Max Boëtius sind wir für freundliche Ausführung der Mikroanalysen, der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel für freundliche Unterstützung bei einigen Versuchen zu Dank verpflichtet.

377. O. Schmitz-Dumont, H. Diebold und K. Thömke: Zur Kenntnis der Mischpolymerisation.

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

(Eingegangen am 27. September 1937.)

In einer Arbeit „Über die katalytische Polymerisation von Äthylen-derivaten“¹⁾ berichteten wir über die Polymerisation des *asymm.* Diphenyl-äthylens und seiner kernsubstituierten Derivate unter dem katalytischen Einfluß von Eisessig-Schwefelsäure. In allen Fällen, bei denen Polymerisation überhaupt eintrat, konnten dimere Produkte erhalten werden, die sich strukturell vom 1.1.3.3-Tetraphenyl-buten-(1), dem dimeren Diphenyl-äthylen, ableiten. In der gleichen Weise, wie sich zwei gleichartige Äthylenmoleküle zusammenlagern, sollte auch die Vereinigung zweier ungleichartiger Äthylenmoleküle unter Bildung von Mischpolymerisaten möglich sein. Hochmolekulare Mischpolymerisate von Äthylenen wurden schon in größerer Zahl dargestellt. Genannt sei das technisch wichtige Mischpolymerisat aus Vinylchlorid und Acrylsäure-ester und ein von Th. Wagner-Jauregg²⁾ aus Stilben und Maleinsäure-anhydrid erhaltenes Produkt, das die Moleküle der Komponenten im Verhältnis 1:1 als Bausteine enthält. Niedermolekulare Mischpolymerisate von Äthylenen sind bisher wenig bekannt geworden. Wagner-Jauregg²⁾ konnte ein solches aus *asymm.* Diphenyl-äthylen und Maleinsäure-anhydrid gewinnen, das auf ein Mol. Diphenyl-äthylen zwei Mol. Maleinsäure-anhydrid enthält. Die hier bestehende Lücke auszufüllen und die Kenntnis über das Zustandekommen von Mischpolymerisaten zu erweitern, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Wir versuchten, *asymm.* Diphenyl-äthylen und seine kernsubstituierten Derivate mit einem andersartigen Äthylen in Eisessig-Schwefelsäure zu vereinigen unter den gleichen Bedingungen, wie sie sich bei der Polymerisation der reinen Äthylene bewährt hatten. Die zweite Komponente sollte erstens an sich polymerisationsfähig sein, und zwar analog dem *asymm.* Diphenyl-

¹⁾ O. Schmitz-Dumont, K. Thömke u. H. Diebold, B. **70**, 175 [1937].

²⁾ B. **63**, 3213 [1930].

äthylen, und zweitens eine von letzterem deutlich verschiedene Struktur haben, um eine gute Unterscheidungsmöglichkeit der verschiedenen Baugruppen im fertigen Mischpolymerisat zu besitzen. Diesen Anforderungen entsprach das Skatol, welches sich bei der Dimerisation unter der katalytischen Wirkung von Säuren im Prinzip nicht anders verhält als *asymm.* Diphenyl-äthylen, wie früher von O. Schmitz-Dumont und Mitarbeitern³⁾ gezeigt werden konnte.

Wir fanden, daß sich α, α -Diphenyl-äthylen, α, α -Ditolyl-äthylen und α, α -Dianisyl-äthylen mit Skatol vereinigen können. Die entstehenden Reaktionsprodukte enthalten jedoch nicht die Komponenten im Verhältnis 1:1; vielmehr treten jeweils 2 Mol. des Äthylens mit 1 Mol. Skatol zusammen. Wie die Molekulargewichtsbestimmungen zeigten, sind die so entstehenden Moleküle in Lösung monomer. Ihrer Zusammensetzung entsprechend sollen die neuen Verbindungen vorläufig als Skatol-bis-[diaryl-äthylene] bezeichnet werden.

Diphenyl-äthylen liefert mit Skatol zwei isomere Verbindungen ($C_{37}H_{33}N$) vom Schmp. 173⁰ und 291⁰, welche sich auch chemisch verschieden verhalten. Zur Unterscheidung sei die tiefer schmelzende als α -, die höher schmelzende als β -Verbindung bezeichnet. Aus Ditolyl-äthylen und Skatol konnte nur das der α -Verbindung analoge Produkt ($C_{41}H_{41}N$) vom Schmp. 192—194⁰ isoliert werden. Diphenyl- und Ditolyl-äthylen sind an sich schon polymerisationsfähig. Dianisyl-äthylen dagegen vermag sich in Eisessig-Schwefelsäure nicht zu polymerisieren, was bereits von P. Dreyfuss⁴⁾ festgestellt und durch uns bestätigt wurde¹⁾. Trotzdem vermögen sich zwei Mol. des Äthylens mit einem Mol. Skatol zu einem Mischpolymerisat ($C_{41}H_{41}O_4N$) vom Schmp. 238⁰ zu vereinigen. Für die Bildung niedermolekularer Mischpolymerisate ist es danach nicht nötig, daß beide Komponenten an sich schon polymerisationsfähig sind. Die gleiche Schlußfolgerung ergibt sich auch aus der von Wagner-Jauregg²⁾ gefundenen Möglichkeit, das nicht polymerisierende Maleinsäure-anhydrid mit dem polymerisationsfähigen Diphenyl-äthylen additiv zu vereinigen.

Ein Reaktionsprodukt, das im Vergleich zu den bisher beschriebenen Mischpolymerisaten eine andersartige Zusammensetzung besitzt, erhielten wir bei der Vereinigung von α -Methyl-styrol und Skatol. Obwohl die beiden Komponenten im Verhältnis 2:1 zur Reaktion gebracht wurden, enthielt das entstehende Produkt auf ein Mol. Skatol nicht 2, sondern 3 Mol. α -Methyl-styrol. Die ebenfalls monomolekular lösliche Verbindung bezeichnen wir als Skatol-tris-[α -methyl-styrol]. Vielleicht ist die Fähigkeit des α -Methyl-styrols, sich zu trimerisieren, dafür verantwortlich zu machen, daß es sich mit Skatol im Verhältnis 3:1 verbindet, während die *asymm.* Diaryl-äthylene, welche sich mit Skatol im Verhältnis 2:1 vereinigen, nur dimere Produkte zu bilden vermögen.

Im folgenden sollen die chemischen Eigenschaften der dargestellten Mischpolymerisate besprochen und schließlich die Frage ihrer Konstitution behandelt werden. Eine allgemeine Reaktion fanden wir in der Umsetzung mit salpetriger Säure in Eisessig-Lösung. Lediglich β -Skatol-bis-[diphenyl-äthylen] bleibt hierbei zum Unterschied von der isomeren α -Ver-

³⁾ O. Schmitz-Dumont, K. Hamann u. K. H. Geller, A. 504, 1 [1933].

⁴⁾ Dissertat. Bonn 1933, S. 45.

bindung unverändert. In der Regel entstehen bei der Reaktion nebeneinander zwei isomere Mononitro-Verbindungen. Die eine farblose Verbindung ist als *N*-Nitro-, die andere orangegelbe als *C*-Nitro-Verbindung aufzufassen. Folgende Experimentalbefunde führten zu dieser Schlußfolgerung: 1) Die aus α -Skatol-bis-[diphenyl-äthylen] und Skatol-bis-[ditolyl-äthylen] erhaltenen farblosen Mononitrokörper $C_{37}H_{32}N(NO_2)$ und $C_{41}H_{40}N(NO_2)$ lieferten bei der Reduktion mit Zink und Eisessig unter Abspaltung der Nitrogruppen die betreffenden Mischpolymerisate zurück; diese Reaktion spricht für das Vorliegen von *N*-Nitrogruppen. 2) Die gelbe Nitroverbindung aus α -Skatol-bis-[diphenyl-äthylen] gab bei der Reduktion mittels Eisessig-Zinks ein acetylierbares Monamin $C_{37}H_{32}N(NH_2)$; dieser Befund spricht dafür, daß es sich um eine *C*-Nitro-Gruppe handelt.

Genauer untersucht haben wir α -Skatol-bis-[diphenyl-äthylen]. Brom wirkt unter HBr-Entwicklung ein, und es entsteht ein Monobromid $C_{37}H_{32}NBr$ (Schmp. 204.5°). Auch die β -Verbindung reagiert mit Brom unter HBr-Entwicklung, und aus dem Reaktionsgemisch konnte ebenfalls ein Monobromid von der gleichen stöchiometrischen Zusammensetzung (Schmp. 228°) isoliert werden. Allerdings entsteht dieses isomere Bromierungsprodukt in sehr untergeordnetem Maße neben anderen Stoffen. Durch rauchende Salpetersäure in Eisessiglösung wird die α -Verbindung in einen Dinitrokörper $C_{37}H_{28}N(NO_2)_2$ übergeführt. Der Zusammensetzung nach zu schließen, findet bei der Reaktion nicht nur ein substituierender Eintritt zweier Nitrogruppen statt, sondern gleichzeitig eine Dehydrierung unter Entfernung von zwei H-Atomen. Beim oxydativen Abbau mit Chromsäure in Eisessig erhielten wir eine Verbindung von der Bruttoformel $C_{36}H_{31}O_2N$ (Schmp. 170°). Danach war der Verlust eines C-Atomes und zweier H-Atome eingetreten, während zwei O-Atome aufgenommen wurden. Ein O-Atom ist in einer Carbonylgruppe gebunden, da sich ein Monoxim von der Formel $C_{35}H_{31}ON(NOH)$ darstellen läßt. Das Oxydationsprodukt besitzt nur ein einziges aktives H-Atom, und man hat daher die Wahl, eine OH-Gruppe oder aber eine NH-Gruppe anzunehmen; die gleichzeitige Anwesenheit beider Gruppen ist sehr unwahrscheinlich. Da das Oxydationsprodukt mit salpetriger Säure in Eisessig nicht reagiert, ist es nicht ausgeschlossen, daß die im Ausgangsmaterial enthaltene NH-Gruppe des Skatolringes nicht mehr frei vorhanden ist⁵⁾.

Die Deutung des oxydativen Abbaues bereitet große Schwierigkeiten; vor allem überrascht der geringe Wasserstoffverlust, wenn man bedenkt, daß bei der Oxydation ein C-Atom eliminiert wird und zwei O-Atome in das Molekül eintreten. Die Bildung der Carbonylgruppe kann in vorliegendem Falle kaum anders als durch Oxydation einer CH_2 -Gruppe erklärt werden. Damit würden 2 H-Atome verschwinden, und es wäre bereits der Wasserstoffgehalt des Oxydationsproduktes erreicht. Andererseits muß mit der oxydativen Entfernung eines C-Atomes noch mindestens ein weiteres H-Atom verschwinden, was bei der Eliminierung einer Methingruppe des Skatolringes

⁵⁾ Ein ganz sicherer Beweis für die Abwesenheit einer im Skatolring gebundenen NH-Gruppe dürfte das Ausbleiben der Reaktion mit salpetriger Säure nicht bilden. Wir fanden, daß z. B. auch *N*-Cyan-methyl-triindol, das noch 2 freie NH-Gruppen enthält, mit salpetriger Säure nicht reagiert (noch nicht veröffentlicht).

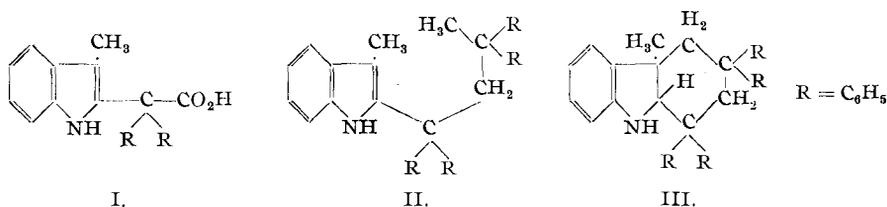
der Fall wäre. Hierdurch würde aber der dem Oxydationsprodukt zukommende Wasserstoffgehalt schon unterschritten. Aus dieser Schwierigkeit führt allein die Annahme, daß durch die Hydrolyse einer C—C-Bindung der Verlust des Wasserstoffes teilweise wieder ausgeglichen wird. Damit würde zugleich das zweite O-Atom in das Molekül eintreten, allerdings in Form einer OH-Gruppe, wofür noch kein Beweis erbracht ist.

Wird das Oxydationsprodukt der Kalischmelze unterworfen, so erhält man eine Monocarbonsäure von der Formel $C_{22}H_{18}(CO_2H)$ (Schmp. 291⁹), deren Molekulargröße durch Titration mit alkoholischem Kali sichergestellt werden konnte. Bei der Alkalischemelze wird also im wesentlichen die Gruppe $(C_6H_5)_2C$ abgesprengt. Daraus ist zu schließen, daß in dem Oxydationsprodukt die Gruppierung $(C_6H_5)_2CH.CO-$ enthalten ist, aus der bei dem Abbau die Diphenylmethyl-Gruppe abgesprengt wird, wobei in dem Molekülrest eine Carboxylgruppe verbleibt. Da bei ihrer Bildung ein Hydroxyl aufgenommen wird, ohne daß sich die Gesamtzahl der ursprünglich vorhandenen O-Atome vermehrt, muß das eine im Oxydationsprodukt $C_{36}H_{31}O_2N$ enthaltene, vielleicht ätherartig oder als Hydroxyl gebundene O-Atom bei der Alkalischemelze in Form von Wasser austreten. Wir vermuten, daß die Carbonsäure mit der bisher noch unbekannteren Skatyl-(2)-diphenyl-essigsäure (I) identisch ist.

Das vorläufige Ergebnis des Abbaues kann in folgendem Schema zusammengefaßt werden:



Für die Aufstellung einer Konstitutionsformel des α -Skatol-bis-[diphenyl-äthylens] ist zunächst der Nachweis wichtig, daß die dem Skatolring angehörende NH-Gruppe in dem Mischpolymerisat noch unverändert enthalten ist. Der Nachweis gelang durch die Feststellung eines aktiven H-Atomes und durch die Darstellung der bereits oben besprochenen N-Nitroverbindung. Von den möglichen Konstitutionsformeln sind diejenigen auszuschließen, welche eine aliphatische Doppelbindung enthalten, da bei der Oxydation zunächst hier eine Spaltung des Moleküls unter Abspaltung eines Diphenylmethylrestes zu erwarten gewesen wäre. Von den beiden dann noch in Betracht kommenden Formeln II und III ist II weniger wahrscheinlich, da es nicht gelingt, das Mischpolymerisat durch Vereinigung des dimeren α, α -Diphenyl-äthylens mit Skatol zu gewinnen. Auf Grund der an sich plausiblen Formel III läßt sich jedoch die Bildung des Oxydationsproduktes von der Zusammensetzung $C_{36}H_{31}O_2N$ nur gezwungen erklären. Dagegen wäre die Bildung von Skatyl-(2)-diphenyl-essigsäure (I) als Endergebnis des Abbaues ohne weiteres verständlich.



Beschreibung der Versuche.

1) Polymerisation von Skatol mit *asymm.* Diphenyl-äthylen.

15 g (2 Mol.) Diphenyl-äthylen in 15 ccm Eisessig wurden mit 5.4 g (1 Mol.) Skatol in 30 ccm Eisessig und darauf mit 6 ccm Eisessig-Schwefelsäure (7 g H₂SO₄ in 100 ccm) versetzt. Nach einer Woche wurde das dunkelbraune Reaktionsgemisch filtriert und der krystalline Filtrerrückstand mehrmals mit Eisessig ausgewaschen (Ausb. 7 g) und zur Entfernung von etwa beigemengtem Di-skatol mit 50 ccm Alkohol ausgekocht. Beim öfteren Behandeln mit siedendem Eisessig ging das niedriger schmelzende Polymerisat vollständig in Lösung, während das höher schmelzende ungelöst zurückblieb. Ersteres schied sich beim Erkalten der Eisessiglösung ab (4.5 g).

a) Reaktionsprodukt vom Schmp. 173°: α -Skatol-bis-[diphenyl-äthylen]: Das niedriger schmelzende Polymerisat wurde mehrmals aus Eisessig ungelöst; farblose monokline Tafeln, Schmp. 172.5—173°, im Hochvakuum unzersetzt sublimierbar, sehr schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, leichter löslich in Aceton und heißem Eisessig sowie in Benzol und Pyridin. Die Benzol-Lösung gibt mit Pikrinsäure in Benzol weder eine Fällung noch einen Farbeffekt.

5.036 mg Sbst.: 16.635 mg CO₂, 3.030 mg H₂O. — 3.017, 8.056 mg Sbst.: 0.080 ccm N (20°, 747 mm), 0.196 ccm N (24°, 767 mm). — 0.30 mg Sbst. in 6.4 mg Campher: $\Delta = 4.2^\circ$.

C₃₇H₃₃N. Ber. C 90.38, H 6.77, N 2.85, Mol.-Gew. 491.
Gef. „ 90.14, „ 6.73, „ 3.03, 2.82, „ 446.

Bestimmung der aktiven H-Atome⁶⁾: 0.1910 g Sbst. in 3.5 g Pyridin gelöst und mit 13.5 g Xylol verdünnt: 10.3 ccm CH₄ (10°, 754 mm).

C₃₇H₃₃N. Ber. für 1 akt. H-Atom H 0.204. Gef. H 0.228 (1.12 akt. H-Atome).

Acetylierungsversuche: Die Substanz wurde mit Acetanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat 1½ Stdn. gekocht. Aus dem Reaktionsgemisch wurde ausschließlich das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Ebenfalls negativ verlief die Einwirkung von Keten in Acetonlösung.

b) Reaktionsprodukt vom Schmp. 291°: β -Skatol-bis-[diphenyl-äthylen]: Das Rohprodukt (2.1 g), das beim Auskochen des Reaktionsgemisches mit Eisessig verblieb (siehe oben), wurde in wenig heißem Pyridin gelöst und mit Äthylalkohol gefällt; nach wiederholter Umfällung farblose Rhomben mit symmetrischer Auslöschung, starker Doppelbrechung und starker Dispersion, Schmp. 290—291°; sehr schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol sowie in Eisessig, Aceton, Chloroform, Ligroin, schwer löslich in Benzol, Xylol, Dioxan, leicht löslich in Pyridin und Dimethylanilin. Die Benzol-Lösung gibt mit Pikrinsäure in Benzol weder eine Fällung noch einen Farbeffekt.

4.905 mg Sbst.: 16.210 mg CO₂, 3.000 mg H₂O. — 4.793 mg Sbst.: 0.133 ccm N (22°, 760 mm). — 0.0133 g Sbst. in 0.1372 g Campher: $\Delta = 8.0^\circ$.

C₃₇H₃₃N. Ber. C 90.38, H 6.77, N 2.85, Mol.-Gew. 491.
Gef. „ 90.18, „ 6.84, „ 3.21, „ 485.

⁶⁾ Die Bestimmung wurde nach der von O. Schmitz-Dumont u. K. Hamann beschriebenen Methode ausgeführt (Journ. prakt. Chem. [2] **139**, 162 [1933]).

Umwandlungen des α -Skatol-bis-[diphenyl-äthylens].Bromierung: Bildung eines Monobromides $C_{37}H_{32}NBr$.

2 g (1 Mol.) Substanz, in 65 ccm heißem Eisessig gelöst, wurden nach dem Erkalten mit 0.64 g Brom (1 Mol. Br_2) in 3 ccm Eisessig versetzt. Es trat deutliche Bromwasserstoff-Entwicklung auf. Nach 6 Stdn. wurde im Vak. auf dem Wasserbade abgedampft. Als Rückstand verblieb eine bräunliche voluminöse Masse (2.2 g), die mit Methylalkohol ausgekocht wurde. Der weiße Rückstand wurde in Chloroform gelöst; auf Zusatz von Methylalkohol fiel das Bromid aus: farblose, stark doppelbrechende, monokline Nadelchen vom Schmp. 203.5—204.5°; aus Eisessig umkrystallisiert: monokline Prismen an den Enden zugespitzt; kaum löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in Eisessig, Xylol, löslich in Chloroform, leicht löslich in Benzol und Pyridin.

3.719 mg Sbst.: 0.085 ccm N (25°, 749 mm). — 13.291 mg Sbst.: 4.490 mg AgBr.
 $C_{37}H_{32}NBr$. Ber. N 2.46, Br 14.02. Gef. N 2.59, Br 14.37.

Umsetzung des Bromids $C_{37}H_{32}NBr$ mit salpetriger Säure: $C_{37}H_{31}O_3N_2Br$. 0.8 g des Bromides, in 60 ccm heißem Eisessig gelöst, wurden nach dem Erkalten mit einer konz. wäßrigen Lösung von 1 g Natriumnitrit versetzt. Aus der schwach gelben Lösung schied sich allmählich ein feinkrystalliner Niederschlag ab; 2-mal aus Eisessig umgelöst: farblose, doppelbrechende Nadelchen mit schiefer Auslöschung, Schmp. 192° unter Zers. Die Verbindung läßt sich aus Acetanhydrid unverändert umkrystallisieren.

4.910 mg Sbst.: 12.740 mg CO_2 , 2.170 mg H_2O . — 2.989 mg Sbst.: 0.114 ccm N (26°, 747 mm). — 9.340 mg Sbst.: 2.765 mg AgBr.

$C_{37}H_{31}O_3N_2Br$. Ber. C 70.34, H 4.95, N 4.44, Br 12.66.
 Gef. ,, 70.76, ,, 4.95, ,, 4.28, ,, 12.60.

Umsetzung von α -Skatol-bis-[diphenyl-äthylen] mit salpetriger Säure: Bildung zweier isomerer Nitroverbindungen $C_{37}H_{32}O_2N_2$.

0.6 g Substanz wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit einer konz. wäßrigen Lösung von 1.5 g Natriumnitrit versetzt. Nach 10 Min. wurde die orangegelbe Lösung mit viel Wasser verdünnt. Der ausgefallene Niederschlag wurde nach dem Trocknen mit so wenig heißem Alkohol behandelt, daß nur unvollkommene Lösung eintrat. Als Rückstand verblieb die gelbe *C*-Nitro-Verbindung, die nach 2-mal. Umlösen aus Eisessig rein war; Schmp. 254—255°.

Aus der alkohol. Lösung schied sich nach dem Erkalten die farblose *N*-Nitro-Verbindung ab, verunreinigt durch geringe Mengen der *C*-Nitro-Verbindung. Nach 3-mal. Umlösen aus Alkohol war die Substanz rein; Schmp. 183—184° unter Zers.

a) *C*-Nitro-Verbindung vom Schmp. 255°: Sie wird aus Eisessig in orangegelben pleochroitischen, rhombischen Tafeln erhalten und läßt sich aus Acetanhydrid unverändert umkrystallisieren.

4.907 mg Sbst.: 14.830 mg CO_2 , 2.580 mg H_2O . — 2.865 mg Sbst.: 0.143 ccm N (25.5°, 754 mm). — 0.0107 g Sbst. in 0.1065 g Campher: $\Delta = 7.9^\circ$.

$C_{37}H_{32}O_2N_2$. Ber. C 82.79, H 6.02, N 5.22, Mol.-Gew. 536.
 Gef. ,, 82.42, ,, 5.88, ,, 5.66, ,, 509.

Reduktion der *C*-Nitro-Verbindung führt zu einem Amin $C_{37}H_{34}N_2$: 0.3 g Substanz, in 30 ccm Eisessig gelöst, wurden mit Zinkflittern auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure trat Aufhellung der braunroten Lösung ein. Das Reaktionsgemisch wurde

nach 12 Stdn. mit Wasser verdünnt und ammoniakalisch gemacht. Der ausgefallene Niederschlag wurde nach dem Trocknen mit heißem Alkohol ausgezogen. Aus der filtrierten alkohol. Lösung schieden sich beim Erkalten farblose Kryställchen ab; aus Ligroin umgelöst: farblose, stark doppelbrechende Blättchen mit symmetrischer Auslöschung (optisch 2-achsig), Schmp. 192—193°; sehr schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, leichter in Ligroin, spielend löslich in Eisessig und Benzol.

5.142 mg Sbst.: 16.555 mg CO₂, 3.120 mg H₂O. — 3.091 mg Sbst.: 0.155 ccm N (26°, 747 mm).

C₃₇H₃₄N. Ber. C 87.70, H 6.77, N 5.53. Gef. C 87.81, H 6.79, N 5.76.

Das Amin löst sich spielend in Acetanhydrid; aus der konz. Lösung scheidet sich bald ein Gemisch zweier Acetylverbindungen ab, die mittels heißen Alkohols voneinander getrennt werden können. Aus der alkohol. Lösung kristallisieren lange seidige Nadeln vom Schmp. 235—236°. Der ungelöste Rückstand, mehrmals aus Eisessig umgelöst, bildet quaderförmige Krystalle vom Schmp. 265—266°.

b) *N*-Nitro-Verbindung, Schmp. 184°: Sie wird aus Alkohol in farblosen doppelbrechenden Nadelchen mit schiefer Auslöschung erhalten und läßt sich aus Acetanhydrid unverändert umkristallisieren.

4.585 mg Sbst.: 13.900 mg CO₂, 2.560 mg H₂O. — 2.789 mg Sbst.: 0.126 ccm N (23°, 750 mm).

C₃₇H₃₂O₂N₂. Ber. C 82.79, H 6.02, N 5.22. Gef. C 82.68, H 6.11, N 5.14.

Reduktion der *N*-Nitro-Verbindung liefert den Ausgangsstoff zurück: 0.2 g der Nitroverbindung, in Eisessig gelöst, wurden mit 2 g Zinkstaub versetzt, etwa 30 Min. zum Sieden erhitzt und nach Zusatz von 1 ccm konz. Salzsäure 12 Stdn. sich selbst überlassen. Die filtrierte Lösung goß man in Wasser und löste das ausgefallene Produkt aus Eisessig um; farblose, monokline Tafeln, identisch mit dem Ausgangsstoff C₃₇H₃₃N vom Schmp. 173°.

Umsetzung von α -Skatol-bis-[diphenyl-äthylen] mit rauchender Salpetersäure: Bildung einer Dinitro-Verbindung C₃₇H₂₉O₄N₃. 0.5 g Substanz wurden in 30 ccm heißem Eisessig gelöst und nach dem Erkalten mit 2.5 ccm rauchender Salpetersäure versetzt. Nach 10 Min. ließ man Wasser bis zur bleibenden Trübung zutropfen. Die sich allmählich abscheidende krystalline Nitroverbindung wurde aus Eisessig umgelöst; hellgelbe stark doppelbrechende Blättchen mit schiefer Auslöschung, Schmp. 193—194°; kaum löslich in Methyl- und Äthylalkohol, löslich in Eisessig und Nitrobenzol, leicht löslich in heißem Amylalkohol, sehr leicht löslich in Aceton und Benzol.

4.839 mg Sbst.: 13.650 mg CO₂, 2.270 mg H₂O. — 3.094 mg Sbst.: 0.186 ccm N (23°, 747 mm).

C₃₇H₂₉O₄N₃. Ber. C 76.65, H 5.05, N 7.25. Gef. C 77.00, H 5.25, N 6.97.

Oxydation von Skatol-bis-[diphenyl-äthylen]: Bildung eines Ketons C₃₆H₃₁O₂N. 3.8 g Substanz, in 100 ccm Eisessig gelöst, wurden mit einer Lösung von 1.58 g CrO₃ in 100 ccm Eisessig bei 25° tropfenweise versetzt. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wurde nach 12 Stdn. mit viel Wasser vermischt. Den ausgefallenen, mit Wasser gründlich ausgewaschenen Niederschlag behandelte man nach dem Trocknen mit siedendem Äther. Es trat vollständige Lösung ein; aber sehr bald erfolgte eine krystalline Abscheidung, die abgesaugt und mit Äther ausgewaschen wurde. Aus Eisessig umgelöst; farblose, stark doppelbrechende Tafeln mit schiefer Auslöschung,

Schmp. 168—170° (Ausb. 1.5 g). Aus der ätherischen Mutterlauge fielen beim Eindunsten noch geringe Mengen des Oxydationsproduktes aus. Als Verdunstungsrückstand verblieb ein braunes Öl, in dem sich geringe Mengen Benzoesäure nachweisen ließen. Der Hauptanteil löste sich weder in wäßr. Alkali noch in Salzsäure.

4.947, 5.190 mg Sbst.: 14.985, 16.065 mg CO₂; 2.750, 3.000 mg H₂O. — 4.494 mg Sbst.: 0.113 ccm N (25°, 749 mm). — 0.0116 g Sbst. in 0.1226 g Campher: Δ = 6.7°.

C₃₆H₃₁O₂N. Ber. C 84.83, H 6.14, N 2.75, Mol.-Gew. 510.
Gef. „ 84.33, 84.42, „ 6.35, 6.47, „ 2.85, „ 565.

Bestimmung der aktiven H-Atome: 0.1921 g Sbst., gelöst in 8.4 g Pyridin: 10.5 ccm CH₄ (10°, 755 mm).

C₃₆H₃₁O₂N. Ber. für 1 akt. H-Atom H 0.20. Gef. H 0.23 (1.15 akt. H-Atome).

Salpetrige Säure bleibt ohne Einwirkung auf das Oxydationsprodukt: 0.08 g Substanz, in 50 ccm Eisessig gelöst, wurden mit einer konz. wäßrigen Lösung von 0.02 g Natriumnitrit versetzt. Nach 12 Stdn. wurde in Wasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag aus Eisessig umgelöst; Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial 168—170°.

Oximierung: Bildung eines Monoxims C₃₆H₃₂O₂N₂. 0.2 g des Oxydationsproduktes wurden, in 20 ccm Alkohol aufgeschlämmt, nach Zusatz von 0.3 g Natriumhydroxyd und 0.4 g Hydroxylamin-hydrochlorid 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Darauf filtrierte man vom Ungelösten ab, verdünnte mit Wasser und säuerte mit Salzsäure an. Der ausgefallene krystalline Niederschlag (Schmp. 169—174°) wurde 3-mal aus Alkohol umgelöst; monokline Nadeln, Schmp. 189—190°.

4.770 mg Sbst.: 14.410 mg CO₂, 2.730 mg H₂O. — 3.162 mg Sbst.: 0.149 ccm N (23°, 748 mm).

C₃₆H₃₂O₂N₂. Ber. C 82.40, H 6.15, N 5.34. Gef. C 82.39, H 6.40, N 5.35.

Kalischmelze des Oxydationsproduktes: Bildung einer Monocarbonsäure C₂₃H₁₉O₂N. 6 g Kaliumhydroxyd wurden im Silbertiegel geschmolzen und bei 200—220° in kleinen Portionen mit dem fein gepulverten Oxydationsprodukt (2 g) versetzt. Nach einer Stde. wurde mit kaltem Wasser ausgelaugt und die ungelöst bleibende Substanz erneut mit 6 g Kaliumhydroxyd geschmolzen. Diese Operationen wurden nochmals wiederholt, bis sich die Schmelze vollkommen rückstandslos in kaltem Wasser löste. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit verd. Schwefelsäure fiel ein flockiger Niederschlag aus. Ohne von diesem abzufiltrieren, wurde mehrmals ausgeäthert. Der beim Verdampfen der ätherischen Lösung verbliebene Rückstand wurde in wenig heißem Eisessig aufgenommen. Aus der erkalteten Lösung schied sich in geringer Menge ein mikrokrystalliner Stoff ab, von dem abfiltriert wurde. Der beim Abdampfen des Eisessigs im Vak. verbliebene Rückstand wurde zur Entfernung von Schmierer mit etwa 20 ccm Benzol ausgekocht und darauf aus Alkohol umgelöst; farblose stark doppelbrechende Blättchen mit schiefer Auslöschung. Die Carbonsäure krystallisiert mit einem Mol. Äthylalkohol, der durch Erhitzen im Vak. auf 140° entfernt werden kann. Wird die alkoholhaltige oder alkoholfreie Substanz langsam ab 150° im Schmp.-Apparat erhitzt, so schmilzt sie bei 291—294° klar durch. Wird sie jedoch erst bei 270—280° in den Apparat gebracht, so schmilzt sie sofort unter Aufschäumen (CO₂-Abspaltung?). Aus 4 g des Oxydationsproduktes wurden insgesamt 0.25 g der reinen Carbonsäure erhalten.

1) Substanz in der Trockenpistole bei 140° getrocknet: 4.702 mg Sbst.: 13.995 mg CO₂, 2.370 mg H₂O. — 2.840 mg Sbst.: 0.108 ccm N (24°, 754 mm).

C₂₃H₁₉O₂N. Ber. C 80.90, H 5.61, N 4.12. Gef. C 81.18, H 5.64, N 4.33.

2) Alkoholhaltige Substanz: 5.060 mg Sbst.: 14.360 mg CO₂, 2.930 mg H₂O. — 4.159 mg Sbst.: 0.132 ccm N (25°, 746 mm). — 0.0298 g Sbst.: 0.768 ccm n_{D}^{10} -KOH.

C₂₃H₁₉O₂N + C₂H₅OH. Ber. C 77.48, H 6.51, N 3.62, Äquiv.-Gew. 387.2.

Gef. „ 77.40, „ 6.48, „ 3.56, „ 388.0.

Die Titration wurde in alkohol. Lösung mit alkohol. KOH (Phenolphthalein als Indicator) ausgeführt.

Im Gegensatz zum Oxydationsprodukt reagiert die Carbonsäure mit salpetriger Säure. In Eisessig gelöst und mit wenig konz. NaNO₂-Lösung versetzt, entsteht sofort eine intensive Gelbfärbung. Auf Zugabe von Wasser scheidet sich ein gelber flockiger Niederschlag ab. Aus Acetonitril umgelöst; braungelbe Tafeln mit schiefer Auslöschung, Schmp. 208—210° unter Zers. und stürmischer Gasentwicklung.

Umwandlungen des β -Skatol-bis-[diphenyl-äthylens].

Bromierung: Bildung eines Monobromides C₃₇H₃₂NBr. Eine Lösung von 0.5 g Substanz in Chloroform wurde mit einer ebensolchen Lösung von 0.16 g Brom (1 Mol. Br₂) versetzt. Unter Bromwasserstoff-Entwicklung trat allmählich Entfärbung ein. Nach 6 Stdn. destillierte man das Chloroform ab und kochte den Rückstand (0.6 g) mit Alkohol aus. Das Ungelöste (0.25 g; Schmp. 184—195°) wurde mehrmals aus Eisessig aus Amylalkohol und schließlich nochmals aus Eisessig umgelöst; abgeschrägte Prismen mit starker Doppelbrechung und schiefer Auslöschung, Schmp. 226—228°. Die Ausbeuten an reinem Bromid sind sehr gering (etwa 0.02 g); das Rohprodukt stellt ohne Zweifel ein Gemisch mindestens zweier verschiedener Stoffe dar.

3.610 mg Sbst.: 0.087 ccm N (25°, 749 mm). — 4.070 g Sbst.: 1.365 mg AgBr.

C₃₇H₃₂NBr. Ber. N 2.46, Br 14.02. Gef. N 2.85, Br 14.27.

2) Polymerisation von Skatol mit *asymm.* Ditolyl-äthylen.
Skatol-bis-[ditolyl-äthylen].

2 g (2 Mol.) Ditolyl-äthylen wurden zusammen mit 0.63 g Skatol (1 Mol.) in 30 ccm Eisessig gelöst und mit 4 ccm Eisessig-Schwefelsäure versetzt. Die Lösung färbte sich zuerst gelb, dann braunrot. Nach 14 Tagen waren 1.3 g des Polymerisates ausgefallen; Schmp. 185—187°. Zur ersten Reinigung wurde in heißem Benzol gelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt; Schmp. 189—194°; aus Acetonitril umgelöst: Schmp. 192—194°; farblose flache Nadeln, doppelbrechend mit starker Dispersion und schiefer Auslöschung; schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Acetonitril, leicht löslich in Benzol, Ligroin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Pyridin.

4.938 mg Sbst.: 16.325 mg CO₂, 3.320 mg H₂O. — 4.503 mg Sbst.: 0.108 ccm N (20°, 759 mm). — 0.2607 g Sbst. in 20.70 g Nitrobenzol: $\Delta = 0.175^\circ$ (die Konstante des Nitrobenzols wurde mittels Triindols zu 7686 ermittelt).

C₄₁H₄₁N. Ber. C 89.89, H 7.55, N 2.56, Mol.-Gew. 547.

Gef. „ 90.17, „ 7.52, „ 2.79, „ 541.

Einwirkung von salpetriger Säure: Bildung zweier isomerer Nitroverbindungen. 1 g (1 Mol.) Substanz, in 30 ccm Eisessig gelöst,

wurde mit einer konz. wäßrigen Lösung von 0.3 g (2 Mol.) Natriumnitrit versetzt. Nach 5 Min. wurde die gelbe Lösung in Wasser gegossen. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wurde in heißem Alkohol gelöst; beim Erkalten krystallisierte die farblose *N*-Nitro-Verbindung aus, verunreinigt durch geringe Mengen der gelben *C*-Nitro-Verbindung. Nach mehrfachem Umlösen aus Alkohol war die *N*-Nitro-Verbindung rein; stark doppelbrechende Nadelchen mit schiefer Auslöschung, Schmp. 182—183° unter Zers.; schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, löslich in Eisessig und Acetonitril, leicht löslich in Äther, heißem Amylalkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Ligroin.

4.680 mg Sbst.: 14.230 mg CO₂, 2.850 mg H₂O. — 3.270 mg Sbst.: 0.133 ccm N (25°, 755 mm).

C₄₁H₄₀O₂N₂. Ber. C 83.06, H 6.81, N 4.73. Gef. C 82.92, H 6.81, N 4.63.

Aus der ersten von der *N*-Nitro-Verbindung erhaltenen alkoholischen Mutterlauge schied sich beim Einengen die gelbe *C*-Nitro-Verbindung ab; nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol: Schmp. 230.5—231.5° unter Zers.; flache doppelbrechende Nadelchen mit gerader Auslöschung.

3.886 mg Sbst.: 0.166 ccm N (23°, 747 mm).

C₄₁H₄₀O₂N₂. Ber. N 4.73. Gef. N 4.84.

Reduktion der *N*-Nitro-Verbindung liefert den Ausgangsstoff zurück: 0.03 g Substanz, in 2 ccm Eisessig gelöst, wurden mit 0.3 g Zinkstaub unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die sich zunächst braun färbende Lösung entfärbte sich innerhalb 10 Min. fast vollständig. Nach 30 Min. wurde mit 0.2 ccm konz. Salzsäure versetzt und das Reaktionsgemisch 12 Stdn. bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Darauf filtrierte man und zog den Rückstand öfters mit heißem Eisessig aus. Bei Zusatz von viel Wasser fiel ein weißer flockiger Niederschlag aus (0.03 g), der aus Acetanhydrid umgelöst und aus Benzol mittels Alkohols umgefällt wurde. Das erhaltene Krystallinat war optisch identisch mit Skatol-bis-[ditolyl-äthylen] und gab damit auch keine Schmp.-Depression.

3) Polymerisation von Skatol mit *asymm.* Dianisyl-äthylen. Skatol-bis-[dianisyl-äthylen].

2.4 g Dianisyl-äthylen wurden in 100 ccm heißem Eisessig gelöst und nach dem Erkalten mit 1 g Skatol in 20 ccm Eisessig und darauf mit 2 ccm des Eisessig-Schwefelsäure-Gemisches versetzt. Nach 2 Tagen hatten sich 0.2 g eines krystallinen Produktes abgeschieden vom Schmp. 128—231°; 4-mal aus Pyridinlösung mit Alkohol umgefällt; farblose, stark doppelbrechende Prismen mit schiefer Auslöschung, Schmp. 237.5—238°; kaum löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, sehr schwer löslich in Amylalkohol, löslich in Xylol, leicht löslich in Pyridin und heißem Benzol.

4.470 mg Sbst.: 13.175 mg CO₂, 2.710 mg H₂O. — 4.611 mg Sbst.: 0.098 ccm N (20°, 767 mm).

C₄₁H₄₁O₄N. Ber. C 80.40, H 6.76, N 2.29. Gef. C 80.39, H 6.78, N 2.50.

4) Polymerisation von Skatol mit α -Methyl-styrol. Skatol-tris-[α -methyl-styrol].

4.7 g (2 Mol.) α -Methyl-styrol wurden zusammen mit 2.6 g (1 Mol.) Skatol in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 10 ccm Eisessig-

Schwefelsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich allmählich braun. Nach 8-wöchigem Aufbewahren wurde der abgeschiedene krystalline Niederschlag abgesaugt (2 g) und aus Alkohol umgelöst; Schmp. 150—155°. Aus Eisessig umgelöst; Schmp. 154—155°, farblose, doppelbrechende Nadeln mit gerader Auslöschung.

4.472 mg Sbst.: 14.580 mg CO₂, 3.250 mg H₂O. — 4.509 mg Sbst.: 0.118 ccm N (21°, 767 mm). — 0.1494 g Sbst. in 15.0 g Benzol: $\Delta = 0.111^\circ$.

C₃₆H₃₈N. Ber. C 89.01, H 8.10, N 2.82, Mol.-Gew. 485.
Gef. „, 88.92, „, 8.13, „, 3.07, „, 460.

Das Filtrat vom Rohprodukt wurde in Wasser gegossen, der sich abscheidende Niederschlag abgesaugt, mit ammoniakalischem und dann mit reinem Wasser gut ausgewaschen (5 g); aus Alkohol umgelöst; Schmp. 100—110°. Das Produkt, wahrscheinlich ein pentameres α -Methyl-styrol, wurde zur weiteren Reinigung aus Eisessig umgelöst und dann aus ätherischer Lösung mit Alkohol gefällt; Schmp. 114—116°.

4.715 mg Sbst.: 16.100 mg CO₂, 2.780 mg H₂O. — 8.13 mg Sbst. in 84.9 mg Campher: $\Delta = 6.4^\circ$.

(C₉H₁₀)₅. Ber. C 93.05, H 6.95, Mol.-Gew. 598.
Gef. „, 93.16, „, 6.60, „, 590.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Skatol-tris-[α -methylstyrol]: 0.06 g Substanz, in 20 ccm heißem Eisessig gelöst, wurden in der Kälte mit einer Lösung von 0.03 g Natriumnitrit in $\frac{1}{2}$ ccm Wasser versetzt. Das schwachgelbe Reaktionsgemisch wurde nach 5 Min. in 100 ccm Wasser gegossen, wobei ein gelblicher Niederschlag ausfiel (0.06 g). Durch Umlösen aus wenig heißem Alkohol erhielt man die *N*-Nitro-Verbindung in Form farbloser verfilzter Nadelchen, denen geringe Mengen der gelben *O*-Nitro-Verbindung beigemischt waren. Nach 2-maligem Umlösen aus Alkohol war die *N*-Nitro-Verbindung rein; doppelbrechende flache Nadeln mit schiefer Auslöschung, Schmp. 134—135°.

4.836 mg Sbst.: 14.465 mg CO₂, 3.050 mg H₂O. — 3.255 mg Sbst.: 0.140 ccm N (19.5°, 759 mm).

C₃₆H₃₈O₂N₂. Ber. C 81.46, H 7.22, N 5.28. Gef. C 81.58, H 7.06, N 5.01.

378. M. H. Palomaa und Inkeri Honkanen: Studien über ätherartige Verbindungen, XVIII. Mittel.¹⁾: Zur Kenntnis der Diäther diprimärer Glykole (Vorläuf. Mittel.).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]
(Eingegangen am 25. September 1937.)

Die neulich erschienenen Mitteilungen von J. Löbering und A. Fleischmann²⁾ veranlassen uns, über das oben angegebene Thema auf Grund einer schon vor etwa 5 Jahren ausgeführten Arbeit kurz zu berichten.

Die genannten Autoren geben an, daß sie im Laufe kinetischer Messungen erkannt haben, daß das auf die übliche Weise hergestellte Methylal kein reiner Stoff ist, sondern anscheinend ein azeotropes Gemisch bildet. Nach ihrer Meinung soll das von Palomaa und Salonien³⁾ benutzte Methylal ein solches Gemisch gewesen sein (S. 1718), und einige Unstimmigkeiten in den kineti-

¹⁾ XVII. Mittel.: Palomaa u. Siitonen, B. **69**, 1338 [1936].

²⁾ B. **70**, 1680, 1713 [1937].

³⁾ B. **67**, 424 [1934].