

die in Wasser und Äthanol leicht löslich sind, in Butanol 1:5, aus Nitrobenzol gut umkrystallisierbar, Schmp. 114°. Das *C*-Acetyl-tetrazol titriert sich einbasisch, gibt mit Silber und Kupfer schwerlösliche Salze und mit Hydroxylamin und Semicarbazid die entspr. Ketonderivate; beim Kochen mit Mineralsäuren und Alkali bleibt es unverändert:

0.0038 g gaben 1.448 ccm N (18°, 763 mm). — 0.0716 g brauchen 5.7 ccm n_{10} -NaOH.

$C_4H_6ON_4$ (126). Ber. N 44.44, NaOH 31.75. Gef. N 44.6, NaOH 31.84.

Semicarbazon, Schmp. 201° unt. Zers. (Nadeln aus Alkohol): 0.0734 g brauchen 4.05 ccm n_{10} -NaOH.

$C_5H_8ON_7$ (182). Ber. NaOH 21.97. Gef. NaOH 22.07.

Oxim, Schmp. 155—156° (Tafeln aus Butanol): 0.0746 g brauchen 5.3 ccm n_{10} -NaOH.

$C_4H_8ON_5$ (140). Ber. NaOH 28.57. Gef. NaOH 28.43.

Die alkalische Lösung von 1.26 g Acetyl-tetrazol gab mit 1.2 g Dimethylsulfat, Eindampfen der Lösung und Extraktion des Rückstandes mit Benzol 1.3 g *N*-Methyl-*C*-acetyl-tetrazol, Schmp. 73—74° (aus Benzol):

0.00424 g gaben 0.918 ccm N (20°, 766.5 mm).

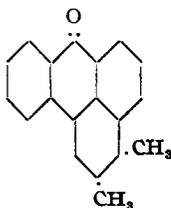
$C_5H_8ON_4$ (140). Ber. N 25.0. Gef. N 25.2.

Semicarbazon, Schmp. 152—153° (aus Alkohol).

108. Elisa Ghigi: *Synthese des 3,4-Dimethyl-diphenyls.* (Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Benzanthrone von Liebermann¹).

[Aus d. Institut für pharmazeut. u. toxikolog. Chemie d. Kgl. Universität Bologna.]
(Eingegangen am 16. Februar 1938.)

Die von mir bei der oxydativen Spaltung des Benzanthrone von Liebermann mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhaltene 3,4-Dimethyl-diphenyl-dicarbonensäure-(5.2')-glyoxylsäure-(6) hatte ich zur 3,4-Dimethyl-diphenyl-tricarbonensäure-(5.6.2') oxydiert²); letztere lieferte bei vollständiger Entcarboxylierung 3,4-Dimethyl-diphenyl, dessen Entstehung mich veranlaßte, dem Ausgangsmaterial nebenstehende Konstitution zuzuschreiben.



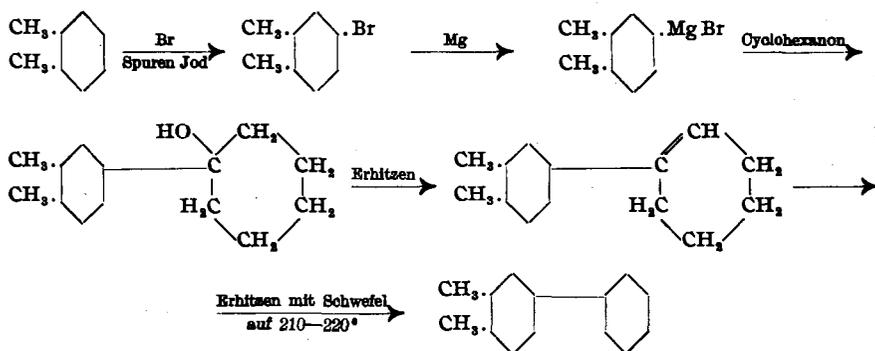
Nun war 3,4-Dimethyl-diphenyl bisher noch nicht beschrieben, was mir auch Hr. Prof. K. v. Auwers, der sich ebenfalls mit diesem Gegenstand beschäftigt hatte, liebenswürdigerweise bestätigte. Daher blieb zur endgültigen Sicherstellung der Konstitution des Benzanthrone

¹) A. 212, 96 u. 120 [1882]; B. 41, 1423 [1908].

²) B. 70, 2475 [1937]; ebenda S. 2477, 12. Zeile v. o. und 4. Zeile v. u., lies: „3,4-Dimethyl-diphenyl-dicarbonensäure-(5.2')-glyoxylsäure-(6)“ statt „2,3-Dimethyl-...“; ebenda S. 2478, 9. Zeile v. o. lies: „3,4-Dimethyl-diphenyl-tricarbonensäure-(5.6.2')“ statt „2,3-Dimethyl-...“, 12. Zeile v. o. lies „3,4-Dimethyl-diphenyl-dicarbonensäure-(5.2')-glyoxylsäure-(6)“ statt „2,3-Dimethyl-...“.

von Liebermann, die ich mit Hilfe des oxydativen Abbaus untersuchte, nur die Synthese des 3.4-Dimethyl-diphenyls³⁾.

Zu diesem Zweck kamen folgende Methoden in Frage. Erhitzen von 4-Brom-*o*-xylol nach F. Ullmann mit Benzol in Gegenwart von Naturkupfer⁴⁾ oder von Natrium⁵⁾, Einwirkung von Natriumäthylat auf eine Lösung von Benzoldiazoniumchlorid und *o*-Xylol-diazoniumchlorid-(4)⁶⁾, Kondensation von *o*-Xylol-diazoniumchlorid-(4) mit Benzol⁷⁾, endlich Einwirkung von *o*-Xylol-magnesiumbromid-(4) auf Cyclohexanon, nachfolgende Abspaltung von Wasser und Dehydrierung mit Schwefel⁸⁾. Nach einigen Vorversuchen wählte ich letztgenannte Methode, die nach zweckentsprechender Abänderung die besten Ergebnisse lieferte. Den eingeschlagenen Weg zeigt die folgende Formelreihe.



Unter Zugrundelegung der Angaben von O. Jacobsen⁹⁾ dargestelltes 4-Brom-*o*-xylol reagiert ziemlich leicht mit Magnesium unter Bildung von *o*-Xylol-magnesiumbromid-(4), das bei der Umsetzung mit Cyclohexanon 1-[3.4-Dimethyl-phenyl]-cyclohexanol-(1) in 65-proz. Ausbeute (ber. auf 4-Brom-*o*-xylol) liefert. Dieses ist wenig beständig und gibt,

³⁾ Nach dem Erscheinen meiner „Über die Konstitution des Benzanthrone von Liebermann“ betitelten Arbeit im Dezemberheft 1937 dieser Zeitschrift war Hr. Dr. H. Vollmann so liebenswürdig, mir seine interessante Inaugural-Dissertation mit dem Titel „Über die Synthese und das Verhalten von *Bz*-Homologen und *Bz*-Derivaten des Benzanthrone“ vom 15. Dezember 1930 zukommen zu lassen. Der Autor hatte sich in dieser Arbeit ebenfalls die Aufklärung der Konstitution des Benzanthrone von Liebermann zur Aufgabe gemacht, und zwar auf synthetischem Wege. Er gelangt ebenfalls zu meinen Schlußfolgerungen, so daß die Konstitution, die ich diesem Benzanthrone-Derivat auf Grund des oxydativen Abbaus zuschrieb, nunmehr auch durch die Synthese bestätigt ist. Ich behalte mir vor, im Zusammenhang mit meinen Untersuchungen auf dieses Thema zurückzukommen, da mir die wichtige Arbeit von Vollmann, die als Dissertation nicht vom Chemischen Zentralblatt referiert worden war, unbekannt bleiben mußte, und weiterhin den Mechanismus der Bildung des Benzanthrone von Liebermann aufzuklären.

⁴⁾ A. 332, 38 [1904].

⁵⁾ M. G. Perrier, Bull. Soc. chim. France [3] 7, 181 [1892].

⁶⁾ G. Oddo u. A. Curatolo, Gazz. chim. Ital. 25, 1, 126 [1895].

⁷⁾ M. Gomberg u. A. Pernert, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1372 [1926].

⁸⁾ Jan Russel Sherwood Wallace, Frank Short u. Roger Stansfield, Journ. chem. Soc. London 1932, 1641, 1833; D. H. Hey u. E. R. Buckley Yackson, Journ. chem. Soc. London 1934, 645.

⁹⁾ B. 17, 2372 [1884].

wenn man es im Vakuum zu fraktionieren versucht, Wasser ab unter Bildung von 1-[3.4-Dimethyl-phenyl]-cyclohexen-(1). Von dem Carbinol oder von dem daraus entstehenden hydrierten Kohlenwasserstoff aus gelangt man durch Erhitzen mit Schwefel auf 210—220° zum 3.4-Dimethyl-diphenyl (Ausb. 70%).

Bei der Oxydation des so erhaltenen 3.4-Dimethyl-diphenyls mit KMnO_4 in Gegenwart von MgSO_4 entsteht Diphenyl-dicarbonensäure-(3.4); diese ist identisch mit der Säure, die sich bei der Oxydation von Dimethyl-diphenyl, entstanden durch Abbau von Liebermannschem Benzanthron, bildet, und wahrscheinlich auch mit der von K. v. Auwers und W. Jülicher¹⁰⁾ erhaltenen Verbindung; ebenso wie diese wird sie durch Einwirkung von Acetanhydrid oder Acetylchlorid in das entsprechende Anhydrid verwandelt.

Zu der gleichen Diphenyl-dicarbonensäure-(3.4) müßte man durch Verseifung des neuerdings von der I.-G. Farbenindustrie A.-G. beschriebenen 3.4-Dicyan-diphenyls¹¹⁾ gelangen.

Zwecks Darstellung des isomeren 2.3-Dimethyl-diphenyls wurde die Synthese des 3-Brom-*o*-xylols nach G. Stallard¹²⁾ ausgeführt: *o*-Xylol wurde in die *o*-Xylol-sulfonsäure-(4) von O. Jacobsen¹³⁾ übergeführt und diese nach Kelbe¹⁴⁾ bromiert; nach der Reinigung über das Bariumsalz und Umwandlung in das Natriumsalz wurde in schwefelsaurer Lösung mit Wasserdampf destilliert. Obwohl das erhaltene Brom-*o*-xylol in seinen physikalischen Konstanten mit dem von G. Stallard beschriebenen übereinstimmte, lieferte es bei den entsprechenden Umsetzungen nicht das erwartete 2.3-Dimethyl-diphenyl, sondern wieder das bereits beschriebene 3.4-Dimethyl-diphenyl. Die Identität wurde bestätigt durch Umwandlung in Diphenyl-dicarbonensäure-(3.4) und das entsprechende Anhydrid; beide stimmten völlig überein mit den aus 3.4-Dimethyl-diphenyl erhaltenen Derivaten.

Meiner Ansicht nach muß man aus diesem Ergebnis den Schluß ziehen, daß bei der Bromierung der *o*-Xylol-sulfonsäure-(4) an Stelle des 3-Brom-Derivates das 5-Brom-Derivat entsteht, bei dessen Zersetzung sich 5-Brom-*o*-xylol, identisch mit 4-Brom-*o*-xylol, bildet.

Beschreibung der Versuche.

4-Brom-*o*-xylol.

Die Methode von Jacobsen wurde folgendermaßen abgeändert: 100 g *o*-Xylol wurden in Gegenwart von Spuren Jod unter Rühren und sorgfältiger Kühlung mit Wasser nach und nach mit 150 g Brom versetzt. Das Gemisch wurde darauf mit Dampf destilliert, das Destillat mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung zuerst mit 1-proz. NaOH, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet, der Äther entfernt und der Rückstand fraktioniert. Man erhielt so 136 g vom Sdp. 211—212°, die mittels rauchender Schwefelsäure von 7% SO_3 -Gehalt in die Sulfonsäure übergeführt wurden. Deren Bariumsalz wurde wiederholt umkrystallisiert, das daraus hergestellte Natriumsalz mit Schwefelsäure behandelt und mit Wasserdampf destilliert. So ent-

¹⁰⁾ B. 55, 2184 [1922].

¹¹⁾ C. 1937 II, 3818; Franz. Pat. 811933; Engl. Pat. 470542, 470499; Ital. Pat. 346407.

¹²⁾ Journ. chem. Soc. London 89, 808 [1906].

¹³⁾ B. 11, 23 [1878].

¹⁴⁾ B. 19, 2137 [1886].

stand vollkommen reines 4-Brom-*o*-xylol; der Siedepunkt lag entspr. den Angaben von O. Jacobsen bei 214—215°.

Es zeigte sich jedoch, daß eine so umständliche Reinigung des 4-Brom-*o*-xylols nicht notwendig war, denn bei den folgenden Reaktionen konnten bei Verwendung des Rohproduktes vom Sdp. 211—212° fast die gleichen Ergebnisse erzielt werden.

1-[3.4-Dimethyl-phenyl]-cyclohexanol-(1) und 1-[3.4-Dimethyl-phenyl]-cyclohexen-(1).

32 g 4-Brom-*o*-xylol behandelte man in 200 ccm vollkommen trockenem Äther mit 4.1 g Magnesium in Gegenwart von Spuren Jod. Die Reaktion verlief sehr ruhig und nach 2—3 Stdn. war das gesamte Magnesium in Lösung gegangen; darauf fügte man 17 g Cyclohexanon in Äther allmählich hinzu; die Reaktion war ziemlich heftig und führte zur Bildung eines milchigweißen Produktes, das auch bei etwa 5-stdg. Erhitzen nur teilweise in Lösung ging.

Man zersetzte mit Eis und 10-proz. Schwefelsäure und extrahierte mit Äther; der ätherische Auszug hinterließ nach dem Trocknen und Entfernen des Äthers einen aus Carbinol bestehenden Rückstand (20 g), der sich durch fraktionierte Destillation im Vak. reinigen ließ. Dabei verlor jedoch das 1-[3.4-Dimethyl-phenyl]-cyclohexanol-(1) fast 1 Mol. Wasser und verwandelte sich zum größten Teil in das entsprechende 1-[3.4-Dimethyl-phenyl]-cyclohexen-(1), das unter 5—6 mm bei 167—169° und unter gewöhnlichem Druck bei 277—278° überging.

Die bei der Analyse des so gereinigten Produkts erhaltenen Werte entsprachen auch eher der Zusammensetzung des reinen Hydrokohlenwasserstoffs als der des Carbinols.

5.090, 5.288 mg Sbst.: 16.380, 17.000 mg CO₂, 4.390, 4.540 mg H₂O.

C₁₄H₁₈. Ber. C 90.32, H 9.62. Gef. C 87.79, 87.70, H 9.65, 9.61.

C₁₄H₂₀O. Ber. C 82.35, H 9.80.

Die vollkommene Entwässerung des Carbinols ließ sich nach den in ähnlichen Fällen angewandten Methoden nicht durchführen. Wir versuchten es durch 1-stdg. Erhitzen mit dem gleichen Gewicht KHSO₄ auf 150—160° nach K. v. Auwers und W. Treppmann¹⁵⁾, durch Einwirkung von wasserfreier Ameisensäure¹⁶⁾ sowie durch Behandlung mit wasserfreier Oxalsäure¹⁷⁾. Ein so erhaltenes Produkt lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

5.227 mg Sbst.: 16.970 mg CO₂, 4.460 mg H₂O.

C₁₄H₁₈. Ber. C 90.32, H 9.62. Gef. C 88.60, H 9.55.

C₁₄H₂₀O. Ber. C 82.35, H 9.80.

3.4-Dimethyl-diphenyl.

16 g 1-[3.4-Dimethyl-phenyl]-cyclohexen-(1) wurden durch 5-stdg. Erhitzen mit 7.4 g Schwefel im Ölbade auf 210—220° dehydriert. Dabei entwickelten sich größere Mengen Schwefelwasserstoff. Dann wurde mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit 10-proz. NaOH und mit Wasser gewaschen, der Äther entfernt und der Rückstand (12 g) zur Entfernung hartnäckig festgehaltener, vom Schwefel herrührender Verunreinigungen wiederholt über Natrium destilliert. Das reine 3.4-Dimethyl-di-

¹⁵⁾ B. 48, 1217 [1915].

¹⁶⁾ Edouard Bauer, Ann. Chim. [9] 1, 367 [1914—15].

¹⁷⁾ M. Le Brazidec, Bull. Soc. chim. France [4] 17, 101 [1915].

phenyl, Sdp. 281—283⁰, ist ein farbloses, schwach fluorescierendes Öl von starkem Diphenyl-Geruch.

5.052, 5.184 mg Sbst.: 16.985, 17.520 mg CO₂, 3.651, 3.650 mg H₂O.
C₁₄H₁₄. Ber. C 92.30, H 7.69. Gef. C 91.71, 92.17, H 8.09, 7.87.

Diphenyl-dicarbonensäure-(3.4).

5 g 3.4-Dimethyl-diphenyl wurden mit 700 ccm 2-proz. KMnO₄-Lösung und 1 g Magnesiumsulfat 14 Std. am Rückflußkühler erhitzt. Man entfärbte die Flüssigkeit mit Alkohol und engte das Filtrat auf ein kleines Volumen ein. Durch Ansäuern mit verd. Salzsäure fiel die Diphenyl-dicarbonensäure-(3.4) (4-Phenyl-phthalsäure) aus, die durch wiederholte Krystallisation aus Wasser rein erhalten werden konnte: Kleine farblose Krystalle, die, rasch erhitzt, bei 201—202⁰ schmelzen.

4.930, 4.861 mg Sbst.: 12.545, 12.345 mg CO₂, 1.910, 1.830 mg H₂O.
0.1978 g Säure verbr. 16.2 ccm n₁₀-NaOH.

C₁₄H₁₀O₄. Ber. C 69.4, H 4.2, COOH 37.19.
Gef. „ 69.40, 69.28, „ 4.34, 4.21, „ 36.85.

Die Diphenyl-dicarbonensäure-(3.4) erwies sich als völlig identisch mit der Säure, die aus dem beim Abbau des Benzanthrone von Liebermann erhaltenen Dimethyldiphenyl durch Oxydation entstanden war. Der Schmelzpunkt des Gemisches zeigte keine Abweichung. Da aber die Diphenyl-dicarbonensäure-(3.4) schon von Zincke und Nassauer¹⁸⁾ als bei 191—192⁰ schmelzend und darauf von K. v. Auwers (loc. cit.) als bei 194⁰ schmelzend beschrieben worden war, wollte ich sie, um mit aller Gewißheit ihre Identität nachweisen zu können, in das entsprechende Anhydrid umwandeln, das schon von v. Auwers als eine in farblosen Nadeln vom Schmp. 135—136⁰ krystallisierende Substanz beschrieben worden ist. Daher wurde 1 g der Säure mit 10 g Acetanhydrid versetzt und etwa 1 Stde. rückfließend erhitzt. Beim Eindampfen der Lösung schied sich ein Produkt ab, das aus Benzol und auch aus einer Mischung von Benzol und Petroläther in farblosen Nadeln krystallisierte, die, langsam erhitzt, bei 136⁰ schmelzen. Bei raschem Erhitzen steigt der Schmelzpunkt auf 140—141⁰. Auch der Schmelzpunkt einer Mischung mit aus Liebermannschem Benzanthron dargestelltem Anhydrid zeigt keine Erniedrigung.

4.792, 5.414 mg Sbst.: 13.115, 14.830 mg CO₂, 1.530, 1.760 mg H₂O.
C₁₄H₈O₃. Ber. C 75.00, H 3.57. Gef. C 74.89, 74.89, H 3.58, 3.65.

Versuche zur Darstellung des 2.3-Dimethyl-diphenyls.

50 g *o*-Xylol wurden mit dem gleichen Volumen konz. H₂SO₄ behandelt. Das Ganze gerührt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Das nach dem Abkühlen in feuchter Luft erhaltene Produkt wurde aus Wasser umkrystallisiert und dann in verd. wässriger Lösung mit 1 Mol. Brom in Salzsäure behandelt. Die wässrige Lösung wurde filtriert, kalt mit Na₂CO₃ neutralisiert und zur Trockne verdampft; der Rückstand wurde in Alkohol aufgenommen und wiederum abgedampft. Das so erhaltene Produkt wurde in das Bariumsalz, dann in das Natriumsalz umgewandelt und dieses in Schwefelsäure gelöst und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat lieferte bei der Extraktion mit Äther Brom-*o*-xylol vom Sdp. 213—214⁰.

¹⁸⁾ K. v. Auwers u. W. Jülicher, B. 55, 2184 [1922].

22 g dieses Brom-*o*-xylols wurden nach den Angaben für die Synthese des 3.4-Dimethyl-diphenyls mit 2.8 g Magnesium in 150 ccm Äther und darauf mit 12 g Cyclohexanon in Reaktion gebracht. Das erhaltene Dimethylphenyl-cyclohexanol wurde mit Schwefel dehydriert und lieferte 10 g Dimethyl-diphenyl vom Sdp. 281—283°. 5 g hiervon lieferten bei der Oxydation mit KMnO_4 eine Säure, die aus Wasser kleine farblose Krystalle vom Schmp. 201—202° bildete und mit Diphenyl-dicarbonsäure-(3.4) völlig übereinstimmte. Auch der Mischschmelzpunkt zeigte keinerlei Erniedrigung. Außerdem ließ sie sich durch Einwirkung von Acetanhydrid in das Anhydrid umwandeln, das aus Benzol oder aus einer Mischung von Benzol und Petroläther in farblosen Nadeln vom Schmp. 135—136° (bei langsamem Erhitzen) oder 140—141° (bei raschem Erhitzen) krystallisierte. Der Schmelzpunkt eines Gemisches mit Anhydrid aus 3.4-Dimethyl-diphenyl zeigt keine Abweichung.

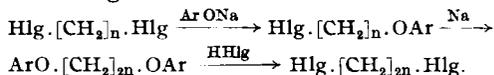
Bologna, im Februar 1938.

109. Adolf Müller und Alfred Franz Schütz: Einwirkung von Magnesium auf ω,ω' -Dihalogen-*n*-paraffine: 1.12-Dibrom-dodecan aus 1.6-Dibrom-hexan, 1.14-Dibrom-tetradecan aus 1.7-Dibrom-heptan.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 23. Februar 1938.)

Vor kurzer Zeit sind Arbeiten von J. v. Braun¹⁾ und K. Ziegler²⁾ über die Darstellung der höhermolekularen ω,ω' -Dihalogen-*n*-paraffine erschienen. Beide Autoren gehen von niederen Dihalogeniden aus und benutzen die Reaktionsfolge:



Die Spaltung des Diaryldiäthers mit Halogenwasserstoff (letzte Reaktionsstufe) gelingt, wenn Ar = Phenyl ist (ursprünglich von J. v. Braun³⁾ angewandt) mit zunehmender Kettenlänge in immer geringerem Umfang, und wird bei einer Kettenlänge von über 12 C-Atomen praktisch kaum noch durchführbar. Zur Überwindung dieser Schwierigkeit hydriert nunmehr J. v. Braun⁴⁾ die Phenyläther bei 200° und 110 Atm. mit Wasserstoff und feinverteiltem Nickel zu Cyclohexyläthern, während Ziegler²⁾ von Anfang an statt der Phenylreste *p*-Methoxyphenylgruppen einführt. In beiden Fällen wird durch Hydrierung bzw. Substitution eine wesentlich leichtere Spaltbarkeit der Diäther erreicht.

Aus Untersuchungen von J. v. Braun⁴⁾ und anderen Autoren über die Einwirkung des Magnesiums auf Dihalogenparaffine der Butan-, Pentan-,

¹⁾ J. v. Braun u. E. Kamp, B. **70**, 973 [1937]; J. v. Braun u. A. v. Friedrich-Liebenberg, ebenda **70**, 1598 [1937].

²⁾ K. Ziegler u. H. Weber, B. **70**, 1275 [1937]; K. Ziegler, Angew. Chem. **50**, 910 [1937]. ³⁾ B. **42**, 4541 [1909].

⁴⁾ V. Grignard u. G. Vignon, Compt. rend. Acad. Sciences **144**, 1358 [1907]; N. Zelinsky u. J. Gutt, B. **40**, 3049 [1907]; J. v. Braun u. Mitarbb., B. **44**, 1918 [1911]; **45**, 1246 [1912]; G. Grüttner u. Mitarbb., B. **47**, 177 [1914]; **48**, 1476 [1915]; **49**, 2670 [1916]; A. Bygdén, B. **48**, 1238 [1915]; E. V. Zappi, Bull. Soc. chim. France [4] **19**, 250, 291 [1916]; L. Bert, Compt. rend. Acad. Sciences **186**, 587 [1928]; Lespieau, Compt. rend. Acad. Sciences **187**, 605 [1928]; J. Houben u. Mitarbb., B. **36**, 3083 [1903]; **69**, 1766 [1936].