

und Lage abweichen. Dazu wurde das Tetramethylmethan aus Methylmagnesiumchlorid und *tert.* Butylchlorid dargestellt und in derselben Art mit Kathodenstrahlen untersucht. Die dabei gefundenen Extremwerte sind in die  $109^{\circ} 28'$ -Kurve als Pfeile eingetragen und zeigen wieder in befriedigender Weise die Übereinstimmung mit dem tetraedrischen Kohlenstoffmodell, andererseits aber eine ganz bedeutende Verschiedenheit gegenüber den experimentellen Spiropentanwerten, wie man sich an Hand der Abbild. 1 überzeugen kann.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß nach den Elektronenbeugungsversuchen der Kohlenwasserstoff  $C_5H_8$  nach Gustavson und Zelinsky tatsächlich ein Spirankörper ist, bei dem die beiden Ringe aus gleichseitigen, um  $90^{\circ}$  gegeneinander verdrehten Dreiecken bestehen, die eine Spitze gemeinsam haben. Der Abstand der äußeren von dem zentralen C-Atom beträgt  $1.54 \text{ \AA}$ . Die Wasserstoffatome scheinen paarweise an den äußeren C-Atomen mit C—H-Abständen von je  $1.08 \text{ \AA}$ , und mit dem C-Atom im Winkel von  $109^{\circ} 28'$  angeordnet zu sein, so daß die von ihnen und dem C-Atom gebildete Ebene das C-Dreieck in der Winkelhalbierenden senkrecht schneidet. Genauer kann die Lage der H-Atome mit dem hier angewendeten Verfahren nicht festgelegt werden. Dies wird erst möglich sein bei Benutzung des Sektorverfahrens nach P. P. Debye<sup>9)</sup>.

Hrn. Prof. Debye sei für sein liebenswürdiges Interesse an diesen Untersuchungen bestens gedankt.

### 341. Arthur Lüttringhaus und Grete v. Sääf: Umlagerung bei der Zinkstaubdestillation.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem. (Eingegangen am 24. Oktober 1939.)

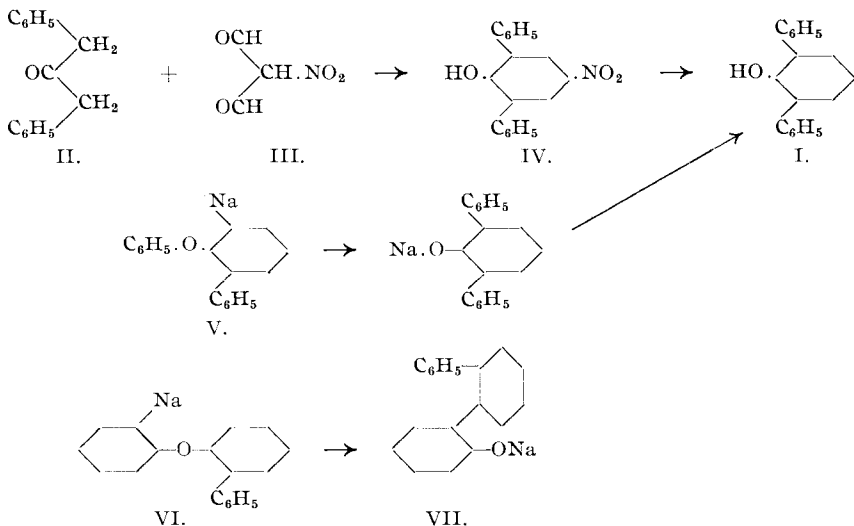
Bei Untersuchungen über die Umsetzung von Phenylnatrium mit aromatischen Äthern<sup>1)</sup> hatten wir u. a. ein Phenol  $C_{18}H_{14}O$  (I) vom Schmp.  $101^{\circ}$  isoliert; es entstand sowohl aus *o*-Phenoxybiphenyl wie auch in geringer Menge aus dem einfachen Diphenyläther. Wir wiesen nach, daß der letztere Weg auch über das *o*-Phenoxybiphenyl verläuft. Für I ergab sich eindeutig die Konstitution als 2,6-Diphenylphenol, denn die gleiche Verbindung entstand, als wir in der durch Kondensation von Dibenzylketon (II) mit der Natriumverbindung des Nitromalonaldehyds (III) nach Hill<sup>2)</sup> leicht zugänglichen 4-Nitro-Verbindung (IV) die Nitrogruppe über Amino- und Diazoverbindung durch Wasserstoff ersetzten. Wie die auf beiden Wegen erhaltenen Phenole waren auch ihre Methyläther nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch.

In der gleichen Arbeit zeigten wir, daß I durch eine intramolekulare Umlagerung aus der Natriumverbindung V des 2-Phenoxy-biphenyls entsteht, ähnlich wie sich das niedere Homologe, 2-Oxy-biphenyl, aus *o*-Natriumdiphenyläther bildet. Nun hatten wir durch Isolierung gewisser Umsetzungsprodukte nachgewiesen, daß beim Natriumaustausch zwischen 2-Phenoxybiphenyl und Phenylnatrium auch die V isomere Natriumverbindung VI entsteht, bei der das *o*-C-Atom des Phenylrestes Ladungsträger des Anions

<sup>9)</sup> Physik. Ztschr. **40**, 66 [1939]; **40**, 404 [1939].

<sup>1)</sup> Ann. (im Druck).

<sup>2)</sup> Amer. chem. Journ. **24**, 5 [1900].



ist. Diese Verbindung hätte bei einer analogen intramolekularen Umlagerung das 2-(2'-Biphenyl)-phenol (VII) liefern müssen. Wir faßten aber nur ein einziges Phenol der geforderten Zusammensetzung  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$ . Bevor für dieses auf dem geschilderten synthetischen Wege die Konstitution I endgültig bewiesen war, hätten wir versucht, zwischen den beiden Möglichkeiten I und VII durch Überführung in den Grundkohlenwasserstoff mittels Zinkstaubdestillation zu entscheiden; dabei sollte I in *m*-Diphenylbenzol (Schmp.  $87^\circ$ ), VII in die *o*-Verbindung (Schmp.  $57^\circ$ ) übergehen. Wir erhielten aber keinen der beiden Kohlenwasserstoffe, sondern neben etwas Ausgangsmaterial und öligem Stoff lediglich eine gut kristallisierende Verbindung vom Schmp.  $207^\circ$  (unkorr.).

Die Destillation wurde in Mikrobombenröhren ausgeführt. Die Substanz, in Portionen von 0.2 g mit einem großen Überschuß Zinkstaub vermischt, befand sich am verschlossenen Ende des Rohres. Daneben schichtete man noch eine 8 cm lange Schicht Zinkstaub. Nach mehrmaligem Evakuieren, Wiederfüllen mit Wasserstoff und Verschließen des Rohres durch ein Bunsenventil wurde langsam vom Ende des Zinkstaubs in Richtung auf die Substanz erhitzt, wobei an der heißesten Stelle am Ende des Zinkstaubs die Temperatur etwas über  $400^\circ$  lag, so daß dort das Zink gerade zu sintern begann. Die aus 8 Versuchen gesammelten Destillate wurden in Äther aufgenommen und nach Zusatz von Petroläther mit Claisenscher Kalilauge gewaschen. Der Rückstand der Neutralschicht schied aus alkoholisch-ätherischer Lösung beim Stehenlassen Krystallblättchen (0.14 g) ab, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig und aus chloroformhaltigem Alkohol den Schmp.  $207^\circ$  zeigten. Aus den Mutterlaugen schied sich außer geringen Mengen der gleichen Substanz nur öliges Material ab.

2.348 mg Sbst.: 8.065 mg  $\text{CO}_2$ , 1.28 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ . Ber. C 93.87, H 6.13. Gef. C 93.68, H 6.10.

Dieses unsere Fragestellung nicht beantwortende Ergebnis hatte uns veranlaßt, die Konstitution von I auf dem bereits geschilderten Wege zu klären. Nach Abschluß dieser Arbeiten haben wir den bei der Zinkstaubdestillation erhaltenen Kohlenwasserstoff näher untersucht. Seine Zusammensetzung entsprach der eines Diphenylbenzols; er hatte gleiches Aussehen, gleiche Löslichkeitseigenschaften und die gleiche prächtig hellblaue Fluores-

senz unter der Analysenquarzlampe (Schott-Filter UG 1 und 2) wie *p*-Diphenylbenzol vom Schmp. 207° (unkorr.) und gab mit diesem keine Schmelzpunktsdepression.

Zur weiteren Identifizierung stellten wir von beiden Präparaten die sehr schwer lösliche *p,p'*-Dinitroverbindung<sup>3)</sup> her. Als günstigste Bedingungen für die Darstellung kleinerer Mengen fanden wir folgende: Der Kohlenwasserstoff (0.12 g) wird mit 1 ccm Eisessig und 1 ccm Salpetersäure (d 1.45) über der Sparflamme eben zum Sieden erhitzt. Nachdem einen Augenblick Lösung erfolgt, beginnt sogleich die Abscheidung von Kristallen; man fügt sofort noch 1 ccm Eisessig zu, filtriert vor völligem Erkalten ab und kristallisiert 2-mal aus Chlorbenzol um. Blaßgelbe Nadeln, die in beiden Fällen bei 273° (unkorr.) schmelzen und, miteinander gemischt, den gleichen Schmelzpunkt behalten.

5.29 mg Sbst.: 0.410 ccm N<sub>2</sub> (21°, 752 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 8.75. Gef. N 8.89.

Kürzlich beschrieb Clar<sup>4)</sup> das elegante Verfahren der „Zinkstaubschmelze“, bei dem die Reduktion in einer Chlorzink-Chlornatriumschmelze bei relativ niederen Temperaturen durchgeführt wird. In der Hoffnung, unter diesen Bedingungen vielleicht den „richtigen“ Grundkohlenwasserstoff, *m*-Diphenylbenzol, zu erhalten, versuchten wir, die Reduktion mit Chlorzink wechselnden, geringen Feuchtigkeitsgehalts bei wechselnden Temperaturen (280—340°) und mit verschiedenen Sorten Zinkstaub durchzuführen, erhielten aber neben geringen Mengen undefinierbaren Harzes fast das gesamte Ausgangsmaterial zurück. Der Grund scheint in der zu geringen Löslichkeit der Verbindung in der Schmelze zu liegen. Trotz Rührens schwimmt das Material auf ihr und sublimiert weg.

Es besteht also kein Zweifel, daß das 2.6-Diphenylphenol bei der Zinkstaubdestillation einer Umlagerung unterliegt und *p*-Terphenyl liefert. Übrigens ist das einzig mögliche Phenol mit zwei *p*-ständigen Phenylgruppen, das 2.5-Diphenylphenol, bekannt; es schmilzt bei 194° und liefert bei der Zinkstaubdestillation in normaler Reaktion ebenfalls *p*-Terphenyl<sup>5)</sup>.

Umlagerungen bei der Zinkstaubdestillation wurden beobachtet an einer Reihe stickstoffhaltiger Verbindungen, bei hydroaromatischen sowie gewissen methoxyhaltigen. Z. B. liefert *o, o'*-Dimethoxybenzoin *p, p'*-Dimethyltolan<sup>6)</sup>; die Methylgruppen wandern also vom Sauerstoff an die *p*-C-Atome, und zwar wurde nachgewiesen<sup>7)</sup>, daß dieser Vorgang die letzte Stufe der Reaktionsfolge darstellt. Bekanntlich können auch Alkylseitenketten ganz abgespalten werden. Daß aber eine so einfache und als durchaus stabil anzusehende Verbindung wie 2.6-Diphenylphenol sich unter den Bedingungen der Zinkstaubdestillation umlagert, erscheint überraschend. Bei Substanzen dieses Bautyps sind also Konstitutionsbeweise auf Grund der Baeyerschen Zinkstaubdestillation mit Vorsicht zu bewerten. Erschwerend kommt noch hinzu, daß selbst geringe Mengen der *p*-Verbindung infolge ihrer Schwerlöslichkeit und Krystallisationsfreudigkeit vor den etwa vorhandenen Isomeren sich leicht „vordrängen“ können. Die Bildung von *p*-Terphenyl bei der Zinkstaubdestillation war bekanntlich die Grundlage zur Konstitutionsaufklärung der Pilzfarbstoffe Polyporsäure, Atromentin und Muscarufin durch F. Kögl und seine Mitarbeiter. Das Ergebnis dieser Arbeiten wird indessen durch unsere Beobachtungen wenig berührt, da die Konstitution dieser Farbstoffe als *p*-Diphenylbenzolderivate z. Tl. auch durch Synthese bewiesen wurde.

<sup>3)</sup> Schmidt u. Schulz, A. **203**, 125 [1880]; France, Heilbron u. Hey, Journ. chem. Soc. London **1938**, 1364.

<sup>4)</sup> B. **72**, 1645 [1939].

<sup>5)</sup> Fichter u. Grether, B. **36**, 1407 [1903].

<sup>6)</sup> Irvine u. Moodie, Journ. chem. Soc. London **91**, 536 [1907].

<sup>7)</sup> A. **445**, 159 [1925]; **447**, 78 [1926]; **479**, 11 [1930].