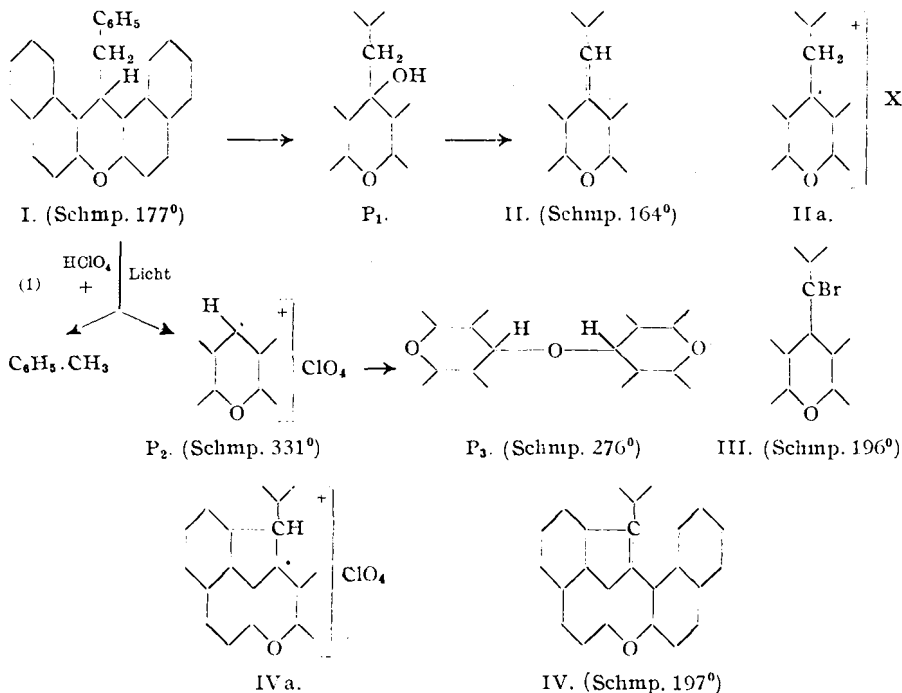


171. Walther Dilthey und Hans Giebert†*):
 Mesobenzylidibenzoxanthan (Dehydrenium, VI. Mittel.**)).

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

(Eingegangen am 10. September 1943.)

Mesobenzylidibenzoxanthan (I) kann leicht bereit werden aus Phenylacetaldehyd und β -Naphthol (1:2)¹⁾. Dieses Xanthan sollte durch Oxydation in das zugehörige Pyranol P₁ bzw. das Äthylen II übergeführt werden, denen das Perchlorat IIa zugehört.



Das Pyran I ließ sich nun überraschend leicht oxydieren. Nicht allein mit allen gebräuchlichen sauren Oxydationsmitteln, sondern sogar schon beim Erhitzen in Eisessig mit Überchlorsäure im Licht, erfolgte Bildung eines recht stabilen hochschmelzenden Perchlorats (Schmp. 331°). Bei der Verseifung ergab dieses Perchlorat eine ebenfalls sehr hoch schmelzende Verbindung (Schmp. 276°), die der Analyse nach mehr Sauerstoff hatte als das Pyran. Da sich aber kein H₂O abspalten ließ, tauchten Zweifel auf, ob das Pyranol vorliege, und es wurde versucht, es auf anderem Wege zu synthetisieren. Hierzu bot sich die Möglichkeit durch Einwirkung von Phenylessigsäurechlorid auf β, β' -Dinaphthyläther. Der Versuch erbrachte aber nicht das Oxydationsprodukt des Pyrans I, sondern das aus dem Pyranol P₁ zu erwartende Äthylen II (Schmp. 163—164°). Das aus diesem Äthylen durch

*) Dr. rer. nat. Hans Giebert, Leutnant in einem Artillerieregiment ist am 27. August 1943 im Osten gefallen.

**) V. Mittel.: B. 75, 675 [1942].

¹⁾ Kondensiert man im Verhältnis 1:1, so entstehen andere Produkte.

Addition erhaltene Perchlorat IIa schmolz bei 228° und war in jeder Hinsicht verschieden — besonders in der Hydrolysenechtheit — von dem bei 331° schmelzenden recht beständigen Perchlorat des Oxydationsproduktes des Pyrans I. Dieses lieferte auch beständige Salze mit Salzsäure und Pikrinsäure, während das Äthylen sich hier versagte.

Die Aufklärung des bei 276° schmelzenden Körpers und seines Perchlorats (Schmp. 331°) ergab sich durch folgende Beobachtung.

Bei der Oxydation des Benzyl dibenzoxanthans (I, Schmp. 177°) war immer eine kleine Menge Dibenzoxanthan (Schmp. 195°) beobachtet worden. Der Benzylrest mußte also abgespalten worden sein. Da das Produkt vom Schmp. 276° bei weiterer Oxydation ebenfalls Dibenzoxanthan ergab, wurde anfangs angenommen, daß die Abspaltung des Benzylrestes im letzten Stadium stattgefunden habe. Dies erwies sich jedoch als irrig, da die Analyse des Perchlorats vom Schmp. 331° einen Chlorwert ergab, der viel zu hoch lag und auf das Perchlorat des Dibenzoxanthanols P_2 stimmte.

Dieses Perchlorat²⁾ sowie das zugehörige Pyranol und das Pyranolanhydrid P_3 sind in der Literatur beschrieben³⁾. Dem Pyranol, das nach Fosse selbst bei 145° schmilzt, kommt die Eigenschaft zu, sehr leicht unter Wasserabgabe in ein bimolekulares Anhydrid P_3 überzugehen, das gegen 250° schmelzen soll. Das Verseifungsprodukt des vorliegenden Perchlorats vom Schmp. 331° schmolz zunächst auch bei etwa 250° und erreichte erst nach Umkrystallisieren aus Xylol den Schmp. 276°. Diesem kommt also die Formel P_3 zu, auf die auch die Analysen bestens stimmen. Durch Kochen mit Alkohol und etwas Säure wird es in das Acetylderivat des Pyranols vom Schmp. 147° gespalten. Mit Acetanhydrid liefert es das Acetylderivat des Pyranols vom Schmp. 197°, für das Fosse den Schmp. 194° angibt (Ber. C 81.2, H 4.7. Gef. C 81.3 H 4.8). Das Benzylxanthan I wird somit durch Säure nach Schema 1 gespalten, aber die Reaktion ist eine Lichtreaktion und braucht Zeit, um quantitativ zu werden. Sie geht mit allen starken Säuren und auch in der Aluminiumchloridschmelze des Xanthans I. Ob dabei entsprechend dem Schema Toluol entsteht, wurde nicht ermittelt. Bei Anwendung von Halogenen (Cl, Br) tritt jedoch ebenfalls die Spaltung auf unter Bildung des Xantheniumhalogenids und des Tränenreizstoffs Benzylhalogenid. Das Vorliegen derartiger Halogenide wird am besten dadurch gekennzeichnet, daß sie beim Kochen mit Alkohol reduziert werden. Diesem Versuch entsprachen unsere Halogenide ebenfalls.

Das Äthylen II (Schmp. 163—164°) nimmt in Äther normalerweise Brom auf unter Bildung eines roten Körpers, der wahrscheinlich ein gebromtes Xantheniumbromid vorstellt, welches in unpolar polarer Bromaddition entstanden ist (wobei es sich auch um ein Perbromid oder saures Bromid handeln kann). Schon beim Umschütteln in Äther entfärbt es sich unter HBr-Entwicklung und geht dabei in das gebromte Äthylen III (Schmp. 195—196°) über. Diesem kann durch Aluminiumchlorid-Schmelze HBr entzogen werden, wobei ein bromfreier bei 196—197° schmelzender Körper entsteht, dem sehr wahrscheinlich die Struktur des Äthylens IV zukommt. Das Äthylen ist noch basisch und liefert Salze der Formel IVa.

Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, insbesondere Hrn. Direktor Dr. G. Kränzlein, danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

²⁾ Gomberg u. Cone, A. **376**, 199 [1910] geben als Schmp. über 260° an.

³⁾ R. Fosse, Bull. Soc. chim. France [3] **27**, 496 [1902]; Ann. Chim. [8] **2**, 233 [1904].

Beschreibung der Versuche.

ms-Benzylidibenzoxanthan (I): 6 g Phenylacetaldehyd, d. s. 12 g einer 50-proz. neutralen Lösung, werden in eine Lösung von 14.4 g β -Naphthol in 50 ccm Eisessig eingetragen. Bei Zimmertemp. wird HCl-Gas eingeleitet. Nach etwa 2 Stdn. ist die Krystallabscheidung beendet. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig zeigt das Produkt den Schmp. 177—178°. Ausb. 9 g. Halochromie in konz. H_2SO_4 zuerst farblos, darauf gelb mit grüner Fluorescenz.

$C_{28}H_{20}O$. Ber. C 90.28, H 5.42. Gef. C 89.98, H 5.69.

54.2 mg Sbst. in 318.0 mg Campher: $\Delta = 22.4^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 372. Gef. Mol.-Gew. 369.

Denselben Stoff erhält man auch aus Phenylacetaldehyd-dimethylacetal, jedoch in geringerer Ausbeute, da auch Kondensationsprodukte im Verhältnis 1:1 daneben entstehen.

Einwirkung von Überchlorsäure auf *ms*-Benzylidibenzoxanthan (I): 5 g Xanthan (I) werden in 300 ccm Eisessig mit 3 g Überchlorsäure (70-proz.) im Licht bei etwa 110° gehalten. Die Lösung ist nach einiger Zeit dunkelrot und zeigt grüne Fluorescenz. Dabei fällt ein Perchlorat aus. Es wird abgetrennt und die Eisessiglösung weiter der Licht- und Wärmeinwirkung ausgesetzt. Auf diese Weise gewinnt man insgesamt 5.3 g Perchlorat, welches nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol den Schmp. 330—331° (Zers.) hat.

$C_{21}H_{13}O_5Cl$. Ber. Cl 9.3. Gef. Cl 9.03.

Zur Gewinnung des Perchlorats ist es nicht nötig, daß man die Komponenten erhitzt. Vier- bis fünftägige Einwirkung von Tageslicht bewirkt in der Kälte dieselbe Umsetzung. Bei Zimmertemp. unter Lichtabschluß findet keine Umsetzung des Xanthans statt.

Das gleiche Perchlorat erhält man bei allen Oxydationsversuchen von II in saurer Lösung mit $HClO_4$. Ebenso bei der $AlCl_3$ -Schmelze von II über das Chlorid.

Hydrolyse des Perchlorats vom Schmp. 330—331° (P_2) Pyranolanhydrid P_3 : 20.0 g des Perchlorats P_2 werden in 100 ccm Pyridin unter gelindem Erwärmen gelöst. Es wird mit Wasser versetzt. Das Hydrolysenprodukt wird isoliert und getrocknet. Rohausb. 16.0 g. Aus Xylol Schmp. 276°. Halochromie gelb mit grüner Fluorescenz.

$C_{42}H_{26}O_8$. Ber. C 87.19, H 4.49. Gef. C 86.96, H 4.58.

Dieses Pyranolanhydrid liefert mit Methyl- oder Äthylalkohol⁴⁾ entweder das bei 146° erweichende, aber erst gegen 250° schmelzende Pyranol oder die Äther (Methyläther: Schmp. 176—177°, Äthyläther: Schmp. 149°). Bei längerem Kochen in Äthanol tritt Reduktion zum Dibenzoxanthan (Schmp. 203—204°) ein. Das Acetylderivat wurde bereits erwähnt. Die Oxydation des Pyranolanhydrids mit PbO_2 in Eisessig ergab Dibenzoxanthon, Schmp. 194° (Mischprobe).

ms-Benzylidendibenzoxanthan (II): A) In eine aus 1 g Mg-Spänen und 5 g Benzylchlorid hergestellte Grignard-Lösung (100 ccm Äther) werden 1.8 g Dibenzoxanthon, in Toluol gelöst, gegeben. Es wird 1 Stde. gekocht, der Äther abdestilliert und noch $\frac{1}{2}$ Stde. im Sieden gehalten. Man zersetzt mit Eis/NH_4Cl , trennt das Wasser ab, trocknet über $CaCl_2$ und reinigt mit

⁴⁾ M. Betti u. C. M. Mundici, C. 1905 I, 447.

Tierkohle. Das Äthylenderivat krystallisiert aus, weitere Anteile gewinnt man durch Einengen der Toluollösung. Ausb. 1.7 g. Das Produkt ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Äther, Chloroform, gut löslich in Alkohol und Eisessig. Schmp. 163—164°.

$C_{28}H_{18}O$. Ber. C 90.78, H 4.90. Gef. C 90.88, H 4.94.

In Äther oder Chloroform wird Bromlösung entfärbt. Eine Eisessiglösung der Substanz gibt mit $HClO_4$ in der Hitze eine rote Färbung, die in der Kälte fast farblos wird. Beim Erwärmen wird die Lösung wieder rot. Ein Perchlorat fällt nicht aus.

B) In einer zweckmäßig zusammengesetzten Apparatur werden 9 g Dinaphthyläther und 9 g Phenylelessigsäurechlorid in 150 ccm Schwefelkohlenstoff zusammengegeben. Dazu werden unter mechanischem Rühren 7 g subl. Ferrichlorid eingetragen. Dann wird 30 Min. gekocht, abfiltriert und mit Äther gewaschen; man erhält 16 g rotes, krystallines Eisenchloriddoppelsalz (IIa). Schmp. 188°. Es gelingt nicht, das Doppelsalz durch Krystallisation aus Eisessig oder Aceton zu reinigen, da es dabei in das zugrunde liegende Äthylenderivat übergeht.

Hydrolyse: 15 g des Eisensalzes werden in 100 ccm Methanol gekocht, es wird heiß filtriert und der Rückstand mit 100 ccm Eisessig nochmals ausgekocht, dann wiederum filtriert. Die Filtrate werden vereinigt und mit Wasser versetzt, nach dem Filtrieren wird der Niederschlag mit Ammoniakwasser gewaschen und getrocknet (7 g). In Benzol mit Tierkohle gereinigt.

Man versetzt mit dem gleichen Volumen Methanol, worauf eine Verbindung krystallisiert, die sich nach nochmaligem Krystallisieren in allen Eigenschaften identisch erweist mit dem Äthylenkörper, der nach der Grignard-Synthese aus Dibenzoxanthon und Benzylmagnesiumchlorid gewonnen wurde. Der Mischschmp. ist 163—164°. Halochromie in konz. H_2SO_4 orangerot mit orangeroter Fluoreszenz.

Perchlorat: Das Benzylidenxanthan II wird in Benzol gelöst und in der Kälte tropfenweise mit 70-proz. Überchlorsäure versetzt. Nach einiger Zeit krystallisiert das Perchlorat in gelbroten Krystallen. Schmp. 228°. Beim Versuch, aus Eisessig oder Aceton zu krystallisieren, tritt Zersetzung unter Bildung von II ein.

$C_{28}H_{16}O_6Cl$. Ber. Cl 7.53. Gef. Cl 6.93.

Oxydation: 1 g Benzylidenxanthan II wird in 50 ccm Eisessig gelöst. Hierzu werden 0.7 g PbO_2 gegeben; dabei wird die Lösung rot. Nach 1-stdg. Erwärmen gießt man in Wasser, kocht mit Dioxan aus, fällt wieder mit Wasser und krystallisiert aus Benzol. Die so erhaltene Substanz erweist sich in allen Eigenschaften identisch mit Dibenzoxanthon. Schmp. 194° (Mischprobe).

Brombenzaldibenzoxanthan (III): 1 g Benzalxanthan (II) werden in 50 ccm trockenem Äther mit einer 50-proz. äther. Bromlösung in geringem Überschuß versetzt. Dabei fällt sofort ein intensiv roter Niederschlag aus, der aber nach einigem Umschütteln verschwindet. Unter HBr -Entwicklung krystallisiert ein weißer Körper aus. Ausb. 1 g. Leicht löslich in Benzol, gut löslich in Eisessig, weniger in Methanol. Schmp. aus Benzol-Methanol 195—196°. In konz. H_2SO_4 zuerst keine Lösung, später rote Halochromie mit intensiv dunkelgrüner Fluoreszenz.

$C_{28}H_{17}OBr$. Ber. C 74.82, H 3.82, Br 17.80. Gef. C 75.02, H 3.95, Br 17.82.

Dehydro-benzaldibenzoxanthan (IV): 30 g einer 50-proz. $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ -Mischung werden in einem Kolben in einem Salzbad, das während der Dauer der folgenden Behandlung eine Temperatur von 230° zeigt, geschmolzen. In die Schmelze werden 4.0 g des Bromierungsproduktes III anteilsweise eingetragen; dabei rührt man die Schmelze mit einem Glasstab um. Innerhalb 8—10 Min. ist die Reaktion zu Ende. Man läßt die tiefrote Schmelze an der Luft etwas erkalten und gießt in zähflüssigem Zustand in Wasser ein. Es wird so lange auf dem Wasserbad belassen, bis die anorganischen Salze in Lösung gegangen sind, und der Stoff in orangeroten Flocken zusammenballt. Nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man 3.3 g. Nun wird mehrmals mit je 100 ccm Eisessig ausgekocht, bis alles gelöst ist. Aus dem Eisessig krystallisieren große orangefelbe Blättchen. Analysenrein erhält man den Körper, wenn man 2-mal in wenig Pyridin löst und in die 8- bis 10-fache Menge Methanol hineinfiltiert. Schmp. $196\text{--}197^\circ$. Halochromie gelb mit grüner Fluoreszenz.

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 91.3, H 4.3. Gef. C 91.32, H 4.55⁵⁾.

Perchlorat: Das Dehydroäthylen IV wird in Eisessig tropfenweise mit 70-proz. HClO_4 versetzt, bis nichts mehr ausfällt. Aus Nitrobenzol dunkelrote, grünlich glänzende Krystalle vom Schmp. 258° (Zers.). Durch Hydrolyse in Pyridin/Wasser wird das Dehydroäthylen zurückgewonnen.

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{Cl}$. Ber. Cl 7.57. Gef. Cl 7.45.

Mit Brom liefert das Dehydroäthylen IV ein rotes Bromid, das noch nicht näher untersucht wurde.

172. Johann Wolfgang Breitenbach und Hedwig Schneider: Über das Molekulargewicht von Polymerisaten.

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

(Eingegangen am 5. August 1943.)

In der kinetischen Behandlung von Makropolymerisationen, d. s. Polymerisationsvorgänge, die zu hochpolymeren Produkten führen, spielt das Molekulargewicht der unter bestimmten Bedingungen gebildeten Hochpolymeren eine ausschlaggebende Rolle. Bei der einfachst möglichen Fassung der kinetischen Ansätze ist nämlich der mittlere Polymerisationsgrad der Polymerisate gleich der mittleren Kettenlänge der ablaufenden Polymerisations-Kettenreaktion¹⁾.

Charakterisiert werden die Polymerisate durch Viscositätsmessungen. Die viscosimetrische Methode ist aber keine absolute, sondern muß durch eine unabhängige thermodynamische Methode geeicht werden. Als solche wird besonders von Staudinger und seinen Schülern die Bestimmung des osmotischen Drucks verwendet²⁾. Osmotische Bestimmungen können aber nicht an den unmittelbar interessierenden Polymerisaten ausgeführt werden, sondern nur an solchen, die etwa durch fraktionierte Fällung stark verein-

⁵⁾ Die Analyse verdanken wir Hrn. Dipl. chem. Peter Vogel.

¹⁾ J. W. Breitenbach, Monatsh. Chem. **71**, 275 [1938].

²⁾ G. V. Schulz, „Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen“ in Röhrs, Staudinger, Vieweg. Fortschritte der Chemie, Physik u. Technik der makromolekularen Stoffe, Bd. 2, J. F. Schumanns Verlag, München-Berlin.