

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

92. Jahrg. Nr. 5

S. XXXVII—XLVI

HANS FINKELSTEIN †

Über ein Derivat des Benzocyclobutens¹⁾

Aus dem Chemischen Institut der ehemaligen deutschen Universität Straßburg

(Vorwort und Biographie von Hans Finkelstein

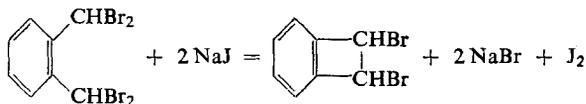
von W. BAKER und J. F. W. MCOMIE, Universität Bristol, England)

(Eingegangen am 22. Dezember 1958)

Der Name Dr. HANS FINKELSTEIN ist im Zusammenhang mit der nach ihm benannten Reaktion gut bekannt. Diese besteht in der Substitution des Halogens in Alkylchloriden oder -bromiden durch Jod beim Erhitzen mit einer Lösung von Natriumjodid in Aceton. Die Reaktion wurde in den *Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft* im Jahre 1910^{2a)} unter dem Titel: „Darstellung organischer Jodide aus den entsprechenden Bromiden und Chloriden“ beschrieben. Dieser und der darauf folgende Artikel^{2b)} „Über *symm.* Dichlor-tetraphenyl-äthan“ bildeten den zweiten und dritten Teil seiner Dissertation, die der Universität Straßburg im Jahre 1909 vorgelegt und 1910 gedruckt wurde. Finkelsteins Doktorarbeit wurde auf Anregung und unter der Leitung von Professor J. THIELE, dem sie gewidmet ist, ausgeführt.

Teil I der Dissertation mit dem Titel: „Über ein Derivat des Benzocyclobutans“ wurde, abgesehen von einer kurzen Erwähnung auf S. 1530 des obenerwähnten Artikels, nie veröffentlicht. Hierin heißt es:

„II. Ringschluß. Dibrom-benzocyclobutan aus Tetrabrom-*o*-xylol:



Bei dieser Reaktion ist ausnahmsweise Alkohol als Lösungsmittel geeigneter. Über das dabei entstehende Cyclobutan-Derivat soll später berichtet werden.“

Diese wichtige Bemerkung wie auch der erste Teil von Finkelsteins Doktorarbeit scheint 47 Jahre lang vollkommen übersehen worden zu sein, bis M. P. CAVA und D. R. NAPIER³⁾ auf deren Bedeutung aufmerksam machten. Diese Autoren wiederholten Finkelsteins Darstellung des Dibrom-benzocyclobutans (jetzt 1,2-Dibrom-benzocyclobuten genannt) und erbrachten weitere Konstitutionsbeweise. Hierdurch

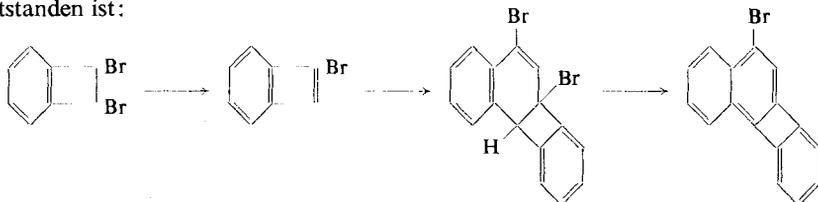
1) Erster Teil der Dissertat., Univ. Straßburg 1909.

2) H. FINKELSTEIN, a) Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 1528 [1910]; b) ebenda S. 1533.

3) J. Amer. chem. Soc. **78**, 500 [1956]; **79**, 1701 [1957].

bestätigten sie, daß Finkelstein als erster eine Verbindung synthetisiert und deren Struktur aufgeklärt hatte, die einen mit dem Benzolkern in Ortho-Stellung verknüpften, carbocyclischen Vierring enthält. Diese Darstellung bedeutete einen wichtigen Fortschritt in unserer Kenntnis der kleinen, spannungsreichen, carbocyclischen Ringe, und Finkelstein kam damit der von W. C. LOTHROP⁴⁾ 32 Jahre später durchgeführten Synthese des Diphenylens zuvor. Irrtümlicherweise galt bisher das Lothrop'sche Präparat als das erste bekannte Derivat des Benzocyclobutens.

Ein anderer bemerkenswerter Befund von M. P. CAVA und J. F. STUCKER⁵⁾ ist die Tatsache, daß Finkelstein auch der erste war, der ein Diphenylenderivat hergestellt hatte, obwohl er die Natur des Produktes nicht erkannte. Finkelstein behandelte 1.2-Dibrom-benzocyclobuten mit methanolischer Kalilauge und gewann eine goldgelbe Substanz, die aus zwei Molekülen der Dibromverbindung unter Abspaltung von drei Molekülen Bromwasserstoff entstanden war. Die amerikanischen Forscher erkannten dieses Produkt als 3-Brom-1.2-benzo-diphenylen, das auf folgende Weise entstanden ist:



Es ist nicht bekannt, warum der erste Teil der Finkelsteinschen Dissertation niemals veröffentlicht wurde. Möglicherweise dachte Finkelstein oder wurde von anderer Seite davon überzeugt, daß trotz seiner einleuchtenden Beweisführung die angenommene Struktur des Dibrom-benzocyclobutens sehr unwahrscheinlich sei. Vielleicht wurde die Veröffentlichung zurückgehalten, um noch weitere Versuche auszuführen, wozu es jedoch nicht mehr kam.

Wir glauben, daß die außergewöhnliche Bedeutung der im ersten Teil der Finkelsteinschen Doktorarbeit beschriebenen Versuche zu ihrer Veröffentlichung berechtigt, denn selbst nach beinahe 50 Jahren sind diese immer noch von aktuellem Interesse und müssen als eine klassische Arbeit der organischen Chemie gewertet werden. Ein weiterer Grund für die Veröffentlichung ist die Absicht, das Andenken des Verfassers zu ehren, der in den wenigen veröffentlichten Arbeiten — Finkelstein verließ die Universität frühzeitig, um eine Industriestellung anzunehmen — hervorragende und grundlegende Beiträge zu unserem Wissen geliefert hat.

In dem der Einleitung folgenden Kapitel der Finkelsteinschen Dissertation wurden unwichtige Einzelheiten ausgelassen. Im übrigen verblieben die Einleitung und der experimentelle Teil, von einigen die Nomenklatur betreffenden Änderungen abgesehen, in der ursprünglichen Fassung der Doktorarbeit.

BIOGRAPHIE

HANS FINKELSTEIN wurde am 17. Mai 1885 in Leipzig als viertes Kind einer liberalen jüdischen Familie geboren. Sein Vater, Dr. BERTHOLD FINKELSTEIN, studierte Chemie

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 63, 1187 [1941].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 79, 1706 [1957].

bei Professor KOLBE in Marburg und von 1868 bis 1871 bei Professor ROSCOE in Manchester, mit dem er bis in dieses Jahrhundert hinein in freundschaftlichem Briefwechsel stand. Berthold Finkelstein gehörte zu den ersten sechs Chemikern der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik und gründete später eine eigene chemische Fabrik.

HANS FINKELSTEIN besuchte das König-Albert-Gymnasium in Leipzig. Er war ein glänzender Schüler und soll einer der letzten gewesen sein, der ohne Vorbereitung eine Rede in fließendem Griechisch halten konnte. Obwohl ihn Geisteswissenschaften und Literatur besonders interessierten, beschloß er, dem Beispiel seines Vaters zu folgen und Chemie zu studieren. Nach seinem Studium in Leipzig und Dresden ging er 1906 nach Straßburg, wo er nach seiner Promotion von 1910 bis 1912 als Assistent von Professor THIELE verblieb. Während und nach dieser Zeit half er seinem Vater, verschiedene Bücher ins Deutsche zu übersetzen; unter diesen befanden sich Werke von RUTHERFORD, CURIE, LE CHATELIER, SABATIER und SVEDBERG. 1912 trat Finkelstein als Leiter der Forschungsabteilung in die Firma „Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer“, Uerdingen, Niederrhein, ein, welche später in der IG Farbenindustrie AG. aufging.

Über seine dortige Tätigkeit heißt es in der Werksgeschichte*):

„Das unter Leitung von Dr. HANS FINKELSTEIN (gest. 1938) stehende wissenschaftliche Laboratorium hat, neben der Bearbeitung betriebsnaher Probleme, auch in beachtlichem Umfang Neuland erschlossen“. Unter den patentierten Erfindungen Finkelsteins werden die Verwendung von Glykolmonoäthyläther als Lösungs- und Weichmachungsmittel für Nitrocellulose**) sowie das katalytische Verfahren zur Gewinnung von Acrylnitril aus Äthylencyanhydrin — für die spätere Erzeugung des Perbunans von großer Bedeutung***) — als besonders wichtig hervorgehoben.

1938 mußte er dann aber der politischen Situation in Deutschland und seiner jüdischen Abstammung wegen — obwohl er im zehnten Lebensjahr Protestant geworden war — zurücktreten und wurde gezwungen seinen Reisepaß abzugeben. Da er keine Zukunft mehr für sich sehen konnte, endete sein Leben unter tragischen Umständen im Dezember 1938.

Im Jahre 1912 heiratete Finkelstein ANNEMARIE BRUNS. Der Ehe entsprangen zwei Söhne und eine Tochter. Wir sind Frau FINKELSTEIN für die Überlassung von biographischem Material und für ihre Erlaubnis, eine Darstellung des Lebens ihres Mannes hier wiederzugeben, sehr verpflichtet. Unser Dank gilt auch der Universität Straßburg, die uns gestattete, den ersten Teil der Finkelsteinschen Doktorarbeit zu veröffentlichen.

Wir möchten an dieser Stelle Herrn Dr. J. WILLEMS von den Farbenfabriken Bayer AG., Krefeld-Uerdingen, unseren verbindlichsten Dank aussprechen für die freundliche Hilfe, die er uns bei unseren Anfragen und bei der Vorbereitung der Biographie von Dr. FINKELSTEIN angedeihen ließ.

W. B., J. F. W. McO.

*) Geschichte des Werkes Uerdingen der Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Uerdingen, 1956.

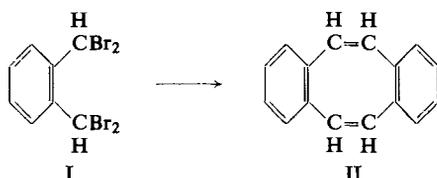
**) Dtsch. Reichs-Pat. 545 172, I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erf. HANS FINKELSTEIN, Uerdingen); C. 1932 I, 2902.

***) Dtsch. Reichs-Pat. 496 372, wie l. c. **); C. 1930 II, 800.

Über ein Derivat des Benzocyclobutens

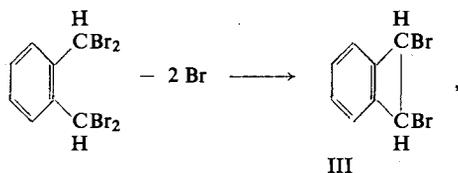
Die konstitutiven Eigentümlichkeiten, die dem Benzol seinen chemischen Charakter verleihen, sind einerseits der sterisch begünstigste sechsgliedrige Ring, andererseits die vollständig in sich geschlossene Kette konjugierter Doppelbindungen. Es wäre von großem Interesse, Verbindungen kennen zu lernen, in denen dieselbe Gruppierung von Doppelbindungen in einem Ringe mit kleinerer oder größerer Gliederzahl vorhanden wäre; daher die wiederholten, bisher sämtlich erfolglosen Bemühungen, die nächsten Analogen des Benzols, das Cyclobutadien und das Cyclo-octatetraen darzustellen⁶⁾.

Auch die vorliegende Arbeit wurde von J. THIELE und O. GÜNTHER⁷⁾ ursprünglich in der Absicht unternommen, zu einem Abkömmling des Cyclo-octatetraens zu gelangen. Sie versuchten, durch Brom-Entziehung vom Tetrabrom-*o*-xylol (I) aus zu dem gewissermaßen dem Anthracen entsprechenden Körper II zu kommen:



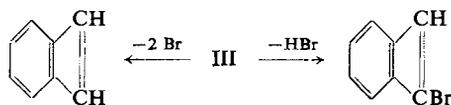
Trotz zahlreicher, mit den verschiedensten Reduktionsmitteln ausgeführter Versuche vermochten sie nie das Auftreten eines solchen Achtringes zu beobachten.

Dagegen entstand bei einigen Reaktionen, so bei der trockenen Destillation des Tetrabromxylols mit Silber und vor allem beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Kaliumjodid, ein Körper von der Zusammensetzung $C_8H_6Br_2$, der demnach durch Entziehung zweier Atome Brom aus einem Molekül des Ausgangsmaterials hervorgegangen war. Der Vorgang läßt sich nicht gut anders formulieren als in folgender Weise:



indem man also einen Ringschluß in 1,4-Stellung annimmt.

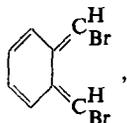
Es lag somit der erste Vertreter einer neuen Körperklasse vor, der einen Weg zu eröffnen schien, durch weitere Entziehung von Brom oder Bromwasserstoff einen Abkömmling des gesuchten Cyclobutadiens zu erhalten:



⁶⁾ Vgl. R. WILLSTÄTTER und W. v. SCHMAEDEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1992 [1905]; R. WILLSTÄTTER und H. VERAGUTH, ebenda **38**, 1975 [1905]; ebenda **40**, 957 [1907].

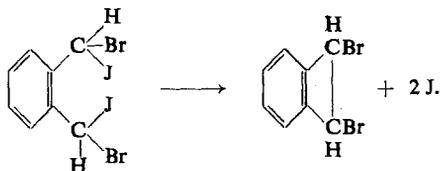
⁷⁾ Privatmitteilung.

Daß dem Dibromid tatsächlich die Konstitution III zukommt, ist schon nach Bildungsweise, Analyse und Molekulargewichtsbestimmung so gut wie sicher. Es wurde endgültig bewiesen durch Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure, die glatt und mit quantitativer Ausbeute zur Phthalsäure führt, und durch die Regenerierung des Tetrabrom-*o*-xylols mittels Broms bei höherer Temperatur. Die einzige Formel, die mit den genannten Reaktionen ebensogut in Einklang stehen würde, nämlich die eines chinoiden Dibrom-*o*-xylylens,



ist nach dem ganzen Verhalten des Körpers ausgeschlossen. Er ist farblos, außerordentlich beständig und zeigt keine einzige der für chinoiden Verbindungen charakteristischen Additionsreaktionen.

Als beste Methode für seine Darstellung erwies sich längeres Kochen einer absolut-alkoholischen Lösung von Tetrabromxylole mit einem Alkalijodid. Dabei wurde gefunden, daß das Kaliumjodid mit Vorteil durch Natriumjodid zu ersetzen ist. Die erste Stufe der Reaktion ist höchst wahrscheinlich, daß je ein Bromatom der beiden CHBr_2 -Gruppen gegen Jod ausgetauscht wird; das entstehende Dibromdijodxylole ist jedoch unter den Versuchsbedingungen nicht existenzfähig und spaltet sofort Jod ab:



Die Jodabspaltung wird durch überschüssiges Natriumjodid und durch Licht begünstigt.

Der Einfluß des Lichtes wird durch folgende Tabelle illustriert:

Zeit in Tagen		2	2 ¹ / ₂	2 ³ / ₄	3	4	5	6	16
Abgespaltenes Jod in % der theoret. möglichen Menge	dunkel	64	68	70	72	76	77	79	81
	im Licht	—	—	82	82	82	82	82	82

Die Reaktion des Tetrabromxylyls mit Natriumjodid verläuft nicht ausschließlich in der oben beschriebenen Weise. Das auf diesem Wege gewonnene Dibromid ist stets mit jodhaltigen Beimengungen verunreinigt, die zum Teil beim Umkristallisieren in den Mutterlaugen zurückbleiben, zum Teil aber auch mit dem Dibromid zusammen kristallisieren und in keiner Weise davon zu trennen sind. Zur Analyse ausreichende Mengen konnten nicht isoliert werden.

Will man das Dibromid ganz jodfrei erhalten, so muß man es durch Destillation des Tetrabromxylyls mit molekularem Silber darstellen, am besten im Gemenge mit

trockenem Sand. Das so erhaltene Produkt ist identisch mit dem mittels Natriumjodids bereiteten, doch ist die Ausbeute sehr schlecht.

Das Dibrom-benzocyclobuten ist ein farbloser Körper von ausgezeichnetem Kristallisationsvermögen. Es besitzt einen eigentümlichen Geruch; mit Wasserdämpfen und im Vakuum ist es unzersetzt flüchtig.

Chemisch ist es in erster Linie durch große Reaktionsträgheit der Bromatome charakterisiert. Zu doppelten Umsetzungen waren diese überhaupt nicht zu bewegen, obwohl die Zahl der darauf hinielenden Versuche sehr groß war. Beispielsweise mag erwähnt werden, daß Kaliumcyanid, Silbercyanid, Silberacetat, Natrium-malonester unter verschiedenen Bedingungen ohne Einwirkung sind; ebensowenig tritt bei weiterer Behandlung mit Natriumjodid Austausch des Broms gegen Jod ein; Magnesium läßt eine absolut-ätherische Lösung sowie eine Xylollösung in Gegenwart eines tertiären Amins unverändert.

Das Dibromid zeigt in dieser Hinsicht vollkommene Analogie mit den Verbindungen, die Halogen an doppelt gebundenem Kohlenstoff besitzen; auch in diesen ist ja bekanntlich das Halogen nicht zu Austauschreaktionen befähigt. Es ist interessant, daß das von R. WILLSTÄTTER und W. v. SCHMAEDEL⁸⁾ dargestellte 1.2-Dibromcyclobutan sich ganz ebenso verhält.

Die einzigen Reaktionen, zu denen das Brom in gebromten Äthylenen und im Dibrom-cyclobutan fähig ist, sind der Austritt mit einem benachbarten Bromatom unter dem Einfluß von Reduktionsmitteln oder mit benachbartem Wasserstoff bei der Einwirkung von Alkalien. Beide Reaktionen finden sich beim Dibrom-benzocyclobuten wieder; allerdings verlaufen sie sofort in komplizierter Weise weiter.

Die Brom-Abspaltung tritt mit großer Leichtigkeit und unter Wärmeentwicklung ein, wenn man eine Lösung des Dibromids in Aceton oder Eisessig mit Zinkstaub behandelt. Leider ist es bis jetzt nicht gelungen, das offenbar zunächst entstehende Benzocyclobutadien zu fassen.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff erfolgt beim Kochen des Dibromids mit alkoholischem Kali. Auch diese Reaktion bleibt nicht beim Monobrom-benzocyclobutadien stehen, sondern führt weiter zu einem Körper von doppelter Kohlenstoffzahl. Der Vorgang verläuft nach der Gleichung:



Die Verbindung $C_{16}H_9Br$ kristallisiert in schönen, goldgelben Nadeln. Ihre Konstitution ist noch nicht aufgeklärt; selbst die empirische Zusammensetzung ist noch nicht mit aller Schärfe festgestellt, da der Körper, von der Verunreinigung des Ausgangsmaterials her, stets Jod enthält. Doch ist eine andere Formulierung als $C_{16}H_9Br$ (allenfalls auch $C_{16}H_{11}Br$) mit den Analysenzahlen nicht vereinbar.

Die Substanz zeigt schwach, aber deutlich ungesättigte Eigenschaften. Auf ungesättigten Charakter läßt schon die Farbe schließen. Sodaalkalisches Permanganat wird langsam entfärbt. Im allgemeinen ist der Körper gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich. Das Endprodukt der Oxydation ist Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2')

⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 1992 [1905]; R. WILLSTÄTTER und J. BRUCE, ebenda 40, 3979 [1907].

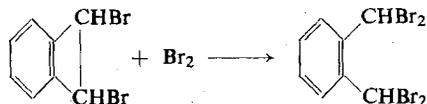
bzw. ihr Lacton, das mit dem von C. GRAEBE und P. JUILLARD⁹⁾ aus Benzildicarbon-säure erhaltenen Produkt identisch befunden wurde. Ein Zwischenprodukt der Oxydation wurde isoliert, dem wahrscheinlich die Formel $C_{15}H_9O_2Br$ zukommt, das aber noch nicht eingehend untersucht ist. Es ist ziemlich unbeständig.

Gegen Reduktionsmittel ist der gelbe Körper $C_{16}H_9Br$ viel beständiger. Natrium-amalgam, Aluminiumamalgam, Natrium mit Alkohol, Zinkstaub in Aceton oder Eisessig verändern ihn nicht. Dagegen wird er durch Natrium und Amylalkohol zu einem farblosen Öl reduziert.

Chlor und Brom addiert er nicht.

Am Licht verändert er sich ziemlich schnell, indem er in eine farblose, schwer lösliche, offenbar hochmolekulare Substanz übergeht. Die Anwesenheit von Sauerstoff scheint dabei notwendig zu sein.

Die Analogie des Dibrom-benzocyclobutens mit dem aliphatischen Dibrom-cyclobutan zeigt sich noch in einem weiteren Punkte, nämlich in der leichten Aufspaltbarkeit des Vierkohlenstoffringes. Erhitzt man das Dibromid mit Brom in Chloroform-lösung auf höhere Temperatur (160°), so wird Tetrabrom-*o*-xylol zurückgebildet:



Also erweist sich der Vierring auch hier als ein ungesättigtes System, in Übereinstimmung mit den Forderungen der Spannungstheorie. Wie sich leicht zeigen läßt, muß die Spannung im Cyclobuten, von dem man das Benzocyclobuten ja als Derivat ansehen kann, größer sein als im Cyclobutan, noch größer im Cyclobutadien. Darin mag der Grund liegen, warum es bisher nicht gelungen ist, dieses letztere oder Abkömmlinge von ihm darzustellen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

ω,ω'-Tetrabrom-*o*-xylol wurde nach dem bewährten Verfahren durch Bromieren von *o*-Xylol in der Hitze und in intensivem Licht dargestellt¹⁰⁾. Es wurde stets mit künstlicher Beleuchtung (Bogenlampe) gearbeitet; Ausb. 270–300 g aus 100 g Xylol.

Dibrom-benzocyclobuten

A. *Darstellung mit Natriumjodid*: 100 g Tetrabromxylol werden in 500 ccm absol. Alkohol gelöst, mit 110 g (3 Mol.) wasserfreiem Natriumjodid versetzt und gekocht. Nach wenigen Augenblicken färbt sich die Lösung braun, später schwarz; nach 48 Stdn. ist die berechnete Menge Jod in Freiheit gesetzt. Nun destilliert man ungefähr die Hälfte des Alkohols ab, gießt den Rest in 1 l Wasser und gibt schweflige Säure bis zur Entfärbung zu. Das Reaktionsprodukt setzt sich als schweres, braunes Öl am Boden des Gefäßes ab. Es wird in Äther aufgenommen, die Lösung nacheinander mit schwefliger Säure, verd. Natronlauge, verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Öl wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat erstarrt zu Kristallen.

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. **242**, 214 [1887].

¹⁰⁾ J. THIELE und O. GÜNTHER, Liebigs Ann. Chem. **347**, 107 [1906].

Die Ausbeute beträgt 40 g (62 % d. Th.). Eine bessere Ausbeute konnte trotz mannigfacher Versuche nicht erreicht werden. Ein Teil des Tetrabromxylois wird in *o*-Phthalaldehyd übergeführt; ferner entstehen immer teerige Nebenprodukte, die bei der Wasserdampfdestillation zurückbleiben. Die Verwendung von Alkohol, der durch Destillation über Calcium vollständig entwässert war, erwies sich als unzweckmäßig; es entstanden mehr Schmier als bei den Versuchen mit gewöhnlichem absol. Alkohol, und die Ausbeute erreichte kaum die Hälfte der oben angegebenen.

Zur weiteren Reinigung wird das Produkt aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert, aus dem es in derben, farblosen, bisweilen außergewöhnlich großen und scharfkantigen Kristallen herauskommt. Von Spuren einer jodhaltigen Verunreinigung ist das auf diesem Wege erhaltene Präparat jedoch auch durch oft wiederholtes Umkristallisieren nicht zu befreien. Schmp. 52.5°; Sdp.₂₁ 140°.

Der Körper ist in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

$C_8H_6Br_2$ (262) Ber. C 36.64 H 2.29 Br 61.07

Gef. C 36.30 H 2.14 Br 61.17 Mol.-Gew. 242, 247*, 270, 276**)

*) ebullioskop. in Aceton

**) kryoskop. in Benzol

B. Darstellung durch Destillation mit Silber: 90 g *Tetrabromxylois* wurden mit 160 g Silber und 300 g trockenem Sand in einem Fraktionierkolben gemengt und unter vermindertem Druck im Luftbad schnell erhitzt. Es entwich viel Bromwasserstoff; bei 260° im Sand und 137° im Dampf destillierte ein gelbes Öl über; Roh-Ausb. 10 g. Es wurde in Äther aufgenommen und, wie oben angegeben, gewaschen, mit Wasserdampf destilliert und umkristallisiert.

Gef. C 36.61 H 2.24

Oxydation zu Phthalsäure: 1.0 g *Dibromid* wird mit 20 ccm Salpetersäure (*d* 1.4) auf dem Wasserbad erwärmt. Die Substanz schmilzt, Jod wird frei, später entweichen reichlich Stickoxyd und Brom. Das Erwärmen wird solange fortgesetzt, bis alles in Lösung gegangen ist; dann wird mit Wasser verdünnt und in einer offenen Schale zur Trockne gedampft. Der feste Rückstand, 0.6 g, schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 203–205°. Identifiziert durch Überführung in Phthalsäure-anhydrid, Schmp. 128°, Fluoresceinreaktion.

Die Oxydation gelingt auch durch Erhitzen mit 20-proz. Salpetersäure auf 140° im Einschlußrohr.

*Bromierung zu Tetrabrom-*o*-xylois:* 1.0 g *Dibromid* wird mit 2 ccm *Brom* in 10 ccm Chloroform im Einschlußrohr 12 Stdn. auf 130–165° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entweicht viel Bromwasserstoff. Die noch stark bromhaltige Lösung wird auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand, 1.2 g, erstarrt beim Erkalten und zeigt nach successivem Umkristallisieren aus Eisessig, Ligroin und Essigester den Schmp. 114–115°. Durch Schmp.-Mischprobe als *Tetrabrom-*o*-xylois* erkannt. Die Analyse ergab etwas zu hohen Bromgehalt; wahrscheinlich tritt in geringem Maße Bromierung im Kern ein. Durch Oxydation mit HNO_3 (*d* 1.4) auf dem Wasserbad wurde schwach bromhaltige Phthalsäure erhalten.

$C_8H_6Br_4$ (422) Ber. Br 75.83 Gef. Br 76.56, 76.44

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibrom-benzocyclobuten, Darstellung des gelben Körpers, Schmp. 121°: 5 g *Dibromid* werden mit 50 ccm methylalkohol. Kalilauge (30-proz.) auf dem Wasserbad gekocht. Es geht allmählich in Lösung; die Lösung färbt sich gelb, und Kaliumbromid scheidet sich aus. Man kocht $\frac{1}{2}$ Stde. unter häufigem, lebhaftem Umschütteln. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem gelben Kristallbrei. Man saugt ab und wäscht den Filtrückstand mit Wasser bis zum Verschwinden der Bromreaktion. Der Rückstand wiegt trocken 2.4 g. Durch Umkristallisieren aus Aceton erhält man 1–1.2 g schöne gold-

gelbe Kristalle vom Schmp. ca. 116°. Beim Eindunsten der Mutterlauge bleiben nur Schmierer zurück, die sich nicht verarbeiten lassen. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Aceton kann man den Körper weiter reinigen; der Schmp. steigt dabei auf 121°. Auch aus Petroläther oder Eisessig erhält man gute Kristalle, doch ist die Ausb. weniger gut. Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich, fast unlöslich in Methylalkohol. Er muß in einem dunklen Exsikkator aufbewahrt werden.

$C_{16}H_9Br$ (281)	Ber. C 68.33	H 3.20	Br 28.47
$C_{16}H_{11}Br$ (283)	Ber. C 67.84	H 3.88	Br 28.27
	Gef. C 67.17, 66.96, 66.71	H 2.53, 3.02, 3.05	Br 27.98, 28.31
	Mol.-Gew. 276 ^{*)} , 288 ^{*)}		

^{*)} kryoskop. in Benzol

Das alkoholisch-alkalische Filtrat von der Darstellung des gelben Körpers läßt beim Verdünnen mit Wasser ein gelbes Öl fallen, das in Äther aufgenommen wurde. Der ölige Rückstand der gewaschenen und getrockneten Ätherlösung wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat bestand aus unverändertem Dibrom-benzocyclobuten; aus dem Dampfkolbenrückstand konnte nichts Kristallisierendes gewonnen werden.

Lacton der Benzophenondicarbonsäure: Eine siedende Lösung von 1 g des gelben Körpers, Schmp. 121° in 35 ccm reinstem Eisessig wird zu einer siedenden Lösung von 3 g CrO_3 in 35 ccm Eisessig gegossen und 1 Stde. gekocht. Dann gießt man das Reaktionsgemisch in ca. $\frac{1}{2}$ l kaltes Wasser. Es entsteht eine Fällung, die sich nach einigem Stehenlassen klar absetzt; sie wird abfiltriert und getrocknet. 0.5 g, Schmp. 185–202°. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 208–209° (Lit.⁹⁾: 212°).

$C_{15}H_8O_4$ (252)	Ber. C 71.43	H 3.17	Gef. C 71.25	H 3.10
----------------------	--------------	--------	--------------	--------

Silbersalz der Benzophenondicarbonsäure: 0.25 g des Lactons werden mit einer Lösung von 0.4 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ in 20 ccm Wasser bis zur klaren Lösung gekocht. Die schwach gelbliche Lösung wird auf 50 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und Kohlensäure eingeleitet, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Das Filtrat vom Bariumcarbonat wird mit Silbernitratlösung versetzt. Jeder Tropfen erzeugt einen Niederschlag, der sofort wieder verschwindet; erst auf Zusatz eines Überschusses von Silbernitrat entsteht eine bleibende Fällung, die sich zuerst anscheinend amorph an die Gefäßwände ansetzt, nach mehrstündigem Stehenlassen aber kristallin wird. Sie wird abfiltriert, mit viel Wasser und zuletzt mit Alkohol gewaschen und im Dunkel-Exsikkator getrocknet. Ausb. 0.25 g.

$Ag_2C_{15}H_8O_5$ (484)	Ber. C 37.20	H 1.65	Ag 44.64	Gef. C 36.37	H 1.61	Ag 44.61
--------------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

Benzophenondicarbonsäure: 0.05 g Lacton werden in 6 ccm 0.1 n NaOH kochend gelöst, die erkaltete Lösung mit Salzsäure im Überschuß versetzt. Allmählich kristallisieren 0.05 g einer Substanz aus, die nach dem Trocknen auf Ton bei 185–200° unter Wasserabgabe schmilzt (Lit.⁹⁾: 155–200°). Ein Vergleichspräparat⁹⁾ begann auch erst oberhalb von 180° zu schmelzen, was daher kommen mag, daß die Substanz in dem von mir verwendeten Thieleschen Schmp.-Apparat schneller erhitzt wird als in Apparaten älterer Konstruktion.

*Imid (Lactam) der Benzophenondicarbonsäure*⁹⁾: 0.2 g des Lactons werden in Alkohol gelöst und die heiße Lösung mit einem Überschuß von konz. wäßrigem Ammoniak versetzt. Die Lösung wird zur Trockne gedampft, der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. 0.15 g, Schmp. 248°, unkor. (Lit.⁹⁾: 252°, kor.).

Benzophenondicarbonsäure wurde nach GRAEBE und JUILLARD⁹⁾ aus Benzildicarbonsäure dargestellt und das Lacton aus der alkoholischen Lösung der freien Säure mit konz. Salzsäure gewonnen. Schmp. 206–208°. Durch Mischprobe wurde die Identität mit dem aus dem gelben Körper erhaltenen Produkt erwiesen.

Zwischenprodukt der Oxydation des gelben Körpers: 1.0 g des gelben Körpers wird in 30 ccm Eisessig siedend gelöst und zu einer siedenden Lösung von 3.0 g Natriumdichromat in 40 ccm Eisessig gegeben. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen wird heiß mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Beim Erkalten kristallisieren 0.65 g der neuen Verbindung in langen Nadeln aus. Sie ist durch Umkristallisieren aus Alkohol oder besser aus Aceton zu reinigen. Schmp. je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 116 und 125° unter momentaner Zersetzung; dabei werden Joddämpfe abgegeben.

$C_{15}H_9BrO_2$ (301) Ber. C 59.80 H 2.99 Br 26.58

Gef. C 59.01 H 2.70 Br 26.63 Mol.-Gew. 362*)

*) ebullioskop. in Aceton

Derselbe Körper wird erhalten, wenn man 0.2 g des gelben Körpers und 0.4 g Chromsäure, in je 100 ccm Eisessig gelöst, zusammen gießt und sofort mit viel Wasser verdünnt. Damit ist nachgewiesen, daß er tatsächlich ein Zwischenprodukt auf dem Wege zur Benzophenondicarbonsäure darstellt.