

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität
Erlangen

Über Kohlenstoffverkettungen bei der katalytischen Hydrierung von Alkylhalogeniden

Von **M. Busch** und **Wilh. Weber**

(Eingegangen am 4. Juli 1936)

Bei der katalytischen Hydrierung von Alkylhalogeniden mit Palladium kann das Halogen quantitativ als Halogenwasserstoff abgelöst werden¹⁾ (Quantitative Halogenbestimmung). Busch und W. Schmidt²⁾ haben dann gefunden, daß bei Halogenbenzolen das Halogen nur zum Teil durch Wasserstoff ersetzt wird, vielmehr 2 Aryle miteinander verknüpft werden; so entsteht aus Brombenzol unter bestimmten Bedingungen als Hauptprodukt Diphenyl (bis zu 75⁰/₀), der Rest fällt als Benzol an. In keinem Falle wurde Kernhydrierung beobachtet.

Inzwischen ist nun der Hydrierungsvorgang näher verfolgt worden, um offen gebliebene Fragen zu klären und weiterhin die synthetische Bedeutung der Methode nach mannigfacher Richtung hin zu prüfen.

Die zunächst erwogene Möglichkeit, daß die Diarylbildung auf der Vereinigung intermediär entstandener Radikale beruht, hätte zur Voraussetzung, daß bei jeder durch katalytische Hydrierung eingeleiteten Eliminierung von Halogen primär Aryl-Radikale entstehen und diese sich darauf zu Diarylen vereinigen.

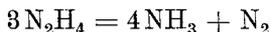
Wie schon Busch und Staritz¹⁾ festgestellt haben, zeigt Platin hinsichtlich der Eliminierung von Halogen eine auf-

¹⁾ Vgl. M. Busch, *Angew. Chem.* **38**, 518 (1925); ebenda **47**, 536 (1934).

²⁾ *Ber.* **62**, 2612 (1929).

³⁾ *Angew. Chem.* **31**, 232 (1918).

fallende Trägheit. Als wir die Versuche mit Brombenzol unter den Bedingungen wiederholten, die sich beim Palladium als günstig erwiesen, d. h. in 5%igem alkoholischem Kali mit Hydrazin und Platin auf Calciumcarbonat oder Asbest, waren nur 1—2% der geforderten Menge als Alkalibromid in der Lösung vorhanden; damit schied Platin als für unsere Zwecke ungeeignet aus. Ebenso unbrauchbar erwies sich Osmium, zumal hier Hydrazin als Wasserstoffquelle nicht in Betracht kommt, da die durch Osmium eingeleitete Katalyse vorwiegend zu Ammoniak führt, der Zerfall demgemäß im wesentlichen nach der Gleichung



erfolgt. Ruthenium und Rhodium verhalten sich ähnlich. Günstiger schienen die Verhältnisse bei Nickel gelagert. Der von C. Kelber¹⁾ angegebene Nickelkatalysator soll sich bei der Eliminierung von organisch gebundenem Halogen ausgezeichnet bewähren. Als wir jedoch die Versuche nach Kelbers Vorschrift wiederholten, d. h. die Lösung von Brombenzol in alkoholischem Kali in Gegenwart von Nickel mit Wasserstoff behandelten, gewahrten wir zu unserem Erstaunen, daß auch nicht die Spur Wasserstoff aufgenommen wurde; der aus reinstem basischen Nickelcarbonat nach Kelber bereitete Katalysator war also vollkommen inaktiv. Möglicherweise enthielt das von Kelber benutzte Nickelpräparat eine Beimengung²⁾ und wirkte deshalb als Mischkatalysator. Mit Hydrazin als Wasserstoffquelle trat jedoch der vorher inaktive Katalysator sofort in Tätigkeit, und das Halogen wurde schon bei Zimmertemperatur quantitativ herausgenommen. Bei Siedetemperatur war die Reaktionsgeschwindigkeit so gesteigert, daß innerhalb einer halben Stunde das Halogen eliminiert war. Nur bei Chlorbenzol zeigte sich Palladium dem Nickel in seiner katalytischen Wirkung überlegen, denn hier vermochte Nickel das Halogen nicht restlos durch Wasserstoff zu ersetzen. Wenn die Reaktion unter intermediärer Bildung von Aryl erfolgte,

¹⁾ Ber. **50**, 305 (1917).

²⁾ Nach O. Schmidt [Ztschr. f. Elektroch. **36**, 491 (1930)] ist reines Nickel unwirksam.

wobei auch die Konzentration der Lösung an Radikal eine Rolle spielen müßte, so sollten die Bedingungen zur Vereinigung der Radikale bei Ni ähnlich günstig liegen wie beim Palladium. In keinem Falle konnte aber Diphenyl aus dem Hydrierungsprodukt von Halogenbenzolen in wägbarer Menge isoliert werden. Die Diarylbildung verläuft also nicht über die Radikale als Zwischenstufe, sondern es handelt sich um eine spezifische Wirkung des Katalysators Palladium.

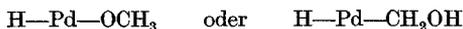
Nun haben Rosenmund und Zetsche¹⁾ aus Brombenzol in kalter, verdünnter wäßriger Lauge mit kolloidem Palladium durch Einleiten von Wasserstoff als Reaktionsprodukt nur Benzol gefunden. Wir haben die Versuche sowohl durch Einleiten von Wasserstoff wie auch mit Hydrazin in Gegenwart von palladiertem CaCO_3 wiederholt (1)²⁾ und konnten außer Benzol nur minimale Mengen von Diphenyl (0,1% der möglichen Menge) aus der Reaktionsflüssigkeit isolieren. Dieser Befund legte die Vermutung nahe, daß die Diarylbildung an die Gegenwart von Alkohol gebunden sei; dem widersprach aber zunächst die Feststellung, daß auch bei der Hydrierung in Dioxan (3) nicht unerhebliche Mengen von Diphenyl anfallen. Trotzdem ist der Alkohol bei dem fraglichen Prozeß von Bedeutung. Erhitzt man nämlich Brombenzol in methylalkoholischem Kali bei Gegenwart von palladiertem Calciumcarbonat zum Sieden ohne Einleiten von Wasserstoff oder Zugabe von Hydrazinhydrat (6), so entsteht außer Benzol Diphenyl zu 15—20% der theoretisch möglichen Menge; dieses Resultat ändert sich auch nicht, wenn gleichzeitig Wasserstoff in die Reaktionsflüssigkeit eingeleitet wird³⁾, abgesehen davon, daß bei dem Dampfdruck des siedenden Alkohols die Konzentration des Wasserstoffs in der Flüssigkeit nur eine geringe

¹⁾ Ber. 51, 578 (1918).

²⁾ Die eingeklammerten Zahlen weisen auf die Versuchsreihe im experimentellen Teil hin.

³⁾ Der abweichende frühere Befund [Ber. 62, 2616 (1929)] hat sich dahin aufklären lassen, daß zur Einleitung des Hydrierungsprozesses das bei der Bereitung des Palladiumkatalysators auf dem Katalysator niedergeschlagene Oxyd mit wenig Hydrazin reduziert und der — wenn auch geringe — Überschuß nicht entfernt wurde. Der Einfluß selbst geringer Mengen Hydrazin auf die Diphenylbildung wurde erst später erkannt. B.

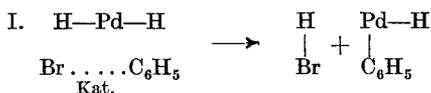
sein kann (8). Der bei dem Prozeß verbrauchte Wasserstoff entstammt dem Methylalkohol, der durch Palladium dehydriert wird, wobei nach Wieland¹⁾ das Metall zunächst den Alkohol aufnimmt:



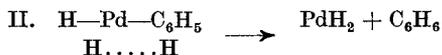
und diese Additionsverbindung dann Palladiumwasserstoff und Aldehyd liefert:



Tatsächlich ist Formaldehyd in der Lösung nachzuweisen. Äthylalkohol verhält sich in unserm Falle insofern anders, als der bei der Dehydrierung dieses Alkohols entstehende Acetaldehyd in Gegenwart der Ätzlauge verharzt; der Katalysator wird dadurch verschmiert und die Reaktion kommt frühzeitig zum Stillstand (7). Über den Verlauf des Hydrierungsprozesses bei der Eliminierung des Halogens sowohl hinsichtlich der Bildung des entsprechenden Kohlenwasserstoffs als auch der Vereinigung von 2 Alkylen scheint folgende Auffassung unsern experimentellen Ergebnissen am besten zu entsprechen. Im Einklang mit der heutigen Anschauung über die Vorgänge an der Oberfläche des Katalysators bei der heterogenen Katalyse nehmen wir an, daß das vom Palladium adsorbierte und aktivierte Halogenid mit Palladiumwasserstoff folgendermaßen in Reaktion tritt, z. B.:



Benzol wird entstehen, wenn das hypothetische Zwischenprodukt Phenyl-Pd-H- mit aktiviertem Wasserstoff zusammenkommt und damit Gelegenheit zur Bildung des beständigeren Palladiumwasserstoffs gegeben wird.



Naturgemäß wird dieser Vorgang begünstigt werden, wenn die Konzentration des molekularen, aktivierten Wasserstoffs sehr erhöht wird. Daß unter solchen Umständen die Bildung von Benzol gegenüber der von Diphenyl stark überwiegt, geht aus

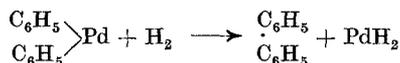
¹⁾ Ber. 45, 488 (1912).

unseren Versuchen unverkennbar hervor. Wird z. B. beim Arbeiten im Autoklaven zu schnell angeheizt, wodurch zunächst eine stürmische Wasserstoffentwicklung einsetzt, so sinkt die Ausbeute an Diphenyl auf etwa $\frac{1}{5}$ der sonst anfallenden. Dieser anormale Verlauf des Prozesses ist schon daran zu erkennen, daß der Autoklav nach dem Erkalten noch einen gewissen Überdruck (1—3 atü) zeigt, verursacht durch unverbrauchten Wasserstoff. Andererseits lieferte ein Versuch mit Brombenzol, bei dem Wasserstoff bis zu 5 atü eingepreßt wurde, nur Spuren Diphenyl, die Eliminierung des Halogens war jedoch restlos erfolgt (10).

Ist dagegen der zur Zerlegung des $\text{H-Pd-C}_6\text{H}_5$ erforderliche Wasserstoff nach II nicht in entsprechender Konzentration vorhanden oder wird diese Reaktion durch besondere Umstände hintangehalten, so wird eine weitere aktivierte Molekel Halogenid in folgendem Sinne zur Bildung von Diphenyl führen:



Das labile Palladiumdiphenyl wird nunmehr mit aktiviertem Wasserstoff Palladiumwasserstoff und Diphenyl liefern:



Auf die Existenz der angenommenen Pd-Aryle deutet übrigens die Beobachtung hin, daß bei gewissen Halogenderivaten der Katalysator zu Beginn des Hydrierungsprozesses sich mit einer unlöslichen Schicht von organischem Material bedeckt, oder daß ein Palladiumkomplex kolloid in Lösung ging¹⁾.

Auch in dem verschiedenen Verhalten von Methyl- und Äthylalkohol ist zu erkennen, daß Bremsung der Wasserstoffzufuhr die Diphenylbildung begünstigt. Nach Wieland²⁾ verläuft die Dehydrierung des Äthylalkohols durch Palladium energischer als die des Methylalkohols; diese Tatsache kommt hier dadurch zum Ausdruck, daß die Eliminierung fester gebundenen Halogens in Äthylalkohol glatter verläuft als in

¹⁾ Vgl. S. 33 u. 39.

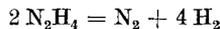
²⁾ Ber. 45, 488 (1912).

Methylalkohol¹⁾, in letzterem dagegen Diphenyl in größeren Mengen entsteht.

Bei einem Reaktionsverlauf nach III erhellt auch, daß aus Chlorbenzol, trotzdem das Halogen herausgenommen wird, Diphenyl in erheblich geringerer Menge entsteht. Das fester gebundene Chlor wird vom Katalysator schwerer aufgelockert, und das Produkt $\text{HPd}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ wird zumeist schon durch Wasserstoff zerlegt sein, bevor eine zweite Molekel Halogenid die reaktionsfähige Stufe erreicht, die zur Diphenylbildung erforderlich ist.

Wie bereits erwähnt, entsteht Diphenyl in wäßrigem Medium nicht oder nur in Spuren. Die geringe Löslichkeit des Brombenzols kann hierbei nicht die ausschlaggebende Rolle spielen, denn das Halogen wird eliminiert; es ist vielmehr anzunehmen, daß das HPdC_6H_5 in Wasser zu unbeständig ist.

Einer besonderen Erörterung bedarf noch die Wirkungsweise des Hydrazins, in dessen Gegenwart die Ausbeute an Diphenyl aus Brombenzol bis auf das Fünffache steigt. Wie schon früher beobachtet wurde²⁾, erreicht man in 5%igem alkoholischem Kali, daß die durch Palladium eingeleitete Katalyse vorwiegend nach der Gleichung



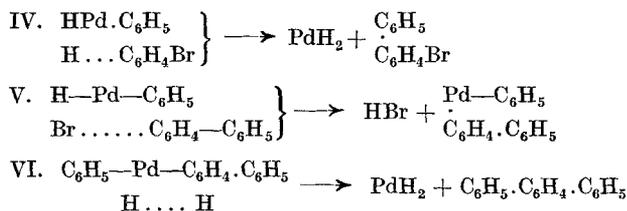
erfolgt, wobei die Neigung zur Bildung von Palladiumwasserstoff das treibende Moment sein wird. Es ließ sich nun feststellen, daß die günstige Wirkung des Hydrazins als Wasserstoffquelle hinsichtlich des quantitativen Verlaufs der Diarylbildung an eine bestimmte Menge Hydrazin gebunden ist; überschreitet man die Grenze nach oben oder unten, so geht die Ausbeute an Diaryl erheblich zurück (9). Die Erklärung ist darin zu suchen, daß in Gegenwart von Palladium neben der Katalyse des N_2H_4 gleichzeitig die Dehydrierung des Methylalkohols zu Formaldehyd erfolgt, der vom Hydrazin als Formalazin aufgefangen wird; tatsächlich ist auch in Gegenwart von Hydrazin Formaldehyd als solcher nicht mehr in der Reaktionsflüssigkeit nachzuweisen. Formalazin wird aber durch nascie-

¹⁾ Vgl. Ztschr. f. angew. Chem. 47, 536 (1934).

²⁾ Busch u. Staritz, Angew. Chem. 38, 519 (1925).

renden Wasserstoff reduziert, eventuell bis zu Methylamin. Auf diese Weise kann einerseits Formaldehyd nicht weiter dehydriert werden und andererseits wird Wasserstoff für die Reduktion des Formalazins verbraucht, Momente, die eine Verminderung des jeweils verfügbaren Wasserstoffs bewirken; dies muß sich für die Diarylbildung insofern günstig auswirken, als nun von den Reaktionen II und III die letztere naturgemäß in den Vordergrund tritt. Aus solchen Überlegungen heraus wurde die Zugabe von Hydrazin verringert, wobei tatsächlich die Ausbeute an Diphenyl ständig anstieg, bis bei 1,2 g Hydrazin pro 10 g Brombenzol die Grenze erreicht war, bei der die größte Menge Diphenyl entsteht. Das genannte Quantum Hydrazin kann die doppelte Menge des für die Diarylbildung erforderlichen Wasserstoffs liefern, vorausgesetzt, daß die Katalyse des Diamids einen glatten Verlauf nimmt. Der Überschuß an Hydrazin dürfte vorwiegend zum Abfangen des Formaldehyds dienen.

Sehr bemerkenswert ist endlich die Beobachtung, daß bei allen Hydrierungsversuchen mit Brombenzol neben Diphenyl auch Terphenyl und selbst Quaterphenyl entsteht; die Menge des ersteren schwankt zwischen 1—5% vom anfallenden Diphenyl, während vom Quaterphenyl nur $\frac{1}{2}\%$ isoliert werden konnte (10). Die Schwankungen bei den Ausbeuten an Terphenyl deuteten schon darauf hin, daß nicht etwa ein Gehalt des Brombenzols an p-Dibrombenzol die Bildung der höher molekularen Kohlenwasserstoffe veranlaßte; außerdem haben wir uns überzeugt, daß sorgfältig gereinigtes Brombenzol zu dem gleichen Ergebnis führt. Die mehrfache Kernverkettung läßt sich an Hand unserer Auffassung über die katalytischen Vorgänge bei der Diarylbildung zwanglos erklären. Das in p-Stellung zum Brom befindliche Wasserstoffatom wird bei der Adsorption von Katalysator auch eine Auflockerung erfahren und dabei unter Bildung von Palladiumwasserstoff mit Phenyl-Palladiumwasserstoff nach IV reagieren, zumal wenn beide Komponenten in günstige Lage zueinander kommen; es handelt sich ja nur um eine mengenmäßig geringe Teilreaktion. Das intermediär entstandene p-Bromdiphenyl kann nun einerseits nach II und III zu Diphenyl hydriert werden, andererseits nach I (analog III) und VI Terphenyl liefern:



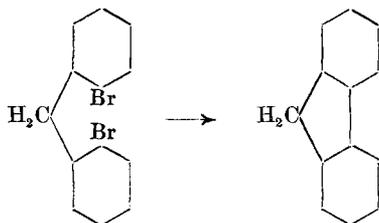
Analog ist auch die Möglichkeit zur Bildung von Quaterphenyl gegeben, wobei das quantitative Ergebnis auch durch die geringe Löslichkeit der betreffenden Substrate in Alkohol sich ungünstig gestalten muß.

Daß die Beschränkung der Wasserstoffkonzentration bzw. der gesamten Zufuhr von Wasserstoff, obigen Darlegungen entsprechend, die Arylverkettung günstig beeinflusst, zeigt sich auch darin, daß eine Verringerung der Menge des Katalysators bis zu einer gewissen Grenze die Ausbeute an Diphenyl etwas hebt, deutlicher wirkt aber die Verdünnung der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit mit Wasser. Arbeitet man mit Hydrazin in äthylalkoholischem Kali, so steigt auf Zusatz von 20—30% Wasser die Ausbeute an Diphenyl ganz wesentlich; bei Methylalkohol ist der Effekt des Wasserzusatzes nicht groß, aber noch erkennbar. Die Dehydrierung des Äthylalkohols muß demnach durch die Verdünnung mit Wasser eine Hemmung erfahren. Der Unterschied der beiden Alkohole hinsichtlich ihrer Dehydrierung tritt bei der Ablösung des Halogens unter Bildung von Benzol — im Gegensatz zur Bildung von Diphenyl — deutlich in Erscheinung, da sie, wie oben bereits bemerkt, unter sonst gleichen Bedingungen in Äthylalkohol glatter verläuft als in Methylalkohol; in diesem Falle liegt die günstige Bedingung eben in der reichlichen Zufuhr von Wasserstoff.

Obwohl die Hydrierung sich meist in siedendem Alkohol durchführen läßt, so ist doch bei schwer löslichen Halogeniden zur Hebung des Lösungsvermögens des Alkohols höhere Temperatur, d. h. die Verwendung eines Rührautoklaven erforderlich; auch verläuft die Hydrierung energischer, wie sich bei festhaftendem Halogen zeigte (vgl. die Versuche mit ω -Bromstyrol). Temperaturen von etwa 140° führten durchweg zum Ziel.

Wie beim Brombenzol lassen sich unter geeigneten Bedingungen auch bei dessen Substitutionsprodukten die ent-

sprechenden Diphenylderivate als Hauptprodukte der Hydrierung gewinnen. Dies trifft jedoch nur für die Meta- und Para-derivate zu, während bei Orthosubstitution das Halogen erheblich schwerer herausgenommen wird und eine Verkettung zweier Moleküle nur ausnahmsweise zu beobachten ist. Der letzte Fall tritt gewöhnlich ein, wenn 2 aromatische Kerne durch ein Bindeglied miteinander verknüpft sind und die Eliminierung des Halogens zu einem Ringschluß, d. h. zu einem energetisch begünstigten Gebilde führt. So entsteht z. B. Fluoren aus 2,2'-Dibromdiphenylmethan:



und analog Dihydrophenanthren aus 2,2'-Dibromdibenzyl.

Hydriert man ein Gemisch von verschiedenen Halogenbenzolderivaten R.Hal und R'.Hal, so resultieren, wie bereits in der ersten Abhandlung¹⁾ berichtet wurde, die 3 möglichen Diphenylderivate R.R, R'.R' und R.R' nebeneinander.

Besonders anziehend gestaltet sich die Hydrierung von Dihalogenbenzolen. Während bei den ersten Versuchen²⁾ mit p-Dibrombenzol und p-Dijodbenzol nur Diphenyl, Terphenyl und halogenhaltiges Quaterphenyl gewonnen wurden, konnten wir jetzt im Autoklaven und bei beschränkter Zugabe von Hydrazin eine Benzolverkettung bis zum p-Septiphenyl erreichen³⁾.

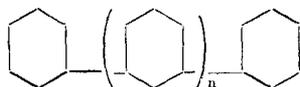
Wesentlich weiter geht aber die Verkettung von Benzolkernen in m-Stellung. So erhielten wir aus m-Dibrombenzol neben wenig Benzol höher molekulare Hydrierungsprodukte in einer Ausbeute von insgesamt 86% der theoretisch mög-

¹⁾ Ber. 62, 2619 (1929).

²⁾ Ber. 62, 2618 (1929).

³⁾ Zur Unterscheidung von den in Metastellung verknüpften Ketten seien die obigen als p-Polyphenyle bezeichnet. Im übrigen sind wir bei der Bezeichnung der Polyaryle dem Vorschlage von R. Pummerer [Ber. 57, 84 (1924)] gefolgt.

lichen. 10 verschiedene m-Polyphenyle konnten isoliert werden, denen nach den Mol.-Gewichtsbestimmungen die in folgender Tabelle verzeichneten Benzolketten der Form



zugrunde liegen.

Bei den beiden letzten Gliedern der Reihe waren infolge ihrer zu geringen Löslichkeit die Mol.-Gewichtsbestimmungen nicht mehr möglich, weshalb auf die Gliederzahl der Kette aus der Schmelzpunktdifferenz geschlossen wurde¹⁾.

m-Polyphenyle

Name	Summenformel	Mol.-Gew. ber.	Mol.-Gew. gef.	Schmp.	Schmp. Diff.
Terphenyl.....	C ₁₈ H ₁₄	230	236	85°	—
Quinquephenyl.....	C ₃₀ H ₂₂	382	372	112°	2 × 13,5°
Noniphenyl.....	C ₅₄ H ₃₈	686	673	166°	4 × 13,5°
Deciphenyl.....	C ₆₀ H ₄₂	762	783	184°	18°
Undeciphenyl.....	C ₆₆ H ₄₆	838	830	202°	18°
Duodeciphenyl.....	C ₇₂ H ₅₀	914	924	223°	21°
Tredeciphenyl.....	C ₇₈ H ₅₄	990	1017	245°	22°
Quatuordeciphenyl.....	C ₈₄ H ₅₈	1066	1106	270°	25°
Quindeciphenyl.....	C ₉₀ H ₆₂	1142	—	292°	22° *)
Sedeciphenyl.....	C ₉₆ H ₆₆	1218	—	321°	29°

*) Der Schmp. 292° liegt wahrscheinlich etwas zu niedrig. Ferner ist zu bemerken, daß die höher molekularen Kohlenwasserstoffe einige Grade vor der Verflüssigung erweichen.

o-Dibrombenzol lieferte bei der Hydrierung neben wenig Diphenyl nur Benzol. Zu den hier denkbaren verschiedenen Verknüpfungen in Orthostellung scheint demnach keine Neigung zu bestehen. Während die Abneigung zur Bildung des 4-gliedrigen Ringes des Diphenylens  nicht auffallen kann, vollzog sich wider Erwarten auch beim 1,8-Dibromnaphthalin die Verkettung zweier Naphthaline zum Perylen nur in minimalem Betrage, offenbar weil hier die ortho-substituierten Halogene erst bei intensiver Hydrierung abgelöst werden, die aber für den Verkettungsvorgang, wie oben dargelegt, sich ungünstig auswirken muß.

¹⁾ Über die physikal. Untersuchung der Polybenzole soll noch berichtet werden.

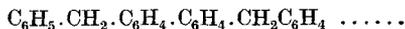
Aus dem Hydrierungsprodukt von 3,5-Dibrompyridin konnten Di- und Terpyridil (3,5-Dipyridyl-pyridin) in reiner Form isoliert werden, außerdem noch 2 höher molekulare Verbindungen, deren Mol.-Gew. jedoch infolge ihrer Schwerlöslichkeit nicht festzustellen war.

Endlich haben wir noch symmetrisches Tribrombenzol unserem Hydrierungsverfahren unterzogen, da hier nach den bisherigen Erfahrungen die Aussicht sich eröffnete, zu verzweigten Benzolketten zu gelangen. Aus dem zähflüssigen Hydrierungsprodukt, das in einer Ausbeute von 86% der theoretisch möglichen anfiel, ließen sich bisher außer Diphenyl und m-Terphenyl (m-Diphenyl-benzol) 4 gelbliche, mikrokrystalline Substanzen mit konstanten Schmelzpunkten absondern, die sich nicht identisch erwiesen mit einem der von uns erhaltenen m-Polyphenylen; in ihnen müssen die erwarteten verzweigten Benzolketten vorliegen. Bei 3 Körpern konnten die Mol.-Gewichte bestimmt werden, beim 4. stand die Schwerlöslichkeit im Wege.

	Erweicht bei	Schmp.	Mol.-Gew.
1.	235°	241°	2300
2.	259°	261°	1220
3.	280°	285°	1650
4.	330°	350°	—

Bei 1. fällt das hohe Mol.-Gew. angesichts des niedrigen Schmelzpunktes auf. Diese Erscheinung dürfte mit der verschiedenen Art der Verzweigung dieser Ketten zusammenhängen, über die sich einstweilen nichts aussagen läßt. Bei der Verkettung von 30 Kernen, die einem Mol.-Gew. von 2300 entspricht, ergibt sich eine so große Anzahl von Möglichkeiten hinsichtlich des Aufbaues der Molekel, daß ihre Entwirrung ein besonderes Problem darstellt.

Ausgehend vom 4,4-Dibromdiphenylmethan gelangten wir schließlich zu gemischt aliphatisch-aromatischen Ketten der Form

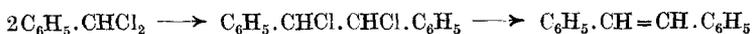


und zwar ging die Verkettung bis zu 4 Diphenylmethan-gliedern.

Bei Alkylhalogeniden mit locker gebundenem Halogen tritt in dem alkalischen Medium die Verkettungsreaktion gegenüber der Verseifung naturgemäß in den Hintergrund.

In manchen Fällen findet man zwar die betreffenden Dialkyle in der Reaktionsflüssigkeit vor, als Hauptprodukte entstehen aber gewöhnlich die entsprechenden Alkohole oder deren Äther. So lieferte Benzylchlorid bis zu 30% Dibenzyl, der Rest bestand aus Methyl- bzw. Äthyl-benzyläther.

Benzylchlorid sowie die höher chlorierten Toluole sind bereits von W. Borsche und G. Heimbürger¹⁾ unter anderen Bedingungen, d. h. in Alkohol mit Palladiumkolloid und gasförmigem Wasserstoff hydriert worden; dabei wurde Benzylchlorid in Toluol, Benzalchlorid in Benzylchlorid, Benzaldehyd, Toluol und wenig α -Stilbendichlorid übergeführt, während bei unserm Verfahren aus Benzalchlorid α, α' -Dichlor- α, α' -Diphenyläthan (Stilbendichlorid) in größerer Menge, außerdem durch Verseifung Benzaldehyd gewonnen wird. Sehr überrascht waren wir, als die weitere Hydrierung des Dichlordiphenyläthan nicht Dibenzyl, sondern Stilben erbrachte; bei der Ablösung des Halogens wird hier die weitere Verknüpfung der beiden Methankohlenstoffatome demnach dem Ersatz des Halogens durch Wasserstoff vorgezogen, so daß ein Hydrierungsvorgang sich abspielt, bei dem eine Äthan- in eine Äthylenbindung übergeführt wird. Die Hydrierung kann also in 2 Etappen erfolgen:



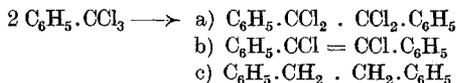
Erst bei sehr großem Überschuß an Hydrazin wird Stilben in Dibenzyl übergeführt.

Aus Benzotrichlorid haben Borsche und Heimbürger (l. c.), sowie unter etwas anderen Bedingungen auch Busch und Stoeve²⁾ Tolantetrachlorid ($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetrachlor- α, α' -diphenyläthan) erhalten. Aus dem Tetrachlorid bekamen wir bei unserem Hydrierungsverfahren Tolandichlorid (α, α' -Dichlor- α, α' -diphenyläthylen), und zwar dessen α - und β -Form nebeneinander. Also auch hier wieder die Bevorzugung der Äthylenbildung. Das Dichlorid zeigt sich auffallend widerstandsfähig gegen weitere Hydrierung; erst unter den Bedingungen der quantitativen Halogenbestimmung, d. h. bei sehr energischer Einwirkung von aktiviertem Wasserstoff wird die Ablösung des Halogens er-

¹⁾ Ber. 48, 452 (1915).

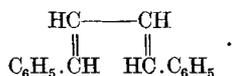
²⁾ Ber. 49, 1067 (1916).

zwungen und die Hydrierung geht bis zum Dibenzyl. Es ergeben sich also folgende Hydrierungsstufen:



Wenn aus b hier nicht Stilben entsteht, wie beim Dichlor-diphenyl-äthan, so ist dies durch die festere Bindung des Chlors an ungesättigtem Kohlenstoff bedingt, die sehr energische Hydrierung erfordert, bei der aber zugleich auch die Äthylenbindung abgesättigt wird. Die selektive Eigenschaft unseres Hydrierungsverfahrens ist bei den mitgeteilten Vorgängen deutlich zu erkennen und dürfte sich bei analytischen und synthetischen Arbeiten gelegentlich als wertvoll erweisen.

Die festere Bindung des Halogens an ungesättigtem Kohlenstoff gibt sich endlich beim ω -Bromstyrol wieder deutlich zu erkennen, indem ähnlich wie bei Arylhalogeniden die Verkettung zweier Molekel in den Vordergrund tritt. Das Hydrierungsprodukt enthält neben harzigen Stoffen ca. 50% Diphenylbutadien, und zwar in Form der Trans-trans-Verbindung



Versuche

A. Hydrierung von Brombenzol unter verschiedenen Bedingungen

Mit C. Darboven und W. Renner

Zunächst wurde das Verhalten verschiedener Katalysatoren geprüft. Platin auf Calciumcarbonat oder auf Asbest erwies sich in siedendem methyl- wie äthylalkoholischem Kali gegenüber Brombenzol fast wirkungslos. Auch als Hydrazinhydrat in großer Menge angewandt wurde, blieb die Halogenabspaltung gering. Diphenyl war in keinem Fall nachzuweisen. Aus einer Reihe von Versuchen, bei denen die Mengen des alkoholischen Kalis, des Katalysators und des Hydrazins weitgehend variiert wurden, sei einer angeführt:

Angewandt: 10 g Brombenzol in 200 ccm äthylalkoholischem Kali mit 15 g platiniertem CaCO_3 (1%ig) und 15 g Hydrazinhydrat. $1\frac{1}{2}$ Stunden bei Siedetemperatur. Nach Entfernung

des Katalysators wurde das in der Reaktionsflüssigkeit vorhandene Alkalibromid durch Titration bestimmt.

Ber. für C_6H_5Br 50,56 Gef. 0,78% Br

Versuche mit Osmium auf Asbest.

5 g Brombenzol in 200 ccm äthylalkoholischem Kali wurde mit 5 g Katalysator und 5 g Hydrazinhydrat 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Br' war in der deutlich nach Ammoniak riechenden Flüssigkeit nicht nachzuweisen.

Wie ein weiterer Versuch lehrte, wird Hydrazinhydrat durch Os-Asbest vorwiegend nach



zerlegt.

2,1 g Hydrazinhydrat in 200 ccm methylalkoholischem Kali (5%ig) wurden mit Os-Asbest 1 Stunde lang am Rückflußkühler unter Quecksilberschluß gekocht. Die Lösung enthielt 0,80 g NH_3 , das sind 84% der nach obiger Gleichung sich berechnenden Menge.

Rhodium und Ruthenium erwiesen sich in ihrer katalytischen Wirkung unter den oben genannten Bedingungen ebenfalls fast wirkungslos, erst im Autoklaven bei 140° war eine geringe Bromabspaltung festzustellen.

Nickel. Der Katalysator wurde nach C. Kelber¹⁾, und zwar aus reinstem basischen Nickelcarbonat, bereitet.

1. Versuch. 3 g Brombenzol in 125 ccm äthylalkoholischem Kali (5%ig) wurden mit 3 g Nickelkatalysator in einer Schüttelbirne mit Wasserstoff längere Zeit bei Zimmertemperatur behandelt. Das Gas wurde auch nicht in Spuren aufgenommen. Auf Zusatz von 3 g Hydrazinhydrat setzte sofort die Wasserstoffentwicklung ein, nach 12 Stunden war das Brombenzol zu Benzol hydriert, Diphenyl aber nicht entstanden.

2. Versuch. 0,3127 g Brombenzol in 50 ccm äthylalkoholischem Kali (5%ig) mit 1 g Ni und 2 g Hydrazinhydrat wurden $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Bromabspaltung war quantitativ.

Ber. 50,96 Gef. 51,07% Br

¹⁾ Ber. 50, 305 (1917).

Auch bei weiteren Versuchen mit größeren Mengen Brombenzol war die Halogenabspaltung nach kurzer Frist beendet; Diphenyl machte sich zuweilen durch seinen Geruch bemerkbar, doch war dessen Menge immer so gering, daß es nicht in Substanz zu fassen war. In methylalkoholischer Lösung war die Halogenabspaltung unter den gleichen Bedingungen nie eine restlose.

Versuche mit Chlorbenzol: Auch hier zeigte sich, daß die Lösung des Halogenids in Gegenwart von Nickel Wasserstoff nicht aufnahm; mit Hydrazin setzte dagegen die Ablösung des Chlors ein, war aber nach 1-stündigem Sieden noch mangelhaft.

0,3136 g Chlorbenzol in 50 ccm äthylalkoholischem Kali mit 4 g Ni und 2 g Hydrazinhydrat, 1 Stunde gekocht.

Ber. für C_6H_5Cl 31,55 Gef. 16,7% Cl

Palladium als Katalysator

Nachdem sich ergeben hatte, daß die Art des Trägers ($CaCO_3$, $BaSO_4$, Asbest oder Kohle) einen merklichen Einfluß auf die katalytische Wirkung des Metalls in unserem Falle nicht ausübt, haben wir bei weiteren Hydrierungen das bequem zu bereitende, palladinierte Calciumcarbonat verwendet. Man nimmt zweckmäßig frisch gefälltes, gewaschenes Carbonat, suspendiert es in reichlich Wasser und läßt die Palladiumchlorürlösung (mit 1 bzw. $\frac{1}{2}\%$ Pd) einfließen. Dann erwärmt man unter stetem Bewegen der Flüssigkeit schwach, bis das Palladium restlos auf dem Carbonat niedergeschlagen, d. h. die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist. Das Präparat wird nun bis zur Entfernung von anhaftendem Chlorid gewaschen, im Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet und in gut schließendem Gefäße — insbesondere geschützt vor Schwefelwasserstoff — aufbewahrt. In zweifelhaften Fällen kann man sich von der Aktivität des Katalysators überzeugen, indem man sein Verhalten bei der Hydrierung von Brombenzol prüft. 5 g Brombenzol gelöst in 50 ccm 5%igem alkohol. Kali mit 3 g Katalysator und 1 g Hydrazinhydrat sollen nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Sieden das Halogen quantitativ an die Lösung abgegeben haben (Titration).

Die nächsten Versuche sollten feststellen, wie weit die Natur des Lösungsmittels, die Wasserstoffquelle und die Reaktionstemperatur einen Einfluß ausüben sowohl auf die Halogeneliminierung wie auf die Verkettung der Radikale.

Versuch 1 mit molekularem Wasserstoff in Wasser zur Feststellung, ob Diphenyl entsteht.

5,10 g Brombenzol in 100 ccm 5%ige Kalilauge
5 g Pd.CaCO₃ (1%ig).

Der Katalysator wurde mittels Hydrazin reduziert und gründlich ausgewaschen. Nachdem er eingetragen, wurde die Flüssigkeit im Schüttelgefäß bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff behandelt. Im Verlauf einer Stunde war die Wasserstoffaufnahme beendet. Die Lösung enthielt jetzt 2,57 g Br.

C₆H₅Br Ber. Br 50,96 Gef. Br 50,4

Außer Benzol wurden in der Lösung ungefähr 3 mg Diphenyl gefunden. (Arbeitet man wie oben ohne KOH, so wird CaCO₃ natürlich gelöst, die Bromabspaltung war aber auch nach 2 $\frac{1}{2}$ Stunden unvollständig (65% der ber.))

Versuch 2 mit Hydrazin bei Siedetemperatur:

5,172 g Brombenzol in 200 ccm 5%iger Kalilauge
(wäßriger)
5 g Hydrazinhydrat, 5 g Pd-CaCO₃ (1%ig).

Reaktionsdauer: 1 $\frac{1}{2}$ Stunden.

Ergebnis: Die Halogenabspaltung war nahezu quantitativ. Die Reaktionsflüssigkeit enthielt 2,597 g Br'.

C₆H₅Br Ber. 50,96 Gef. 50,2% Br

An Diphenyl konnten nur 3,5 mg (0,13% der theoretischen Ausbeute) isoliert werden.

Versuch 3 in Dioxan mit Hydrazin als einzige Wasserstoffquelle:

4,92 g Brombenzol
150 ccm Dioxan¹⁾ mit 15 ccm 15%iger Kalilauge und
soviel Wasser, daß die Lösung klar war
5 g Hydrazinhydrat, 5 g Katalysator
1 $\frac{1}{4}$ Stunden auf dem Wasserbad.

¹⁾ Gereinigt nach E. Eigenberger, Chem. Zentralbl. 1931, II, 59. Das reine Dioxan zeigte mit Lauge und Pd-Katalysator auch bei Siedetemperatur kein Hydrierungsvermögen.

Ergebnis: Die Halogenabspaltung war quantitativ. An Diphenyl waren $0,505 \text{ g} = 20,9\%$ entstanden. Bei einem 2. Versuch mit 20 ccm der 15% igen Kalilauge wurden 28% Diphenyl erhalten.

Versuch 4 in Dioxan mit molekularem Wasserstoff bei Zimmertemperatur:

- 5,019 g Brombenzol
- 150 ccm Dioxan
- 20 ccm 15% ige Kalilauge und 65 ccm Wasser
- 5 g Pd-Katalysator (reduziert)

im Schüttelgefäß, das mit Wasserstoffgasometer verbunden. Die sehr lebhaft Wasserstoffaufnahme war bereits nach 8 Minuten beendet, die aufgenommene Menge entsprach der berechneten.

Ergebnis: Die Halogenabspaltung war quantitativ (ber.: $50,96\%$, gef.: $50,94\%$ Br). Diphenyl ließ sich nicht isolieren, nur der charakteristische Geruch der Reaktionsflüssigkeit deutete an, daß Spuren vorhanden waren. Dieses Ergebnis ist so zu deuten, daß hier bei der unbeschränkten Zufuhr von Wasserstoff der Prozeß nur nach I (vgl. Einleitung) verläuft.

Versuch 5. Einleiten von Wasserstoff in eine Lösung von Brombenzol in alkoholischem Kali:

- 5 g Brombenzol
- 200 ccm methylalkoholisches Kali (5% ig)
- 5 g Pd-Katalysator (1% ig) reduziert.

Bei Raumtemperatur im Schüttelgefäß, bis die Wasserstoffaufnahme beendet.

Die Halogenabspaltung war quantitativ, Diphenyl nicht nachzuweisen. Das gleiche Ergebnis zeigte ein Versuch mit äthylalkoholischem Kali.

Versuch 6:

- 5 g Brombenzol
- 200 ccm methylalkoholisches Kali
- 5 g Katalysator
- 1 Stunde bei Siedetemperatur.

Ergebnis: Die Halogenabspaltung war quantitativ. An Diphenyl konnten bei mehreren Versuchen unter den gleichen Bedingungen $0,4\text{--}0,5 \text{ g} = 16\text{--}20\%$ der berechneten Menge isoliert werden. In der Reaktionsflüssigkeit war Formaldehyd

nachzuweisen. Der für die Hydrierung erforderliche Wasserstoff entstammt also der Dehydrierung des Methylalkohols. Im Gegensatz zu dem früheren Befund (vgl. die Einleitung) wird durch Einleiten von Wasserstoff die Diphenylbildung nicht beeinflusst, da der hohe Dampfdruck des Alkohols den molekularen Wasserstoff nur mangelhaft an den Katalysator herankommen läßt.

Versuch 7. Wie Versuch 6, doch wurde Äthyl- statt Methylalkohol verwendet.

Ergebnis: Die Bromabspaltung war gering (6,4 statt 50,96%) und Diphenyl nur in Spuren entstanden. Der Mißerfolg beruht darauf, daß der bei der Dehydrierung des Äthylalkohols entsprechende Acetaldehyd in dem alkalischen Medium alsbald verharzt, das Aldehydharz legt sich auf den Katalysator und macht ihn unwirksam.

Versuchsreihe 8 zeigt einerseits, welchen Einfluß die Reaktionstemperatur auf die Verkettungsreaktion ausübt, andererseits den Unterschied in der Diphenylbildung, wenn molekularer Wasserstoff oder Hydrazinhydrat als Wasserstoffquelle dient.

Als Ansatz wurde genommen:

10 g Brombenzol

100 cem methylalkoholisches NaOH (4%ig)

10 g Katalysator ($\frac{1}{2}$ % Pd auf CaCO_3).

Die Bromabspaltung war bei allen Versuchen eine quantitative; bei Verwendung von Wasserstoff wurde so lange eingeleitet, als noch Gasaufnahme erfolgte.

Reaktionstemp.	Mit gasförmig. Wasserstoff		Mit 1,2 g Hydrazin	
	Versuchsdauer	Diphenyl	Versuchsdauer	Diphenyl
20°	40 Min.	0,3%	55 Min.	45%
40°	25 „	3,4%	60 „	60%
60°	20 „	9 %	15 „	72%

Die Versuche bei Raumtemperatur zeigten deutlich den exothermen Verlauf der Reaktion. Eklatant tritt der Einfluß des Hydrazins auf die Arylverkettung zutage.

Versuchsreihe 9 mit Brombenzol in siedendem methylalkoholischem Kali mit wechselnden Mengen Hydrazin:

10 g Brombenzol
 100 ccm methylalkoholisches KOH (5,6%ig)
 10 ccm Wasser
 5 g Pd-Katalysator ($\frac{1}{2}$ %ig)
 Hydrazinhydrat.

Behufs Isolierung des entstandenen Diphenyls wurde der Katalysator von der heißen Lösung abfiltriert und nochmals mit 50 ccm Methanol ausgekocht, die Filtrate vereinigt und bis auf etwa 1 Liter mit Wasser verdünnt, wobei das Diphenyl krystallin zur Abscheidung kam; nachdem die evtl. gekühlte Flüssigkeit einige Stunden gestanden, wird Diphenyl abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Bei der volumetrischen Bestimmung des Br' in der Reaktionsflüssigkeit zeigte sich, daß die Halogenabspaltung stets quantitativ erfolgt war.

Versuchsdauer	Hydrazinhydrat	Ergebnis
1 Stde.	10 g	61% Diphenyl (+ Terphenyl)
1 „	4 g	70% „ „
1 „	1,2 g	78% „ „
30 Min.	1,2 g	77% „ + 1,2% Terphenyl

Versuchsreihe 10: Hydrierung im Rührautoklaven.

Nachdem sich bei einigen Vorversuchen in Methanol die Temperatur von etwa 135° (bei 10 atü) als günstig erwiesen, wurde diese stets eingehalten. Bei 1,2 g Hydrazinhydrat für 10 g Brombenzol, das ist etwa die doppelte Menge, die bei vollständiger Katalyse des Hydrazins für die Hydrierung erforderlich wäre, erreicht die Ausbeute an Diphenyl ihr Maximum. Ein Zusatz von wenig Wasser (5—10 ccm zu 100 ccm alkoholischer Lauge) bewirkte eine geringe Erhöhung der Ausbeute an Diphenyl.

10 g Brombenzol
 100 ccm methylalkoholisches KOH (5%ig) $T: 135^{\circ}$
 10 ccm Wasser
 1,2 g Hydrazinhydrat $p: 10 \text{ atü}$
 5 g Pd-Katalysator (1%ig) $Z: 1\frac{1}{2} \text{ Stunden}^*)$

*) Zeit vom Anheizen bis zum Abdrehen des Brenners.

Ergebnis: 3,75 g Diphenyl = 75% der berechneten Ausbeute; 75 mg Terphenyl = 1,5% der berechneten Ausbeute.

Bei Brombenzol erreicht im Autoklaven, d. h. bei höheren Temperaturen und Drucken die Verknüpfung der beiden Kerne also keinen höheren Betrag als in siedendem Methylalkohol.

Bei einem 2. Versuch unter den gleichen Bedingungen wurden erhalten:

3,8 g Diphenyl = 76%

60 mg Terphenyl

4 mg Quaterphenyl

Diphenyl und Terphenyl wurden mittels Wasserdampfdestillation getrennt und das nicht flüchtige Terphenyl durch Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 212° erhalten; die Identität mit 1,4-Diphenylbenzol wurde außerdem noch durch Mol.-Gewichtsbestimmung sichergestellt.

9,4 mg Subst. in 0,1413 g Campher. $A = 11,6^\circ$.

Mol.-Gew. Ber. 230 Gef. 230

Die an reinem (umkrystallisiertem) Terphenyl anfallende Menge lag bei den verschiedenen Versuchen zwischen 1 und 2% der theoretisch möglichen. Durch Auskochen des Katalysators mit Benzol wurden 3—4 mg halogenfreie, farblose Blättchen vom Schmp. 304° aus der Lösung gewonnen, die sich als Quaterphenyl erwiesen.

Peinlichst gereinigtes Brombenzol lieferte auch mengenmäßig die gleichen Hydrierungsprodukte.

10 g Brombenzol

100 ccm methylalkoholisches KOH (5%ig)

10 ccm Wasser

1,2 g Hydrazinhydrat

5 g Katalysator

Z: 1½ Stunden

Ergebnis: 3,8 g Diphenyl = 76%

60 mg Terphenyl (unkrystallisiert)

4 mg Quaterphenyl.

Nimmt durch höhere Temperatur oder auch durch zu schnelles Anheizen des Autoklaven die Dehydrierung des Alkohols einen zu lebhaften Verlauf, wobei die überhitzten Eisenflächen zwischen keramischem Einsatz und Autoklav eine

Rolle spielen dürften, andererseits auch die Katalyse des Hydrazins zu sehr beschleunigt wird, so zeigt der Apparat nach dem Erkalten einen mehr oder weniger starken Überdruck (1—3 atü) durch unverbrauchten Wasserstoff. Dieser Überschuß an H_2 muß sich aus den eingangs dargelegten Gründen für die Arylverkettung ungünstig auswirken, während die Halogenabspaltung quantitativ — vorwiegend unter Bildung von Benzol — sich vollzieht.

5 g C_6H_5Br	$T: 135^\circ$
100 ccm methylalkoholisches KOH (5% ₀ ig)	$p: 10$ atü
5 g Katalysator	
5 g Hydrazinhydrat	$Z: 1$ Stunde

Ergebnis: Kein Überdruck im Autoklaven nach dem Erkalten. 52% Diphenyl (ungünstig, der Hydrazingehalt zu hoch). Unter den gleichen Verhältnissen in der Lösung, aber bei einer Temperatur von 152° ($p = 20$ atü) wurden nur 32% Diphenyl erhalten. Der Autoklav zeigte nach dem Erkalten Überdruck (H_2).

Versuch ohne Hydrazin:

8 g C_6H_5Br	$T: 135^\circ$
5 g Katalysator	$p: 10$ atü
100 ccm methylalkoholisches Kali	$Z: 1\frac{1}{2}$ Stunden

Das Ergebnis: 17,5% Diphenyl, entspricht dem in siedenden Methylalkohol erzielten (vgl. oben). Setzte man unter sonst gleichen Bedingungen den Autoklaven vor dem Anheizen unter Wasserstoffdruck (5 atü), so war das Halogen restlos abgespalten, aber Diphenyl in wägbarer Menge nicht entstanden.

Schließlich wurde noch festgestellt, daß die Menge des 1%₀igen Pd-Katalysators bis auf 2 g für 10 g Brombenzol ohne Beeinträchtigung des quantitativen Verlaufs des Hydrierungsprozesses eingeschränkt werden kann. Bei späteren Versuchen hat sich die Verwendung von 5 g palladiertem Calciumcarbonat mit $\frac{1}{2}$ % Pd für 10 g Halogenid vorteilhaft erwiesen.

Bei Hydrierungen in reinem äthylalkoholischem Kali war die Arylverkettung wesentlich geringer wie in Methanol.

8 g C_6H_5Br	$T: 145^\circ$
100 ccm äthylalkoholisches KOH (5% ₀ ig)	
1 g Hydrazinhydrat	$Z: 1\frac{1}{2}$ Stunden
5 g Katalysator	

Ergebnis: 1,75 g Diphenyl = 44%ig der berechneten Menge.
Durch Zusatz von Wasser nähert sich die Ausbeute von Diphenyl der in Methanol erhaltenen, während die an Terphenyl erheblich größer war wie beim analogen Versuch in Methanol.

10 g Brombenzol

100 ccm äthylalkoholisches Kali (5%ig)

30 ccm Wasser

5 g Katalysator

1,2 g Hydrazinhydrat.

Ergebnis: 3,4 g Diphenyl = 68%, 0,140 g Terphenyl = 2,9%.

Versuche mit Chlorbenzol. Wie einleitend schon erörtert wurde, muß festere Bindung des Halogens sich hinsichtlich des quantitativen Verlaufs der Arylverkettung ungünstig auswirken; die Versuche zeigen, daß die Bedingungen, welche für die Diphenylbildung beim Brombenzol durch Bremsen der Wasserstoffwirkung sich als die günstigsten erwiesen, beim Chlorbenzol zur Ablösung des Halogens nicht ausreichen. Ein hinsichtlich der Halogenabspaltung relativ günstig verlaufender Versuch lieferte aber nicht $\frac{1}{3}$ der Ausbeute an Diphenyl wie bei Brombenzol.

10 g Chlorbenzol

100 ccm Methanol mit 6 g NaOH in 15 ccm H₂O

5 g Katalysator (mit $\frac{1}{2}$ % Pd)

1,2 g Hydrazinhydrat.

Siededauer: 3 Stunden.

Ergebnis: Chlorabspaltung: 97%

Diphenyl: 1,4 g = 20,4% der berechneten Menge.

B. Substituierte Halogenbenzole, Bromnaphthaline und Brompyridin

Mit Hans Joachim Hahn und Georg Mathauser

Die Versuche wurden durchweg im Rührautoklaven unter den als günstig erkannten Bedingungen vorgenommen und zwar:

10 g Halogenverbindung

100 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali

1,2 g Hydrazinhydrat*)

5 g Katalysator (palladiniertes CaCO₃ mit $\frac{1}{2}$ % Pd) bei 135—140°. Versuchsdauer: 1 $\frac{1}{2}$ Stunden.

*) Bei höher molekularen Halogeniden bedeutet diese Menge Hydrazin natürlich einen größeren Überschuß wie bei Brombenzol, er übt aber innerhalb der gegebenen Grenzen keinen ersichtlichen Einfluß auf den Verkettungsvorgang aus.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Ausgangskörper	Halogenabspaltg.	Ausbeute an Diarylen
p-BrC ₆ H ₄ NH ₂	100 %	60% Benzidin
p-BrC ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	100 %	60% Tetramethylbenzidin
p-BrC ₆ H ₄ CH ₃	99,5%	66% p,p'-Ditolyl
p-BrC ₆ H ₄ COOH	100 %	40% Diphenyl-p,p'-dicarbonsäure
p-BrC ₆ H ₄ OCH ₃	100 %	35% p,p'-Dianisol
p-BrC ₆ H ₄ OH	97 %	13,4% p,p'-Diphenol
p-ClC ₆ H ₄ NH ₂	95 %	46,7% Benzidin
m-BrC ₆ H ₄ NH ₂	100 %	54% m,m'-Diaminodiphenyl
m-BrC ₆ H ₄ COOH	100 %	56,5% Diphenyl-m,m'-dicarbonsäure
m-BrC ₆ H ₄ CH ₃	80 %	51,6% m,m'-Ditolyl
m-ClC ₆ H ₄ NH ₂	76 %	47% m,m'-Diaminodiphenyl
o-BrC ₆ H ₄ NH ₂	70 %	20% o,o'-Diaminodiphenyl
o-BrC ₆ H ₄ COOH	98 %	92,2% Benzoesäure
2,4Br ₂ C ₆ H ₃ OH	100 %	91% Phenol

Die Ausbeuten an Diarylderivaten übersteigen die früher (l. c.) unter anderen Bedingungen erhaltenen erheblich, z. T. um das Mehrfache.

Der Tabelle ist ferner wieder zu entnehmen, daß Chlor-derivate ihr Halogen schwerer abgeben und deshalb für die Gewinnung von Diarylen sich weniger eignen wie die entsprechenden Bromide. Hinsichtlich der Stellung der Substituenten zum Halogen läßt die Tabelle einen wesentlichen Unterschied zwischen den m- und p-Derivaten bezüglich des Grades der Arylverkettenung nicht erkennen, dagegen sind die Orthoderivate erheblich schwerer hydrierbar und die Verknüpfung der Benzolkerne erfolgt nur in besonderen Fällen. Die Halogenabspaltung steigt mit erhöhter Zugabe von Hydrazin, dagegen in der Regel nicht die Arylverkettenung. — Wie schon früher festgestellt wurde, liefert ein Gemisch von 2 Halogenbenzolen mit verschiedenen Substanzen auch gemischte Diarylderivate, es wird also a mit a, b mit b wie auch a mit b verknüpft [vgl. Ber. 62, 2619 (1929)]. Bei der Hydrierung von kernhalogenierten Aldehyden und Ketonen ist in Gegenwart von Hydrazin natürlich mit der Bildung von Hydrazonen zu rechnen. Durchgeführt wurde die Hydrierung von

p-Bromacetophenon

1. ohne Hydrazin:

- 3 g p-Bromacetophenon
 150 ccm methylalkoholisches KOH (5%ig)
 3 g Katalysator (mit 1% Pd)
 1½ Stunden bei Siedetemperatur.

Ergebnis: 0,6 g Rohprodukt aus dem Filtrat vom Katalysator mit Wasser gefällt, lieferten 0,2 g (= 10,5% der berechneten Menge) reines p-p-Diacetophenon (pp'-Diacetyldiphenyl) vom Schmp. 189°.

2. mit Hydrazin:

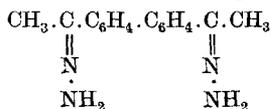
- 5 g p-Bromacetophenon
 60 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali
 8 ccm Wasser
 3 g Katalysator (1½% Pd)
 1 g Hydrazinhydrat
 2 Stunden bei Siedetemperatur.

Halogenabspaltung 100%. Während der Hydrierung schieben sich aus der Reaktionsflüssigkeit gelbe Krystalle ab. Der Katalysator wurde nach Beendigung der Operation mit Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten des Auszugs kamen zunächst die eben erwähnten gelben Krystalle zur Abscheidung, die sich bei 195—200° zersetzen. Beim Eindampfen des alkoholischen Filtrats blieb ein braunes Öl zurück, von dem ein Teil bei 70—155° abdestillierte, während eine gelbbraune Krystallmasse zurückblieb, aus der beim Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Drusen vom Schmp. 121° gewonnen wurden, die sich als das bereits von Curtius beschriebene Azin des Acetophenons $C_6H_5(.CH_3)C=N-N=C(.CH_3)C_6H_5$ erwiesen. Das abdestillierte Öl enthält das Hydrazon $C_6H_5.C=N.NH_2$, denn es geht beim



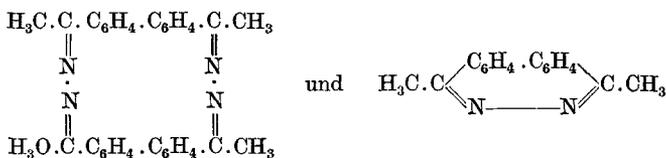
Lagern unter Abgabe von Hydrazin bald in das obengenannte Azin über.

In den bei 195—200° sich zersetzenden, gelben Krystallen liegt ohne Zweifel das Dihydrazon des p,p'-Diacetophenons vor



da es sich einerseits aus p,p'-Diacetophenon und Hydrazin synthetisieren, andererseits beim Erhitzen mit konz. Salzsäure zu Diacetophenon hydrolysieren läßt.

Analog dem Hydrazon (s. oben) spaltet das Dihydrazon beim Lagern der Substanz langsam Hydrazin ab und geht in ein Produkt über, das erst über 350° unter Zersetzung zu erweichen beginnt und das dem Dihydrazon entsprechende Azin sein dürfte. Für letzteres sind folgende Formeln in Betracht zu ziehen:



Eine Entscheidung ließ sich nicht treffen, da die Molekülgröße wegen der Unlöslichkeit der Substanz nicht festzustellen war.

Analyse des Dihydravons (Schmp. 195°)

0,1659 g Subst.: 31,2 ccm N (24°, 740 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4$ Ber. N 21,1 Gef. N 21,0

Analyse des Azins (350°)

3,5 mg Subst.: 0,366 ccm N (20,5°, 741 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$ Ber. N 11,97 Gef. N 11,86

Die Ausbeute an Hydrazon und Azin des Acetophenons betrug etwa 20%, die an Dihydrazon des Diacetophenons etwa 50% der berechneten Menge. Die Gegenwart des Hydrazins hat also auch hier gegenüber der Hydrierung ohne Hydrazin (mit nur 10% Diacetophenon) eine weitgehende Verknüpfung der Kerne herbeigeführt.

Hydrierung von 3-Brompyridin

Darstellung nach Blau¹⁾: Man leitet über siedendes Pyridinsulfat einen Strom von Bromdampf und Kohlendioxyd. Das erhaltene Produkt gießt man in Wasser, filtriert und läßt Wasserdampf durch die Lösung, wobei 3-Brompyridin (35%) übergetrieben wird, während der Rückstand beim Sublimieren 30—40% 3,5-Dibrompyridin liefert.

¹⁾ Monatsh. Chem. 10, 373 (1889).

5 g 3-Brompyridin

60 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali mit 8 ccm Wasser

2,5 g Katalysator ($1/2\%$ Pd)

1 g Hydrazinhydrat

2 Stunden bei Siedetemperatur.

Die Halogenabspaltung war quantitativ.

Der Katalysator wurde heiß abfiltriert und nochmals mit Alkohol ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden unter Verwendung eines Widmer-Aufsatzes eingeeengt, wobei ein stark nach Pyridin riechendes Destillat überging, in dem durch Titration ein Gehalt von 0,7 g Pyridin festgestellt wurde. Der Rückstand von der Destillation wurde mit Äther aufgenommen und mit Ätzkali getrocknet; beim Verdunsten des Äthers blieb das entstandene 3,3-Dipyridyl als Öl zurück, das im Einklang mit den Angaben der Literatur nur schwer zum Kristallisieren zu bringen ist. Mit Hilfe des Pikrats (Schmp. 232°) ließ sich die Identität mit dem erwarteten 3,3-Dipyridyl feststellen.

β -Bromnaphthalin.

10 g β -Bromnaphthalin

T : 135°

100 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali

3 g Katalysator mit 1% Pd

p : 10 atü

0,8 g Hydrazinhydrat

Z : $1\frac{1}{2}$ Stunden

Die vom Katalysator heiß abfiltrierte Flüssigkeit enthält Dinaphthyl und Naphthalin, wofür letzteres mit Wasserdampf abgetrieben wird. Durch Auskochen des Katalysators mit Benzol wird noch ein erheblicher Anteil von Dinaphthyl gewonnen, das sich mit dem bereits bekannten β,β -Dinaphthyl identisch erwies.

Ergebnis: Je 50% an Naphthalin und β,β -Dinaphthalin. Beide kristallisieren in 4-seitigen Platten, von denen beim Dinaphthyl 2 gegenüberliegende Ecken abgeschnitten erscheinen.

α -Bromnaphthalin (Str.).

Nachdem bei der Hydrierung in siedendem Alkohol sich eine Bromabspaltung von nur 26% ergab, wurde der Versuch im Autoklaven wiederholt.

5 g α -Bromnaphthalin
 100 ccm methylalkoholisches Kali (5⁰/₀ig) T : 140°
 10 ccm Wasser p : 10 atü
 6 g Katalysator (mit 1¹/₂⁰/₀ Pd) Z : 1¹/₂ Stunden
 2 g Hydrazinhydrat.

Die Halogenabspaltung war jetzt nahezu quantitativ (95⁰/₀). Das entstandene Naphthalin wurde aus der Reaktionsflüssigkeit durch Wasserdampf abgetrieben und das im Rückstand verbliebene Dinaphthyl aus Ligroin-Alkohol, dann aus Alkohol umkristallisiert; es wurde so in glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmp. 154° gewonnen, identisch mit α, α -Dinaphthyl. Eine weitere Menge konnte dem Katalysator durch siedenden Alkohol entzogen werden. Gesamtausbeute an Dinaphthyl 13,8⁰/₀ der berechneten Menge, also erheblich niedriger wie bei der β, β -Verbindung.

C. Verkettungen bei der katal. Hydrierung von aromatischen Dihalogenverbindungen

Mit Georg Mathauser

Versuche mit p-Dibrombenzol

Die früher beschriebene Hydrierung [Ber. **62**, 2612 (1929)] wurde unter Bedingungen eingeleitet, die — wie aus den einleitenden Darlegungen ersichtlich — für die Verkettung der Benzolkerne sehr ungünstig waren; neben geringen Mengen von Diphenyl und Terphenyl (1,4-Diphenylbenzol) konnte damals nur noch ein hochschmelzendes (325—330°), bromhaltiges Hydrierungsprodukt gewonnen werden, in dem ein nicht einheitliches Bromquaterphenyl vermutet wurde.

25 g p-Dibrombenzol
 370 ccm 5⁰/₀ige methylalkoholische Kalilauge
 30 ccm Wasser
 12 g Katalysator (mit 1¹/₂⁰/₀ Pd)
 4 g Hydrazinhydrat
 5 Stunden bei 150° (12 atü).

Die Halogenabspaltung erwies sich als 100⁰/₀ig.

Der Katalysator wurde heiß abfiltriert und mit siedendem

Alkohol nachgewaschen. Aus den vereinigten alkoholischen Lösungen kam beim Erkalten ein farbloses, krystallines Produkt zur Ausscheidung, das sich identisch erwies mit Terphenyl (1,4-Diphenylbenzol), während beim Einengen des alkoholischen Filtrats Diphenyl gewonnen wurde, das noch mit etwas Terphenyl vermenget war. Der Katalysator wurde zunächst mit Benzol, dann mit Xylol ausgekocht. Der benzolische Auszug enthielt im wesentlichen Terphenyl, während Xylol noch etwas Terphenyl, aber hauptsächlich Quaterphenyl (304^o) aufgenommen hatte, welches durch Umkrystallisieren aus Benzol in reiner Form erhalten wurde.

Nachdem der wiederholt extrahierte Katalysator immer noch eine erhebliche Menge an organischem Material enthielt und das Aussieden mit anderen Lösungsmitteln (Mesitylen, Pyridin, Chinolin) einen durchgreifenden Erfolg nicht mehr hatte, führte schließlich die Beobachtung, daß das dem Katalysator anhaftende, unlösliche Produkt sublimierbar ist, zum Ziel. Der Katalysator wurde in einem Glasrohr mittels eines regulierbaren elektrischen Röhrenofens auf 290^o, also bis wenig unterhalb des Schmelzpunktes des Quaterphenyls (320^o), erhitzt und gleichzeitig das Rohr bis auf 20 mm mittels der Wasserstrahlpumpe evakuiert; diese Vorsicht beim Erhitzen war geboten, um ein Zusammenbacken der Katalysatormasse zu verhüten, die sich späterhin beim Sublimieren in höherer Temperatur ungünstig auswirkt. Nach 5 Stunden hatte sich, wenn Temperatur und Druck konstant geblieben, das Sublimat in dem kalten Teil des Rohres in scharf abgegrenzten Ringen an der Rohrwandung abgesetzt, und zwar waren 3 Regionen zu unterscheiden. Der dem Katalysator zunächst liegende Anteil — nur geringe Spuren — besaß höheren Schmelzpunkt, dann folgte als Hauptordnung Quaterphenyl und schließlich noch in geringer Menge Terphenyl. Nun wurde die Sublimation weitere 5 Stunden bei 350^o fortgesetzt und neben wenig Terphenyl zu etwa gleichen Teilen Quaterphenyl und ein bei 360^o schmelzender Körper gewonnen. In 3 weiteren Operationen wurde der Druck mittels Pfeifferscher Ölpumpe auf 0,1 mm herabgesetzt und die Temperatur je 8 Stunden bei 400^o, dann bei 450^o und schließlich bei 500^o gehalten. Auf diese Weise wurden 3 Hauptfraktionen gewonnen, deren Schmelzpunkte unscharf bei 350^o,

420° und 500° lagen. Da wegen der Schwerlöslichkeit dieser Substanzen Trennungen mittels Solvenzien nicht in Betracht kommen, mußte die weitere Reinigung durch fortgesetzte fraktionierte Sublimation in der oben angegebenen Weise vorgenommen werden. So gelang es, 3 Substanzen mit den Schmelzpunkten 395°, 475° und 545° zu isolieren. Der bei 475° schmelzende Körper kann nur das zuerst von Pummerer und Büttner¹⁾ aus Jodterphenyl dargestellte Sexiphenyl sein, während, aus den Schmelzpunkten zu schließen, in der bei 395° schmelzenden Substanz das Quinquiphenyl und in der höchstschmelzenden das Septiphenyl vorliegen dürfte. Aus Mangel an einem geeigneten Lösungsmittel (geprüft wurden Campher, Borneol, Dibrompinen, Acenaphthen und Chrysen) mußte leider auf die Bestimmung der Mol.-Gewichte verzichtet werden. Die folgende Tabelle

	Schmp.	Ausbeute
Diphenyl	70°	21 %
p-Terphenyl	210°	14 %
p-Quaterphenyl	320°	10 %
p-Quinquiphenyl	395°	2 %
p-Sexiphenyl	475°	0,7%
p-Septiphenyl	545°	0,2%

zeigt die vollständige, bei der katalytischen Hydrierung des p-Dibrombenzols entstehende Reihe von Benzolketten bis zu 7 Gliedern. Die zwischen Diphenyl, Terphenyl und Quaterphenyl sehr verschiedenen Schmelzpunktdifferenzen schwanken oberhalb des Quaterphenyls nur noch zwischen 70 und 80°, so daß hier ein Schluß auf die Molekulargröße aus dem Schmelzpunkt erlaubt erscheint. — Die in der Tabelle verzeichneten Ausbeuten beziehen sich auf die reinen Substanzen, deren Isolierung naturgemäß mit Verlusten verbunden ist. Bemerkenswert ist, daß die oben angeführte Trennungsmethode sich nur bei den p-Ketten anwenden ließ; die in Metastellung

¹⁾ Ber. 57, 84 (1923). Die hier vorgeschlagene Nomenklatur der Arylketten haben wir übernommen, jedoch setzten wir, nachdem jetzt auch Ketten mit Verknüpfung in Metastellung vorliegen, zur Unterscheidung vor den betreffenden Namen p oder m, also p-Terphenyl und m-Terphenyl.

verknüpften Derivate sublimieren nicht, sondern destillieren im Vakuum.

Hydrierung von m-Dibrombenzol¹⁾

1. Im Autoklaven

40 g m-Dibrombenzol	$T: 140^{\circ}$
600 ccm methylalkoholisches Kali (5 ⁰ / ₀ ig)	$p: 10 \text{ atü}$
60 ccm Wasser	$Z: 2\frac{1}{2} \text{ Stunden}$
20 g Katalysator (1 ⁰ / ₀ Pd)	
7 g Hydrazinhydrat.	

Der Katalysator wurde abgesaugt, mit kaltem Alkohol nachgewaschen, die gesamte alkoholische Flüssigkeit unter Benutzung eines Widmer-Aufsatzes zum größten Teil abdestilliert und der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei ging Diphenyl über: 1,22 g = 9,46⁰/₀ von 12,89 g der theoretisch möglichen Menge an enthalogenisiertem Produkt. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil wurde mit Äther ausgeschüttelt, wobei ein dickflüssiges, gelbes Öl aufgenommen wurde (1,9 g), aus dem nach längerem Stehen farblose Nadeln krystallisierten, die durch Abpressen auf Ton von dem Öl befreit wurden, nachdem letzteres durch fraktioniertes Lösen sich nicht entfernen ließ. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden flache Nadeln erhalten, die bei 85⁰ schmolzen (0,7 g Reinprodukt). Die Substanz ist identisch mit dem bereits bekannten²⁾ 1,3-Diphenylbenzol (m-Terphenyl). Eine Mikromol.-Gewichtsbestimmung nach Pregl ergab den entsprechenden Wert:

0,270 mg Subst. in 3,048 mg Campher. $\Delta = 15,0^{\circ}$.

$C_{18}H_{14}$ Ber. M = 230 Gef. M = 236

Aus dem Katalysator wurde das Calciumcarbonat durch verdünnte Salzsäure herausgelöst, wobei gleichzeitig noch vorhandenes Kaliumbromid entfernt wurde. Der getrocknete Rückstand wog 8 g, wovon 200 mg auf Pd kommen, das erhaltene Hydrierungsprodukt beträgt demnach:

¹⁾ Aus m-Bromanilin, indem dies in bromwasserstoffsaurer Lösung diazotiert und die Diazoniumlösung in auf dem Wasserbad erwärmte Kupferbromidlösung eingetragen wurde. Ausbeute 65⁰/₀.

²⁾ Schmidt u. Schulz, Ann. Chem. **203**, 129 (1880).

7,8 g (8 g — 0,2 g Pd)
 1,22 g Diphenyl
 1,9 g Öl mit m-Terphenyl

10,92 g = 86% der berechneten Ausbeute (= 12,89 g)

an halogenfreiem Hydrierungsprodukt. Die nicht gefaßten 14% sind auf Rechnung von nebenher entstandenem Benzol zu setzen. Das Pd-haltige Hydrierungsprodukt (8 g) wurde nun mit verschiedenen Lösungsmitteln extrahiert, wobei folgende Rohprodukte erhalten wurden.

	Menge
Mittels Alkohol (2 × 80 ccm) nicht erstarrendes Öl	1,65 g
„ Benzol bei 20° (2 × 50 ccm) Schmp. 125—170°	} 5 g
„ Benzol bei 50° (2 × 50 ccm) Schmp. 125—210°	
„ Xylol bei Siedetemp. (3 × 25 ccm) Schmp. 200—240°	0,15 g
„ Mesitylen „ „ (3 × 25 ccm) „ 215—238°	0,10 g
„ Pyridin „ „ „ 230—250°	0,18 g
„ Nitrobenzol „ „ „ 265—280°	0,40 g
„ Chinolin „ „ „ 307—315°	0,20 g

Aus den Benzol- und Xylolauszügen ließen sich durch fraktioniertes Lösen und Krystallisieren aus Benzol-Alkohol, darauf durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Xylol-Alkohol, bis ein konstanter Schmelzpunkt erreicht war, die unten beschriebenen Benzolketten in reinem Zustand gewinnen. Die Körper zeigten sämtlich die Eigenschaft, wenige Grade vor dem Schmelzen zu erweichen; die Temperatur des beginnenden Erweichens ist zur Charakterisierung beigefügt. Die Kohlenwasserstoffe aus den Benzol- und Xylolauszügen sind mehr oder weniger leicht löslich in siedendem Xylol, sehr schwer in Alkohol.

1. m-Noniphenyl. Farblose Nadeln aus Xylol-Alkohol. Schmp. 166° (erweicht bei 163°).

Molekulargewichtsbestimmung:

0,409 mg Subst. in 5,117 mg Campher. $\Delta = 4,75^\circ$.

$C_{54}H_{38}$ Ber. M = 686 Gef. M = 673.

2. m-Deciphenyl. Farblose Nadeln aus Xylol-Alkohol. Schmp. 184° (erweicht bei 180°).

8,85 mg Subst. in 89,6 mg Borneol. $\Delta = 4,5^\circ$.

$C_{60}H_{42}$ Ber. M = 762 Gef. M = 777.

3. m-Undeciphenyl. Nadeln. Schmp. 202° (erweicht bei 195°).

0,239 mg Subst. in 2,955 mg Campher. $\Delta = 3,9^\circ$.

$C_{66}H_{46}$ Ber. M = 838 Gef. M = 830.

4. m-Duodeciphenyl. Nadeln. Schmp. 223° (erweicht bei 214°).

0,566 mg Subst. in 5,700 mg Campher. $\Delta = 4,3^\circ$.

$C_{72}H_{50}$ Ber. M = 914 Gef. M = 924.

5. m-Tredeciphenyl aus dem Mesitylenauszug. Nadeln aus Mesitylen. Schmp. 245° (erweicht bei 239°).

0,454 mg Subst. in 4,892 mg Campher. $\Delta = 3,65^\circ$.

$C_{78}H_{54}$ Ber. M = 990 Gef. M = 1017.

Da der Pyridin- und Nitrobenzolauszug durch kolloid gelöstes Palladium grau gefärbt, das Palladium auch durch Umkrystallisieren nicht zu entfernen war, wurden die Produkte im Soxhletapparat mit Chloroform ausgezogen wobei das Palladium restlos im Rückstand blieb. Der Chloroformauszug konnte nun durch wiederholtes Auskochen mit Xylol in einen löslichen und einen unlöslichen Anteil geschieden werden. Beide Teile ließen sich jetzt auch aus o-Dichlorbenzol umkrystallisieren.

6. Der in Xylol lösliche Teil schmolz zunächst bei 276°; beim Umkrystallisieren aus Dichlorbenzol sank der Schmelzpunkt etwas und blieb bei 270—271° (erw. 269°) konstant. Schwach gelbliche, vierseitige Täfelchen mit abgestumpften Ecken. Die Mol.-Gewichtsbestimmung ließ sich wegen der Schwerlöslichkeit des Körpers nicht ganz einwandfrei ausführen; erst bei der 25-fachen Menge Campher war einigermaßen Lösung zu erreichen, immerhin deutet der gefundene Wert auf m-Quatuordeciphenyl hin.

0,205 mg Subst. in 5,297 mg Campher. $\Delta = 1,4^\circ$.

$C_{84}H_{58}$ Ber. M = 1066 Gef. M = 1106.

7. Der in Xylol unlösliche Anteil war halogenhaltig; nach wiederholtem Umkrystallisieren aus o-Dichlorbenzol wurde der Schmelzpunkt konstant bei 292° (erw. 290°) gefunden. Das Molekulargewicht ließ sich nicht bestimmen, da kein Solvens

mit genügendem Lösungsvermögen aufzufinden war. Dem Schmelzpunkt nach dürfte die Verbindung eine Kette mit 15 Benzolkernen enthalten, also dem *m*-Quindeciphenyl $C_{90}H_{62}$ entsprechen.

8. Der Chinolinauszug lieferte ein graues, halogenhaltiges, feinpulveriges Produkt, das auch durch wiederholtes Umlösen aus Chinolin wie aus *o*-Dichlorbenzol von anhaftenden Spuren Palladium nicht zu befreien war. Schließlich wurde aus Dichlorbenzol ein Körper mit dem konstanten Schmp. 321° erhalten, der wahrscheinlich dem Sedeciphenyl $C_{96}H_{66}$ entspricht. Infolge der Schwerlöslichkeit mußte auch hier auf die Bestimmung des Mol.-Gewichts verzichtet werden.

2. Hydrierung bei Siedetemperatur des Alkohols am Rückflußkühler

Zunächst wurde *m*-Dijodbenzol zu hydrieren versucht, da bei diesem die höchste Ausbeute an Benzolketten zu erwarten war. Der Versuch wurde wieder in methylalkoholischem Kali in Gegenwart von reichlich Katalysator und Hydrazin unternommen, dabei zeigte sich jedoch, daß das palladierte Calciumcarbonat in der siedenden Flüssigkeit nicht die normale schwarzgraue Farbe annahm, sondern braun wurde und nach 2-stündigem Kochen der größte Teil des Dijodbenzols noch nicht angegriffen war. Nach weiterem 4-stündigem Sieden hellte sich die Farbe des Katalysators auf, während die Flüssigkeit nun dunkelrot erschien und Palladium mit in Lösung gegangen war. Das Hydrierungsprodukt war mit gefärbten Produkten so stark verunreinigt, daß auf dessen weitere Verarbeitung verzichtet wurde, jedoch konnten wir feststellen, daß der braune unwirksame Katalysator das Halogenid zum Teil adsorbiert hatte. Behandelt man nämlich das mit Alkohol und Chlorform gewaschene Produkt mit Salzsäure, so wird nur das Calciumcarbonat herausgelöst, während der Rückstand Palladium und jodhaltige organische Substanz enthielt. Nach diesem Mißerfolg wurde die Hydrierung von *m*-Dibrombenzol in siedendem Alkohol verfolgt; hier wirkte der Katalysator wieder in normaler Weise. Um einer restlosen Eliminierung des Halogens sicher zu sein, wurde Katalysator und Hydrazin in größerer Menge angewandt wie beim Versuch im Autoklaven.

23 g m-Dibrombenzol
 500 ccm methylalkoholisches Kali (5%ig)
 9 g Katalysator (mit 1% Pd)
 7 g Hydrazinhydrat.

Die Flüssigkeit blieb 2 Stunden im Sieden, wobei von Zeit zu Zeit noch etwas Katalysator und Hydrazin eingetragen wurde. Beim Einengen der vom Katalysator abfiltrierten Lösung kam neben Kaliumbromid zunächst ein farbloses Pulver zur Abscheidung, das nach dem Abkühlen der Flüssigkeit abfiltriert wurde. Es bestand aus erstarrten Öltröpfchen, die gegen 55° schmolzen; ein Rest des gleichen Produktes wurde dem Katalysator durch siedenden Alkohol und durch Äther entzogen. Beim weiteren Abdestillieren der Reaktionsflüssigkeit bis auf etwa 200 ccm fiel ein zähflüssiges, farbloses Öl aus, während in der Lösung vorwiegend Diphenyl verblieb. Da es nicht gelang, die öligen, bzw. in Tröpfchen erstarrten Produkte in krystallinen Zustand überzuführen, wurde die Gesamtmenge (3,4 g) nach nochmaligem Umfällen aus Alkohol im Trockenschrank längere Zeit auf 140° erhitzt, um flüchtige Bestandteile (insbesondere Diphenyl) zu entfernen. Die beim Erkalten glasig erstarrende, halogenfreie Masse schmolz nunmehr gegen 80°; sie wurde in Äther aufgenommen und die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol versetzt. Beim Verdunsten des Äthers zeigten sich nach einigen Tagen auf dem wieder ausgeschiedenen Öl Ansätze zur Krystallisation und beim völligen Verdunsten des Lösungsmittels blühten reichlich farblose Krystalldrüsen aus der zähflüssigen Masse aus. Nachdem die Krystallbildung nach Verlauf von einigen Wochen beendet schien, wurden die Drüsen mechanisch abgetrennt; sie ließen sich aus Äther-Alkohol gut krystallisieren und bildeten nach wiederholtem Umkrystallisieren Nadeln vom Schmp. 112°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Äther, auch löslich in Petroläther, erheblich schwerer in Alkohol.

0,405 mg Subst. in 3,676 mg Campher. $\Delta = 10,3^\circ$.

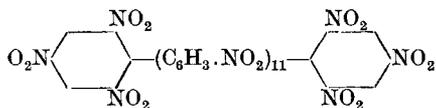
$C_{30}H_{22}$ Ber. M = 382 Gef. M = 372.

Es liegt demnach m-Quinquiphenyl vor.

Die schwer löslichen, hochmolekularen Polybenzole hafteten wieder der Katalysatormasse an, die fraktioniert mit Chloroform extrahiert wurde. Es waren vorwiegend die Ketten mit 11—14 Kernen vorhanden, die aber zum Teil noch Brom enthielten; zweifellos handelt es sich dabei um eine Beimengung von hochmolekularen Bromderivaten, die sich durch Umkrystallisieren nicht entfernen ließen. Bei den wiederholten Hydrierungen des m-Dibrombenzols mit wechselnden Mengen Katalysator und Hydrazin ließ sich feststellen, daß bei energisch einsetzender Wasserstoffentbindung und starker Katalysatorwirkung, d. h. in Gegenwart von großen Mengen Hydrazin und Katalysator, die Ausbeute an den langen Benzolketten mehr und mehr zurückgeht zugunsten der Bildung von Benzol und den Ketten bis zu 5 Gliedern, ein Befund, der mit der eingangs entwickelten Anschauung über die Vorgänge bei der katalytischen Hydrierung mittels Palladium in Einklang steht.

Nitrierung des m-Tredeciphenyls

Nach einigen Versuchen scheinen bei Substitutionsreaktionen sämtliche Glieder der Kette beteiligt zu werden. Da das Tredeciphenyl weder in Eisessig noch in konz. Schwefelsäure entsprechend löslich, wurde es in der 10-fachen Gewichtsmenge rauchender Salpetersäure 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und das Nitrierungsprodukt nach einiger Zeit mit Wasser gefällt. Die erhaltenen gelben Flocken waren nur in Pyridin und Nitrobenzol löslich, aber nicht krystallin zu gewinnen. Der nach Möglichkeit gereinigte Körper schmolz bei 185° unter Aufblähen. Nach einer Stickstoffbestimmung treffen auf die 13 Benzolkerne 17 Nitrogruppen. Bei der Annahme, daß die höhere Nitrierung an den Endgliedern der Kette erfolgt, wäre die Formel



in Betracht zu ziehen; diese Formulierung sei natürlich mit Vorbehalt gegeben.

3,8 mg Subst. 4,66 ccm N (25°, 745 mm).

$\text{C}_{78}\text{H}_{37}\text{O}_{34}\text{N}_{17}$ Ber. N 13,56 Gef. N 13,50

Chlorierung von m-Tredeciphenyl

0,2 g des Kohlenwasserstoffs wurden in 25 ccm Chloroform gelöst und etwas Eisenchlorid zugegeben. Dann wurde getrocknetes Chlor mit CO_2 eingeleitet, 6 Stunden zum Sieden erhitzt, filtriert und die Lösung zur Verdunstung gebracht. Es blieb eine mikrokrystalline gelbliche Substanz zurück, die bei 152° zu erweichen begann und bei 156° geschmolzen war. Wegen der Schwerlöslichkeit des Produktes wurde die Halogenbestimmung nicht nach der katalytischen Methode, sondern nach Carius vorgenommen.

0,053 g Subst.: 0,0685 g AgCl.

$\text{C}_{78}\text{H}_{41}\text{Cl}_{13}$ Ber. Cl 32,06 Gef. Cl 31,98,

Es kommt also auf je 1 Benzol 1 Chlor.

Hydrierung von o-Dibrombenzol

5 g o-Dibrombenzol

100 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali

5 g Katalysator (1% Pd)

5 g Hydrazinhydrat

1 Stunde am Rückflußkühler. Der Katalysator wurde in 3 Portionen nach je 10 Minuten zugegeben und wegen der erschweren Herausnahme des Halogens die erhöhte Menge Hydrazin angewandt.

Die vom Katalysator abfiltrierte Flüssigkeit wurde bis auf etwa 30 ccm abdestilliert, wobei mit dem Alkohol das entstandene Benzol überging. Im Rückstand befand sich nur Diphenyl (etwa 8% der möglichen Menge), das mit Wasserdampf angetrieben wurde; ein nicht flüchtiger grauer Rückstand konnte wegen der minimalen Menge nicht weiter untersucht werden.

8,2 g 3,5-Dibromtoluol

120 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali

10 ccm Wasser

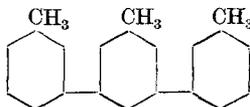
4 g Katalysator ($\frac{1}{2}$ % Pd)

1,5 g Hydrazinhydrat

3 Stdn. im Autoklaven bei 145° . Halogenabspaltung 100%.

Das mit dem Waschalkohol vereinigte Filtrat vom Katalysator wurde unter Verwendung eines Widmer-Aufsatzes eingeeengt und der Rückstand nach Zusatz von reichlich Ätzkali ausgeäthert. Der Auszug blieb noch einige Zeit über Ätzkali stehen und lieferte beim Abdestillieren des Äthers ein gelbes Öl, das beim Destillieren als Hauptfraktion Toluol lieferte. Da aus dem öligen Rückstand ein krystallines Produkt nicht zu bekommen war, wurde er mit Salpeter-Schwefelsäure nitriert, das Nitriergemisch in Wasser gegossen, das Reaktionsprodukt mit Wasser gewaschen und mit Alkohol ausgekocht; dabei ging der größte Teil in Lösung und kam beim Erkalten in gelben Krystallen zur Abscheidung, die nach dem Umkrystallisieren bei 220—225° schmolzen und identisch sind mit 4,4'-Dinitro-3,3'-ditoly¹⁾.

Der Katalysator wurde erschöpfend mit Äther extrahiert und dabei ein Öl gewonnen, das bei 175—250°, der Hauptanteil bei 210—220° überdestillierte; aus letzterem kamen Krystalle zur Abscheidung, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 65° schmolzen. Der Körper erwies sich als m-Tritolyl.



12,2 mg Subst. in 153,8 mg Campher. $\Delta = 11,3^\circ$.

$C_{21}H_{20}$ Ber. M = 272 Gef. M = 280.

Der ölige Rückstand ergab bei der Destillation i. V. eine Fraktion bis 250°, eine zweite bis 300°, die beide zu glasigen, gelben Massen erstarrten, die in Äther, Benzol und Chloroform löslich, aus denen aber einheitliche Produkte nicht zu isolieren waren. Eine Mol.-Gewichtsbestimmung der ersten Fraktion ergab $M = 420$, es dürfte also ein höheres Polytolyl vorliegen.

10 g 2,4-Dibromphenol

100 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali

4 g Katalysator (1% Pd)

1,8 g Hydrazinhydrat.

1¹/₂ Stunden bei 140° im Rührautoklaven. Halogenspaltung 100%.

¹⁾ Ann. Chem. 352, 119 (1907).

Das Filtrat vom Katalysator wurde eingeeengt und nach Ansäuern mit Schwefelsäure der Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat befanden sich 3,4 g = 91% der berechneten Menge Phenol, im Rückstand nur eine geringe Menge eines rotbraunen, schmierigen Produktes. — Das gleiche Resultat zeitigte die Hydrierung in siedendem Methylalkohol. Auch bei anderen Phenolen zeigte sich das gleiche Verhalten, während bei alkyliertem Phenol, dem Anisol, eine Verkettung allerdings nur von 2 Kernen erfolgte.

10 g 2,4-Dibromanisol
 150 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali
 10 ccm Wasser
 6 g Katalysator ($\frac{1}{2}$ % Pd)
 4 g Hydrazinhydrat.

2 $\frac{1}{2}$ Stunden bei Siedetemperatur. Halogenabspaltung 100%.

Das Filtrat vom Katalysator wurde unter Verwendung der Widmer-Spirale eingeeengt, dann mit reichlich Wasser versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung blieb zur Entfernung des aufgenommenen Alkohols längere Zeit über Ätzkali stehen; beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb das Hydrierungsprodukt als reichlich Anisol enthaltendes Öl. Das Anisol wurde durch Destillation entfernt (1,3 g). Der erstarrende Rückstand lieferte durch fraktioniertes Lösen und Krystallisieren mittels Alkohol 1,75 g p,p-Dianisol¹⁾ (Schmp. 175°) und als leichter löslicher Bestandteil 0,1 g o,o-Dianisol²⁾ (Schmp. 155°). In Prozenten der möglichen Mengen sind demnach

31,7% Anisol
 42,7% p,p'-Dianisol
 2,4% o,o-Dianisol

entstanden. Das p,p-Dianisol wurde aus p-Bromanisol in etwas geringerer Ausbeute erhalten (s. oben).

Die folgenden Versuche mit 1,8-Dijod- und Dibromnaphthalin wurden unternommen in der Hoffnung, hier einen neuen Weg zum Perylen zu finden.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1929, I, 725.

²⁾ Beilst. 6, 989.

6,2 g 1,8-Dijodnaphthalin
300 ccm 5%ige methylalkoholische Kalilauge
4 g Katalysator ($1/2\%$ Pd)
4 g Hydrazinhydrat
4 Stunden bei Siedetemperatur.

Die Schwerlöslichkeit des Dijodnaphthalins bedingte die Verwendung einer erheblich größeren Menge Lösungsmittel, die aber, wie schon frühere Versuche ergeben hatten, keinen oder nur unbedeutenden Einfluß auf den Verlauf der Hydrierung ausübt. Zu Beginn des Versuchs war die Flüssigkeit hellbraun, wurde dann schmutzig grün und war zum Schluß rotbraun und zeigte blaue Fluoreszenz. Ferner war nach Verlauf von etwa 2 Stunden der Katalysator nicht mehr grauschwarz, sondern fast farblos geworden, indem das Palladium vom Träger abgelöst und von der Flüssigkeit aufgenommen worden war. Bei einer erneuten Zugabe von etwas Katalysator und Hydrazinhydrat behielt der reduzierte Katalysator seine normale Farbe bei. Die alkalisch alkoholische Flüssigkeit wurde nach Entfernung des Katalysators eingeeengt und der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei eine minimale Menge eines an der Luft sich schnell braun färbenden Öls überging, das nicht weiter untersucht wurde, auch aus der im Destillationskolben zurückgebliebenen Flüssigkeit hatte sich etwas Öl abgeschieden, das seiner geringen Menge wegen ebenfalls nicht weiter untersucht werden konnte, dagegen wurde aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern mit Salzsäure ein schwarzes, öliges Produkt gefällt, das neben reichlich organischer Substanz Palladium, nicht aber Halogen oder Stickstoff enthielt. Möglicherweise liegt hier eine der einleitend angenommenen Organopalladiumverbindungen vor, andererseits könnte auch das Metall kolloid in Lösung gegangen sein, indem die organ. Substanz als Schutzkolloid fungierte. Anders verhielt sich die entsprechende Dibromverbindung:

7,1 g 1,8-Dibromnaphthalin
100 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali
10 ccm Wasser
4 g Katalysator ($1/2\%$ Pd)
3 g Hydrazinhydrat
 $2\frac{1}{2}$ Stunden bei Siedetemperatur, Halogenabspaltung 80%.

Der Katalysator wurde heiß abfiltriert, noch zweimal mit Alkohol ausgekocht und die vereinigten alkoholischen Lösungen nach dem Einengen im Dampfstrom destilliert. Dem Destillat ließ sich mit Äther ein gelbes Öl entziehen, das in 2 Fraktionen aufgefangen wurde:

1. 130—180°
2. 180—210°.

Aus der alkoholischen Lösung der 1. Fraktion fiel Naphthalin an, während die Mutterlauge Tetralin enthielt. Die 2. Fraktion bestand im wesentlichen aus Dihydronaphthalin (Sdp. 210°) neben etwas Tetralin. Die Destillation des öligen Hydrierungsproduktes mußte wegen beginnender Zersetzung bei 210° abgebrochen werden; die Bemühungen aus dem Öl mittels Lösungsmittel einheitliche Körper zu gewinnen, schlugen fehl. Der nicht flüchtige Rückstand von der Wasserdampfdestillation löste sich in Benzol und Chloroform; die intensive Fluorescens dieser Lösungen deutete auf die Gegenwart von Perylen hin, das jedoch wegen der geringen Menge in Substanz nicht zu fassen war. Die Lösungen lieferten nur dickflüssiges Öl, das noch Halogenreaktion gab.

10 g 1,6-Dibrom- β -naphthol
100 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali
3 g Katalysator (1% Pd)
1,2 g Hydrazinhydrat.

1 $\frac{1}{2}$ Stunde bei 140° im Rührautoklaven. Halogenentspaltung 100%.

Die vom Katalysator befreite und eingeengte Reaktionsflüssigkeit wurde angesäuert und ausgeäthert, dann der Äther nach Trocknen abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation i. V. (15 mm) unterworfen. Als 1. Fraktion ging β -Naphthol über, dann folgte bei 180° ein rötliches Krystallisat; der Rückstand bildete ein harzig erstarrendes, schwarzrotes Öl (etwa 1 g), das sich oberhalb 300° wieder verflüssigte und von keinem Lösungsmittel aufgenommen wurde. Vermutlich liegt hier ein durch Verkettung von mehreren Naphtholen entstandenes Produkt vor. Die krystallin erstarrende 2. Fraktion wurde durch Digerieren mit Alkohol von beigemengtem β -Naphthol befreit und erwies sich nach mehrmaligem Um-

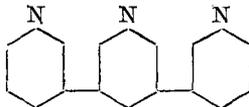
krystallisieren als 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl vom Schmp. 212°. Ausbeute des gereinigten Produktes 0,1 g.

Hydrierung von 3,5-Dibrompyridin.

25 g Dibrompyridin
300 ccm 5%iges methylalkoholisches Kali
30 ccm Wasser
12 g Katalysator ($\frac{1}{2}$ % Pd)
5 g Hydrazinhydrat.

$3\frac{1}{2}$ Stunden bei 145° im Röhrautoklaven. Halogenabspaltung quantitativ.

Der Katalysator wird heiß abfiltriert, wiederholt mit Methanol ausgekocht und die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten unter Benutzung eines Widmeraufsatzes eingeeengt, wobei zurückgebildetes Pyridin zum Teil mit übergeht. Der Rückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen; das entstandene 3,3'-Dipyridyl erwies sich als ziemlich schwer flüchtig, so daß im Rückstand noch ein gewisser Anteil verblieb; es wurde aus dem Destillat als Pikrat isoliert und als solches identifiziert (gelbes, mikrokrystallines Salz, Schmp. 232°). Aus dem Rückstand von der Wasserdampfdestillation hatte sich ein braunes, flockiges Produkt abgeschieden, das von noch beigemengtem Dipyridyl mit heißem Wasser befreit werden konnte; es ist in Pyridin und o-Dichlorbenzol bei Siedetemperatur löslich und wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus o-Dichlorbenzol als eine bei 249—251° schmelzende, schwach braungraue Substanz in einer Ausbeute von 1,5 g erhalten, in der Terpyridyl (β,β -Dipyridylpyridin)



vorliegen dürfte.

5,16 mg Subst. 0,82 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{15}H_{11}N_3$ Ber. N 18,03 Gef. N 18,09

10,6 mg Subst.: in 0,172 g Borneol. $\Delta = 9,45^\circ$.

Ber. M = 233 Gef. M = 232

Der Katalysator gab bei zweimaligem Auskochen mit je 100 ccm Chloroform noch eine geruchlose, braune Masse ab,

die von siedendem o-Dichlorbenzol aufgenommen wurde bis auf einen geringen Rückstand, der bei 300—330° schmolz, wegen seiner Schwerlöslichkeit aber nicht weiter zu reinigen war. Der beim Erkalten der Lösung anfallende Körper zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Dichlorbenzol, in dem er erheblich schwerer löslich ist als das Terpyridyl, den konstanten Schmp. 290°, während die Mutterlaugen noch etwas Terpyridyl enthielten.

Leider mußten wir auf die Bestimmung des Mol.-Gew. verzichten, da kein geeignetes Lösungsmittel aufzufinden war. Auch die Hoffnung, mit Hilfe eines Salzes Aufklärung zu bekommen, schlug fehl. Das salzsaure Salz ließ sich erhalten, indem man die Base in konz. Salzsäure löste und das Salz durch Zugabe von Alkohol ausfällte. Der zunächst flockige Niederschlag wurde beim Erwärmen der Flüssigkeit gut filtrierbar. Das im Exsiccator getrocknete Produkt wies einen Chlorgehalt von 3,9% auf; der Wert ist aber nicht zuverlässig, da sich späterhin zeigte, daß das Salz beim Lagern Säure verliert.

Beständiger erwies sich das Perchlorat, das aus der salzsauren Lösung der Base durch Perchlorsäure als farbloser, mikrokristalliner Niederschlag gefällt wird.

5,87 mg Subst.: 0,414 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{20}H_{14}N_4(HClO_4)_4$ Ber. N 7,86 Gef. N 8,03

Da auf jeden Pyridinkern 1 Mol. Säure trifft, bringt das Salz keine Aufklärung über die Molekulargröße der Base; man bleibt deshalb einstweilen in der Beurteilung auf die Schmelzpunktdifferenz angewiesen, die für Quaterpyridyl spricht.

In folgender Tabelle seien die aus dem Dibrompyridin gewonnenen Hydrierungsprodukte mit Schmelzpunkten und Ausbeute zusammengestellt:

	Schmp.	Ausbeute
Dipyridyl	68°	30%
Terpyridyl	249—251°	18%
Quaterpyridyl (?)	290°	5%
Quinquipyridyl (?)	330°	2%

Hydrierung des symm. Tribrombenzols.

- 26 g Tribrombenzol
 300 ccm 8⁰/₀iges methylalkoholisches Kali
 20 ccm Wasser
 10 g Katalysator (1⁰/₀ Pd)
 8 g Hydrazinhydrat.

3 Stunden bei 145⁰ im Autoklaven. Halogenabspaltung 100⁰/₀. Da das entbromierte Produkt nur $\frac{1}{4}$ des Gewichts vom angewandten Bromid betragen kann, wurde noch zweimal eine gleiche Menge Tribrombenzol hydriert.

Das Filtrat vom Katalysator wurde mit dem Waschalkohol vereinigt und unter Verwendung des Widmeraufsatzes eingeeengt, wobei ein Teil des entstandenen Benzols mit überging. Der Rückstand wurde mit Wasserdampf behandelt, der außer dem restlichen Benzol (11⁰/₀) Diphenyl abtrieb; dann kam überhitzter Wasserdampf zur Verwendung, der ein Destillat mit Terphenyl lieferte. Dem nunmehr bleibenden, nicht flüchtigen Rückstand konnte mit Äther ein Öl entzogen werden, aus dessen alkoholischer Lösung beim Verdunsten zunächst dickflüssige Öle anfielen, aus denen kein Krystallisat zu gewinnen war; aus den letzten Mutterlaugen krystallisierte noch etwas Terphenyl aus. Die Katalysatormasse enthielt den größten Teil des Hydrierungsproduktes, das ihr folgendermaßen entzogen wurde:

	Erhaltene Menge
1. Mit siedendem Alkohol (4×60 ccm).....	2 g
2. Mit Benzol bei 20 ⁰ (2×60 ccm) }	15 g
Mit siedendem Benzol (5×60 ccm) }	
3. Mit siedendem Xylol (2×60 ccm)	3 g
4. Mit siedendem Mesitylen (100 ccm)	sehr gering
5. Mit siedendem Dekalin (100 ccm).....	sehr gering

Im ganzen wurden 89⁰/₀ verkettetes Material genommen. — Die alkoholischen Auszüge enthielten Öle, aus denen erstarrende Anteile nicht zu isolieren waren. Auch der Auszug mit kaltem Benzol ergab ein nicht erstarrendes Öl; als dieses jedoch mit Eisessig ausgekocht und der Rückstand mit Xylol aufgenommen wurde, kam aus dieser Lösung ein mikrokrystallines Produkt zur Abscheidung, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Xylol schließlich in farblosen Drusen krystallisierte; es beginnt bei 235⁰ zu erweichen und schmilzt bei 241⁰.

9,3 mg Subst. in 96,3 mg Borneol ($K = 36$). $\Delta = 1,5^\circ$.

Gef. $M = 2300$ (entsprechend etwa 30 Benzolkernen)

Aus den Auszügen mit siedendem Benzol und Xylol erhielten wir Öle; deren Lösungen in Xylol lieferten feine Krystalldrusen, aus denen durch fraktioniertes Lösen und Krystallisieren schließlich folgende Körper mit konstanten Schmelzpunkten gewonnen werden konnten.

I. Schmp. 235—241°, identisch mit den oben beschriebenen.

II. Schmp. 259—261°.

III. Schmp. 280—285°.

Molekulargewichte:

II. 3,6 mg Subst. in 46,5 mg Borneol. $\Delta = 2,2^\circ$.

Gef. $M = 1252$ (entsprechend etwa 16 Benzolkernen)

III. 7,9 mg Subst. in 68,3 mg Borneol. $\Delta = 2,5^\circ$.

Gef. $M = 1650$ (entsprechend etwa 22 Benzolkernen)

Beim fraktionierten Lösen von II und III blieben zunächst kleine, nahezu unlösliche Partikel zurück, die gegen 330° schmolzen; das gleiche Produkt enthielten auch die Auszüge des Katalysators mit Mesitylen und Dekalin, ebenfalls in minimaler Menge. Bei I, II und III dürfte es sich um Kohlenwasserstoffe mit verschieden verzweigten Benzolketten handeln.

D. Dihalogenverbindungen mit Halogen in verschiedenen Kernen

Bearbeitet von Franz Strätz und Konrad Zitzmann

1. 4,4'-Dibromdiphenylmethan

Da bei Siedetemperatur des Alkohols nur eine unvollkommene Eliminierung des Broms zu erzielen war, wurde die Hydrierung bei 140° im Rührautoklaven, und zwar mit dem gewünschten Erfolg ausgeführt.

10 g Dibromdiphenylmethan

200 ccm Methanol mit 10 g NaOH

10 g Katalysator ($\frac{1}{2}\%$ Pd)

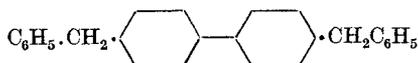
0,8 g Hydrazinhydrat.

Reaktionsdauer $2\frac{1}{2}$ Stunden. Bromabspaltung quantitativ.

Das Filtrat vom Katalysator wurde mit dem Washwasser vom Katalysator, der zur Entfernung anhaftenden Natriumbromids mit heißem Wasser digeriert wurde, vereinigt und auf

500 ccm mit Wasser aufgefüllt, das dabei ausfallende Produkt entfernt und das Bromid volumetrisch bestimmt. Die wäßrig-alkoholische Flüssigkeit ergab beim Ausäthern 2 g Diphenylmethan. Der mittels siedendem Alkohol aus dem Katalysator gewonnene Auszug liefert beim Verdünnen mit Wasser ein flockiges Produkt, das sich identisch erwies mit dem aus der Reduktionsflüssigkeit durch Wasser ausgefällten; es wurde wiederholt aus Methanol, in dem es schwer löslich, umkrystallisiert und so in farblosen Blättchen erhalten, die bei 114—115° zu einem farblosen Öl schmolzen. Leicht löslich in Benzol, kaum in Petroläther.

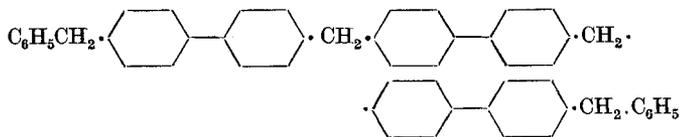
Es liegt Bis-diphenylmethan (4,4'-Dibenzyl-diphenyl) vor. Ausbeute 0,8 g.



5,60 mg Subst. in 71,59 mg Borneol. $\Delta = 8,9^\circ$.

Ber. M = 334 Gef. M = 313

Der Auszug des Katalysators mit heißem Benzol scheidet zunächst einen farblosen, mikrokrystallinen Körper ab, der nach wiederholtem Umkrystallisieren bei langsamem Abkühlen seiner benzolischen Lösung in Blättchen auskrystallisiert, die bei 239 bis 240° schmelzen. Sublimiert nicht; die Schmelze erstarrt krystallin. Schwer löslich in siedendem Benzol, fast unlöslich in Alkohol. Ausbeute 0,7 g. Nach der Mol.-Gew.-Bestimmung haben wir es mit einer Verbindung zu tun, in der die Kerne von 4 Mol. Diphenylmethan miteinander verknüpft sind:



sie sei als p-Quater-diphenylmethan bezeichnet.

4,78 mg Subst. in 50,73 mg Borneol. $\Delta = 5,2^\circ$.

Ber. M = 666 Gef. M = 645

In den Mutterlaugen von Quater-diphenylmethan befindet sich das Ter-diphenylmethan, das mit Alkohol zur Abscheidung gebracht wird. Man krystallisiert es zunächst aus Benzol-Alkohol um; aus Benzol-Petroläther gewinnt man darauf

farblose, derbe Kryställchen, die bei 175° zu sintern beginnen und bei 179—180° schmelzen. Leicht löslich in siedendem Benzol, sehr schwer in Alkohol und Petroläther. Ausbeute 0,7 g.

9,98 mg Subst. in 94,59 mg Borneol. $\Delta = 7,8^\circ$.

Ber. M = 500 Gef. M = 482

Schließlich konnte dem Katalysator durch siedendes Xylol und o-Dichlorbenzol noch ein weiteres Hydrierungsprodukt entzogen werden, das mittels o-Dichlorbenzol zu reinigen und in Krystallkrusten zu erhalten war, die unterm Mikroskop als Haufwerke derber Kryställchen sich zu erkennen gaben. Es lieferte bei 272—275° eine trübe Schmelze, die bei 280° sich klärt. Das Mol.-Gew. ließ sich wegen der Schwerlöslichkeit nicht feststellen. Wahrscheinlich haben wir nach dem Verhalten des Körpers hier das Quinquidiphenylmethan in der Hand, das noch etwas Quater-diphenylmethan enthält, da die Schmelzpunktsdifferenz (vgl. die Tabelle) zu gering erscheint. — Aus den Dichlorbenzol-Mutterlaugen wurde durch Alkohol noch etwas Quater-diphenylmethan gefällt.

	M ber.	M gef.	Schmp.	Differenz
Diphenylmethan	168	—	26°	} 89°
Bis-diphenylmethan	334	313	115°	
Ter-diphenylmethan	500	482	180°	} 65°
Quater-diphenylmethan	666	645	240°	
Quinqui-diphenylmethan (?)	—	—	280°	} 60°
				} 40°

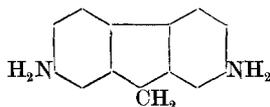
2. 2,2'-Dibromdiphenylmethan

2 g Dibromdiphenylmethan wurden in 60 ccm methylalkoholischem Kali (5%ig) aufgenommen, 2 g Katalysator (mit 1% Pd) und 3 g Hydrazinhydrat hinzugegeben. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde noch 1 g Katalysator und einige Tropfen Hydrazin eingetragen und weitere $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht. Der Katalysator wurde mit heißem Alkohol ausgewaschen und die vereinigten alkoholischen Lösungen mit reichlich Wasser versetzt; das dabei ausfallende Öl erstarrte nach einiger Zeit teilweise krystallin und konnte durch Absaugen auf der Nutsche von dem größeren Teil des anhaf-

tenden Öls (Diphenylmethan) befreit werden. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir so Fluoren in einer Ausbeute von 18% der berechneten Menge; es krystallisierte in farblosen Blättchen vom Schmp. 114°, und seine Identität mit Fluoren konnte außerdem durch Oxydation (mittels Bichromat in Eisessig) zu gelbem Fluorenon vom Schmp. 83° sichergestellt werden. — Hydrazin wurde bei dem vorliegenden Versuch wegen der Orthosubstitution des Halogens in größerer Menge verwendet; allerdings muß, wie eingangs ausgeführt, der Verktettungsvorgang durch die reichliche Zuführung von Wasserstoff quantitativ ungünstig beeinflußt werden, wie dies hier in der geringen Ausbeute an Fluoren zum Ausdruck kommt.

3. 2,2'-Dibrom-5,5'-diamino-diphenyl-methan

3 g Substanz, 30 ccm Methanol mit 1,5 g KOH, 4 g Katalysator (mit 1% Pd) und 4 g Hydrazinhydrat wurden 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das mit Wasser gefällte Hydrierungsprodukt, ein bräunliches Öl, wurde mit Äther aufgenommen und aus dieser Lösung der basische Bestandteil mit alkoholischer Salzsäure in Basen gefällt. Aus der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids wurde durch Natriumsulfat das schwer lösliche Sulfat des Diaminofluorens



gefällt, dessen Menge nur 3,5% der theoretisch möglichen betrug. Die zugehörige Base wurde in Nadelchen vom Schmp. 164° erhalten, die sich an der Luft blau färben und somit als Diaminofluoren zu erkennen waren.

Das Filtrat vom Diaminofluorensulfat lieferte beim Ausfällen mit Natriumsulfat das in Wasser ziemlich leicht lösliche Sulfat des 5,5'-Diamino-diphenylmethans.

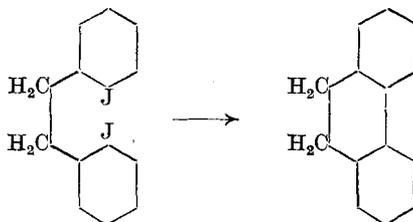
4. 2,2'-Dijoddibenzyl

2,1 g Dijoddibenzol wurden in 100 ccm 5%igem methylalkoholischem Kali gelöst und mit 3 g Katalysator (mit 1% Pd)

sowie 3 g Hydrazinhydrat 1 Stunde gekocht. Nachdem eine Probe ergeben, daß die Halogenabspaltung noch nicht beendet, wurde mit weiteren 2 g Katalysator und ebensoviel Hydrazinhydrat nochmals $1\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt. Aus dem mit Wasser gefällten Hydrierungsprodukt, ein gelbes Öl, konnte mit Wasserdampf Dibenzyl (Diphenyläthan) abgetrieben werden, während der Rückstand bei der Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure orangegelbes Phenanthrenchinon ergab, das, aus Eisessig umkrystallisiert, den bekannten Schmelzpunkt (200°) zeigte.

Ergebnis: Die Hydrierung führt zu

1. Dibenzyl mit etwa 30% der berechneten Ausbeute,
2. Dihydrophenanthren



dessen Menge, errechnet aus dem erhaltenen Phenanthrenchinon, ebenfalls 30% der theoretisch möglichen betrug.

E. Hydrierung von Verbindungen mit aliphatisch gebundenen Halogenen

Bearbeitet von Hans Engelhardt und Franz Strätz

Nachdem einige Vorversuche ergeben hatten, daß die niederen Alphyhalogenide bei unserer Hydrierungsmethode vorwiegend in die entsprechenden Alkohole übergeführt werden, haben wir zunächst das Verhalten des

Benzylchlorid

näher verfolgt. W. Borsche und G. Heimbürger haben schon vor längerer Zeit¹⁾ festgestellt, daß dieses Halogenid in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Palladiumkolloid durch Zuleiten von Wasserstoff sein Halogen gegen Wasserstoff aus-

¹⁾ Ber. 48, 452 u. 850 (1915).

tauscht, d. h. Toluol liefert. Anders gestaltet sich der Vorgang bei unserem Verfahren, das unter der Wirkung der alkoholischen Lauge von vornherein eine partielle Verseifung des Halogenids bedingt.

10 g Benzylchlorid
 100 ccm Äthylalkohol
 5 g KOH in 15 ccm Wasser
 10 g Katalysator (mit $\frac{1}{2}\%$ Pd)
 2 g Hydrazinhydrat.

1 Stunde bei Siedetemperatur.

Der Katalysator wurde heiß abfiltriert, mit heißem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat mit etwa dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Nachdem die Flüssigkeit längere Zeit gestanden, hatte sich Dibenzyl in den bekannten glänzenden Blättchen abgeschieden. Ausbeute 2,1 g = 29% der möglichen Menge. — Der wäßrig-alkoholischen Lösung wurde durch Äther ein Öl entzogen, aus dem ein krystallines Produkt nicht mehr zu gewinnen war; es enthält vermutlich Benzylalkohol bzw. Äthylbenzyläther, ließ sich aber durch fraktionierte Destillation nicht reinigen, da es schon unterhalb des Siedepunktes des Äthylbenzyläthers eine tiefer greifende Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak erlitt, ein Zeichen, daß das Öl auch ein Hydrazinderivat (wahrscheinlich as-Dibenzylhydrazin) enthielt. — Bei der Hydrierung von Benzylbromid erreichte die Ausbeute an Dibenzyl 40% der berechneten.

Nimmt man die Hydrierung in sehr konz. Lösung vor [z. B. 18 g Benzylchlorid, 50 ccm Äthylalkohol mit 7,8 g KOH (1 Mol.), 5 g Katalysator (1% Pd) und 5 g Hydrazinhydrat], so entsteht Dibenzyl höchstens in Spuren, dagegen als Hauptprodukt as-Dibenzylhydrazin und etwas Äthylbenzyläther, Sdp. 185°. Der aktivierte Wasserstoff kommt hier also nicht, bzw. nicht mehr zur Wirkung.

Benzalchlorid

10 g Benzalchlorid in 50 ccm Methanol
 100 ccm Methanol mit 3,4 g KOH (1 Mol.)
 5 g Katalysator ($\frac{1}{2}\%$ Pd)
 1,2 g Hydrazinhydrat.

Um die Einwirkung der Lauge auf das Chlorid gegenüber der des aktivierten Wasserstoffs möglichst hintanzusetzen, ließen wir die Lösung des Chlorids in 50 ccm Methanol und 70 ccm der alkoholischen Lauge im Verlauf einer halben Stunde durch den Rückflußkühler in die siedende Flüssigkeit von 30 ccm Lauge mit Katalysator und Hydrazinhydrat tropfen. Nach einer weiteren halben Stunde wurde vom Katalysator abfiltriert, dieser gründlich mit Wasser und Methanol ausgekocht, die Gesamtflüssigkeit mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt und das vorhandene Cl' titriert. Statt der berechneten Menge (4,4 g) waren nur 2,35 g Chlor ionisiert worden. Das aus der wäßrig-alkoholischen Flüssigkeit krystallin ausgefallene Produkt schmolz bei 190° und krystallisierte aus Benzol-Alkohol in farblosen Nadeln oder Stäbchen. Es erwies sich als α, α' -Dichlor-dibenzyl (α -Stilbendichlorid), $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_5$. Die Ausbeute an dem aus Benzol-Alkohol umkrystallisierten Produkt betrug 1,5 g.

Das Filtrat vom Dichlordibenzyl liefert bei der Destillation mit Wasserdampf 2 g Benzaldehyd, während aus dem nicht flüchtigen Rückstand noch eine geringe Menge eines Öles gewonnen wurde, das beim Versuch, im Vakuum zu destillieren, sich zersetzte.

Nimmt man bei vorstehendem Versuch 2 Mol KOH, so geht die Ausbeute an Dichlordibenzyl auf etwa $\frac{1}{3}$ zurück. — Sehr bemerkenswert erscheint, daß bei der weiteren Hydrierung des Dichlordibenzyls nicht Dibenzyl, sondern Stilben erhalten wird:



1 g Dichlordibenzyl, 150 ccm Methanol mit 0,45 g KOH (2 Mol), 2 g Katalysator (mit $\frac{1}{2}\%$ Pd) und 0,2 g Hydrazinhydrat wurden $1\frac{1}{2}$ Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus dem Filtrat vom Katalysator wurde durch Wasser ein krystallines Produkt gefällt (0,6 g), das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 124° schmolz und sich als Stilben erwies.

Benzotrichlorid

10 g Trichlorid

100 ccm Methanol mit 5,7 g KOH (2 Mol.)

5 g Katalysator ($\frac{1}{2}\%$ Pd)

2 g Hydrazinhydrat.

Das Trichlorid, gelöst in 50 ccm Methanol, wurde mit etwa $\frac{2}{3}$ der Lauge im Verlauf einer Stunde in die mit Katalysator und Hydrazin unter Rückfluß siedende restliche Lauge getropft, dann die Flüssigkeit noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad belassen. Nachdem der Katalysator heiß abfiltriert, wurde er mit Methanol ausgekocht und die vereinigten alkoholischen Lösungen mit etwa dem doppelten Volumen Wasser verdünnt; dabei fiel ein teilweise erstarrendes Öl aus, das, in Äther aufgenommen, nach dem Trocknen und Abdestillieren des Solvens eine in Öl eingebettete Krystallmasse bildete, die durch Absaugen und Waschen mit wenig Äther von dem Öl befreit werden konnte. Die aus Benzol-Alkohol in farblosen Blättern oder Tafeln anfallende Substanz (2,2 g) schmolz bei 148° ; in ihr liegt das sogenannte α -Tolandichlorid (α, β -Dichlor- α, β -diphenyl-äthylen) $C_6H_5 \cdot CCl = CCl \cdot C_6H_5$ vor. Das ölige Hydrierungsprodukt ging bei der Destillation im Vakuum (18 mm) im wesentlichen bei 180° über. Das Destillat erstarrte bald und krystallisierte aus Benzol-Alkohol in wasserhellen Säulen vom Schmp. 61° , die das β -Tolandichlorid darstellen. Ausbeute 0,5 g.

Das bei der Hydrierung von Benzotrichlorid im Schüttelgefäß entstehende Tolantetrachlorid $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5$ (vgl. die Einleitung) wurde in siedendem Alkohol weiter hydriert.

1 g Tetrachlorid

100 ccm Methanol mit 0,7 g KOH (1 Mol)

2 g Katalysator ($\frac{1}{2}\%$ Pd)

0,3 g Hydrazinhydrat

$1\frac{1}{2}$ Stunden bei Siedetemperatur.

Der beim Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser anfallende chlorhaltige Niederschlag wurde wiederholt aus Alkohol krystallisiert; der Schmelzpunkt stieg aber nicht über 140° , während die Angaben über den Schmelzpunkt des Tolandichlorids im Schrifttum zwischen 143 — 153° schwanken. Die alkoholischen Mutterlaugen von dem genannten Produkt enthielten noch einen größeren Anteil, der einen sehr unscharfen Schmelzpunkt aufwies und schließlich in 2 Körper getrennt werden konnte, von denen der eine wieder gegen 140° , der

andere, leichter lösliche, bei 58—60° schmolz. Allem Anschein nach liegen hier die bekannten beiden Formen des Tolandichlorids (α,β -Dichlor- α,β -diphenyl-äthylens) vor. Um schließlich das Verhalten des Tolandichlorids unter den Bedingungen der quantitativen Halogenbestimmung, also bei sehr energischer Hydrierung, kennenzulernen, wurden 0,5 g Dichlorid in 120 ccm 5%igem äthylalkoholischem Kali mit 10 g Katalysator ($\frac{1}{2}$ % Pd) und 1,5 g Hydrazinhydrat 1 Stunde bei Siedetemperatur behandelt. Ergebnis: das Halogen war restlos abgespalten und aus der Reaktionsflüssigkeit konnten 0,2 g Dibenzyl isoliert werden. — Auch Stilben wird unter den letztgenannten Bedingungen zu Dibenzyl hydriert.

o-Chlorbenzylchlorid

gab bei der in bekannter Weise sowohl mit gasförmigem Wasserstoff wie mit Hydrazin durchgeführten Hydrierung im wesentlichen Methyl-o-Chlorbenzyl-äther vom Sdp. 205°. Das orthoständige Halogen wird, wie zu erwarten stand, schwer angegriffen. Dagegen lieferte

p-Chlorbenzylchlorid

(4 g Chlorid in 200 ccm 5%igem äthylalkoholischem Kali, 10 g Katalysator und 5 g Hydrazinhydrat) 0,4 g Dibenzyl und 2,5 g Äthyl-p-chlorbenzyl-äther vom Sdp. 215°. Dies Ergebnis entspricht ganz den bisherigen Erfahrungen: es erfolgte keine Arylverkettung, sondern durch den großen Überschuß an Hydrazin wird das aromatisch gebundene Halogen durch Wasserstoff ersetzt, im übrigen verläuft die Reaktion wie beim Benzylchlorid.

Diphenyl-methylbromid

Angewandt: 5 g Bromid, 100 ccm Methanol mit 1,5 g KOH (1 Mol), 5 g Katalysator (mit 1% Pd) und 5 g Hydrazinhydrat. 1 Stunde bei Siedetemperatur.

Ergebnis: 1. 0,8 g Tetraphenyl-äthan (C_6H_5)₂CH.CH (C_6H_5)₂ (Schmp. 209°, Nadeln, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol), d. s. 25% der möglichen Ausbeute. 2. 2 g Methyl-benzhydryl-äther (C_6H_5)₂CH.O.CH₃ (Sdp. 270°).

In konz. Lauge wurde aus naheliegendem Grunde der Verkettungsvorgang gegenüber der Ätherbildung zurückgedrängt. Analog obigem Bromid verhält sich

Cyclohexyl-phenyl-methylchlorid

Das Chlorid wurde gelegentlich einer anderen Untersuchung von W. Schneidl¹⁾ aus dem entsprechenden Carbinol durch Behandeln mit gasförmiger, trockener Salzsäure gewonnen. Sdp.₁₇: 153°. Schmp. 29°. Angewandt: 2 g Chlorid, 100 ccm Methanol mit 5 g KOH, 3 g Katalysator mit 1% Pd und 3 g Hydrazinhydrat. 2 Stdn. bei Siedetemperatur. Aus dem Filtrat vom Katalysator wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser zersetzt und ausgeäthert. Der ätherische Auszug hinterließ neben Öl einen festen Rückstand; da letzteres sich als leicht löslich in Benzol, aber sehr schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol erwies, wurde der Katalysator mit Benzol ausgekocht, das die Hauptmenge des oben genannten Hydrierungsproduktes aufnahm. Die Substanz (0,8 g) bildete nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol farblose Nadeln, die bei 198—200° schmolzen. Nach dem Ergebnis der Analyse liegt das erwartete Dicyclohexyl-diphenyl-äthan



vor.

0,1247 g Subst.: 0,4108 g CO₂, 0,1104 g H₂O.

C ₂₆ H ₃₄	Ber. C 90,17	H 9,83
	Gef. „ 89,85	„ 9,91.

Phenylbromessigsäureäthylester

Angewandt: 3 g Ester, 100 ccm Methanol mit 5 g KOH, 3 g Katalysator, 4 g Hydrazinhydrat. 1 Stunde bei Siedetemperatur.

Das Filtrat vom Katalysator wurde eingeeengt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, aus dem langsam ein krystallines Produkt zur Abscheidung kam, das sich als α, β -Di-

¹⁾ Dissertation Erlangen 1927, S. 11.

phenylbernsteinsäure, Schmp. 182—184°, erwies. Der Ester war also bei der Hydrierung in der alkoholischen Lauge gleichzeitig verseift worden. Das ölige Produkt war halogenhaltig und vorwiegend Ausgangsmaterial, deshalb auch die Ausbeute an Diphenylbernsteinsäure gering.

Der Versuch, durch Hydrierung der Chloressigsäure zur Bernsteinsäure zu gelangen, verlief negativ; bei einem ersten Versuch entstand Glykolsäure in einer Ausbeute von 36% der berechneten.

F. ω -Bromstyrol

Bearbeitet von Hans-Joachim Hahn

Die Versuche wurden im Rührautoklaven ausgeführt, nachdem sich gezeigt hatte, daß bei Siedetemperatur des Alkohols die Bromablösung sehr unvollkommen blieb (nur etwa 50%).

10 g Bromstyrol

100 ccm 5%iges methylalkoholisches KOH

3 g Katalysator (mit 1% Pd)

1,2 g Hydrazinhydrat

1½ Stunden bei 140° und 10 atü. Halogenabspaltung quantitativ.

In der braungelben Reaktionsflüssigkeit hatten sich glänzende Blättchen abgeschieden. Die Katalysatormasse wurde wiederholt mit Benzol ausgekocht, der Benzolauszug bis auf etwa 10 ccm eingeengt und nun das entstandene Diphenylbutadien durch Alkohol zur Ausscheidung gebracht. Eine geringe Menge konnte noch beim Abdestillieren der alkoholischen Hydrierungsflüssigkeit gewonnen werden, so daß insgesamt 2,9 g = 51,6% an Rohprodukt anfielen. Bei vollkommener Reinigung des Kohlenwasserstoffs, die zunächst durch Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol, Waschen mit Petroläther und schließlich nochmaliges Krystallisieren aus Ligroin erreicht wurde, ging allerdings ein beträchtlicher Teil verloren, so daß an reinstem Produkt noch 1,8 g übrig blieben; immerhin ist die Ausbeute erheblich günstiger als bei den bisher bekannten Darstellungsmethoden dieses Butadienderivats. Das Diphenylbutadien stellte jetzt farblose, glänzende Blättchen dar. Der

Schmelzpunkt 148° , wie die Löslichkeit stimmen mit den Angaben der Literatur überein; jedoch fanden wir im Gegensatz zu letzterem, daß die Substanz in kaltem Alkohol kaum und auch in siedendem nur schwer löslich ist. — Wurden die letzten Mutterlaugen, die bei der Reinigung des Diphenylbutadiens angefallen, weiter eingeengt, so hinterblieb ein dunkles Öl, das beim Erkalten glasig erstarrte. Es wurde von siedendem Alkohol langsam aufgenommen und schied sich beim Erkalten als braungelbe Masse ab, die unter dem Mikroskop als Haufwerke von hellgelben, glasig erstarrten, kugeligen Gebilden erschien. Dies harzartige Produkt wurde bei $69-71^{\circ}$ wieder flüssig. Die analytische Untersuchung deutet darauf hin, daß es sich um ein Polymerisationsprodukt des Diphenylbutadiens, d. h. ein bimolekulares handelt.

0,160 g Subst.: 0,5444 g CO_2 , 0,0993 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}$	Ber. C 93,2	H 6,8
	Gef. „ 92,79	„ 6,94.

5 mg Subst. in 50 mg Borneol. $\Delta = 8,9^{\circ}$.

$(\text{C}_{16}\text{H}_{14})_2$	Ber. M = 412	Gef. M = 400.
----------------------------------	--------------	---------------

Arbeitet man bei der Hydrierung in höherer Konzentration, z. B. mit 20—30 g Bromstyrol in 100 ccm alkoholischer Lauge, so geht die Ausbeute von Diphenylbutadien nicht wesentlich zurück, dagegen entstehen etwas größere Mengen an harzigen Produkten. — Der Versuch, das Diphenylbutadien unter den obengenannten Bedingungen, d. h. mit Palladium und Hydrazin im Autoklaven zum entsprechenden Butan zu hydrieren, verlief ergebnislos; das Butadien wurde zum größten Teil unverändert zurückgewonnen.