

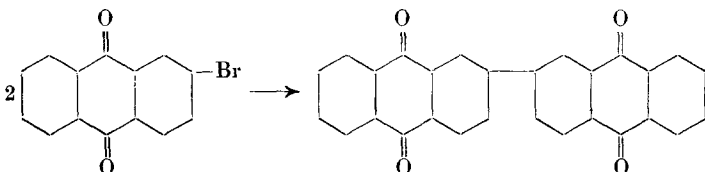
Katalytische Hydrierung von Alkylhalogeniden, II

Von M. Busch, Wilhelm Weber und Hans Zink

(Eingegangen am 17. Januar 1940)

Im Anschluß an die früheren Untersuchungen¹⁾ haben wir zunächst die Hydrierung von Halogenderivaten des Anthrachinons und des Benzanthrone vorgenommen. Sowohl zur Hebung der Hydrierungsreaktion als auch in Rücksicht auf die Schwerlöslichkeit der hier in Betracht kommenden Verbindungen wurden die Versuche meist im Rührautoklaven bei Temperaturen von 130—140° ausgeführt.

2-Bromanthrachinon lieferte unter diesen Bedingungen in methanolischem Kali mit Palladium auf Calciumcarbonat und Zusatz von Hydrazin β - β -Dianthrachinonyl²⁾,



daneben fand sich Anthrachinon, zum Teil als Anthrahydrochinon, in der alkalischen Reaktionsflüssigkeit vor.

2-Chloranthrachinon verhält sich ähnlich wie die Bromverbindung, doch geht — in Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen bei Chlorderivaten — die Ausbeute an Dianthrachinonyl zugunsten der Bildung von Anthrachinon erheblich zurück.

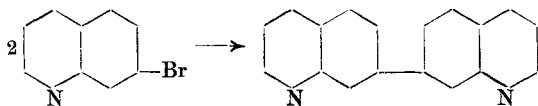
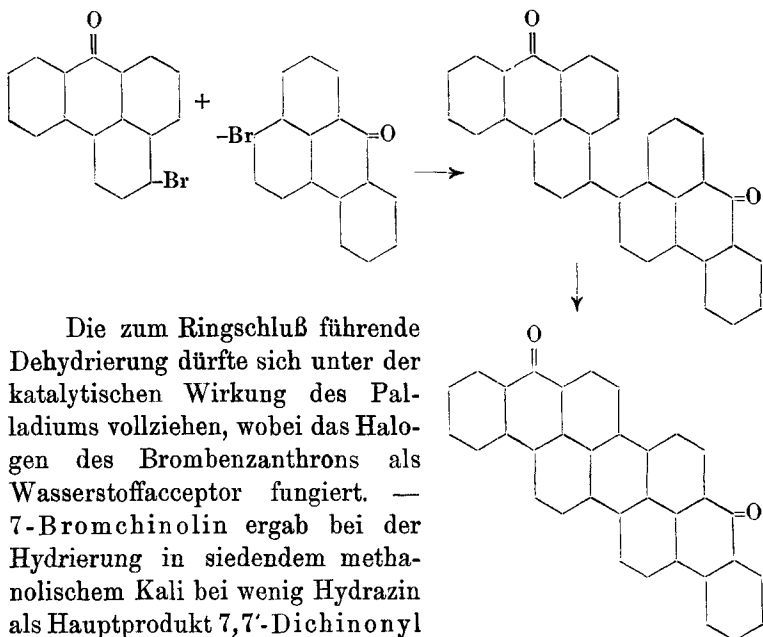
Bei der Hydrierung von 1-Chloranthrachinon konnte bei wiederholten Versuchen nicht eine Spur des entsprechenden

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] **140**, 1—55 (1934).

²⁾ Vgl. R. Scholl, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1089 (1911).

Dianthrachinonyls gefunden werden; es entstand nur Anthrachinon. Dieses Verhalten bei orthoständigem Halogen steht mit den früheren Beobachtungen (a. a. O.) im Einklang.

1-Brombenzanthron ergab bei der Hydrierung nicht das erwartete 1,1-Dibenzanthronyl, sondern einen violetten Farbstoff, der mit Hydrosulfit eine rote Küpe liefert und sich identisch erwies mit Violanthron. Der Prozeß wird durch folgende Formulierung veranschaulicht:

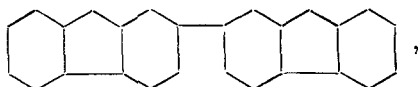


und eine geringe Menge Chinolin, während bei erhöhtem Zusatz von Hydrazin entsprechend den früheren Erfahrungen¹⁾ bei Monohalogenarylen das Halogen gegen Wasserstoff ausgetauscht wird, d. h. Chinolin entsteht.

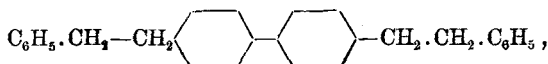
Weiterhin wurden noch einige höher molekulare Dihalogenaryle herangezogen. Die Hydrierung von 9,10-Dibrom-

¹⁾ Vgl. J. prakt. Chem. [2] 140, 8 (1934).

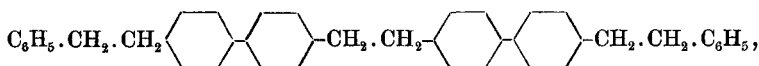
anthracen führte bereits in siedendem Methanol zur restlosen Eliminierung des Halogens, d. h. es ergab sich kein Verkettungsprodukt, sondern nur Anthracen. Wie schon länger bekannt, wird Anthracen durch katalytisch erregten Wasserstoff nicht in *ms*-Dihydroanthracen übergeführt; wir haben also hier die gleiche Erscheinung. Eine Verknüpfung von Anthracenmolekülen erfolgt ähnlich wie bei Halogenalphylen wegen der lockeren Bindung des Halogens nicht; erschwerend dürfte noch die Besetzung der beiden Orthostellungen des Halogens hinzukommen. 2,7-Dibromfluoren bildete reichlich Fluoren zurück, daneben entstand in etwa gleicher Menge Difluorenyl



außerdem höhere, zum Teil fast unlösliche Verkettungsprodukte, aus denen reine, einheitliche Körper nicht zu isolieren waren. Bei der Hydrierung von 4,4'-Dibromdibenzyl konnten außer Dibenzyl das durch Verknüpfung von 2 Mol. Dibenzyl entstandene 4,4'-Diphenyläthyldiphenyl (Bisdibenzyl)



sowie *p*-Terdibenzyl



ferner Quater- und Quinquidibenzyl gewonnen werden, von denen die Mol-Gewichte der beiden letzteren wegen der Schwerlöslichkeit dieser Körper nicht zu bestimmen waren und deshalb aus Schmelzpunkten und Löslichkeit auf die Zahl der hier miteinander verketteten Dibenzylreste geschlossen wurde. 4,4'-Dibrombenzophenon gebot bei der Isolierung der Hydrierungsprodukte insofern eine gewisse Vorsicht, als das Keton in der heißen alkalischen Reaktionsflüssigkeit eine teilweise Spaltung erleidet, die zur Bildung von Säuren und Äthern Anlaß gibt. Außer Benzophenon wurden gefunden *p*-Dibenzophenon (*p-p*-Dibenzoyldiphenyl), sowie Ter- und Quaterbenzophenon, welche letztere durch ihre Ketonnatur als solche erkannt werden konnten; ihre Schwerlöslichkeit verhinderte auch hier die Bestimmung des Mol-Gewichtes. Außer-

dem fanden sich noch geringe Mengen von Produkten vor, die sich über 400° zersetzten und nicht in reinen Zustand überzuführen waren.

Versuche

A. Hydrierung von Halogenderivaten des Anthrachinons und Benzanthrone

Bearbeitet von Wilhelm Weber

2-Bromanthrachinon

5 g 2-Bromanthrachinon wurden mit 3 g Katalysator (CaCO_3 mit 1% Pd), 1 g Hydrazinhydrat in 100 ccm 5%-igem methanolischem Kali + 5 ccm Wasser aufgenommen und im Rührautoklaven $1\frac{1}{2}$ Stunden bei 133° erhitzt, wobei sich ein Überdruck von 10 atü ergab. Nach dem Erkalten hatte sich in der Reaktionsflüssigkeit ein dunkles, breiiges Produkt abgeschieden, das zur Entfernung des mit ihm vermengten Katalysators bzw. dessen CaCO_3 mit verd. Salzsäure behandelt wurde. Dabei hinterblieb ein graugrünes Pulver, dem jetzt noch das Palladium anhaftete. Durch wiederholtes Behandeln mit siedendem Benzol konnte ihm in geringer Menge ein in rotgelben Nadeln kristallisierender Körper entzogen werden, der sich als Anthrachinon erwies. Der in Benzol unlösliche Rückstand wurde nur von siedendem Nitrobenzol in größeren Mengen aufgenommen; aus dieser Lösung oder auch durch Sublimation konnte er rein, und zwar in hellgelben Nadeln gewonnen werden, die bei 384° schmolzen und sich identisch erwiesen mit dem bereits von R. Scholl und W. Neovius¹⁾ dargestellten β, β -Dianthrachinonyl. Die rotgelbe Reaktionsflüssigkeit enthielt Anthrahydrochinon; nach Durchsaugen von Luft wurde durch Fällen mit Wasser eine Substanz gewonnen, die sich bis auf geringe Mengen in Benzol löste und daraus in gelben Nadeln kristallisierte, die bei 272° schmolzen und als Anthrachinon zu erkennen waren.

Die Ausbeute betrug: 2,2 g Dianthrachinonyl = 60,3% und 1,2 g Anthrachinon = 33% der berechneten Menge.

Auch aus 2-Chloranthrachinon ließ sich bei der Hydrierung β, β -Dianthrachinonyl gewinnen.

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 1088 (1911).

Ansatz: 10 g 2-Chloranthrachinon, 1,4 g Hydrazinhydrat, 5 g Katalysator, 200 ccm 5%iges methanolisches Kali.

Temp. = 135°, $p = 10$ atü, $1\frac{1}{2}$ Stunden

Bei vorstehendem Ansatz waren aus der Reaktionsflüssigkeit 5 g Anthrachinon und 2,1 g Dianthrachinonyl, d. h. nur 25% der möglichen Menge zu isolieren. — Verwendet man in vorliegendem Falle Hydrazinhydrat in großem Überschuß (10 g), so bleibt beim Erkalten des Autoklaven noch ein Überdruck von 3 atü durch überschüssigen Wasserstoff. Wie schon in der ersten Abhandlung (a. a. O.) dargelegt wurde, bedingt hohe Wasserstoffkonzentration eine Zurückdrängung der Verkettungsreaktion; so wurde auch hier Dianthrachinonyl nicht gebildet, sondern unter Eliminierung des Halogens nur Anthrachinon bzw. Anthrahydrochinon.

1-Chloranthrachinon

Ansatz: 10 g 1-Chloranthrachinon, 5 g Katalysator, 1,3 g Hydrazinhydrat, 150 ccm methanolisches Kali (5%ig).

Temp. = 133—139°, $p = 10$ —12 atü, $1\frac{1}{2}$ Stunden

Nachdem der Katalysator entfernt, wurde behufs Oxydation des entstandenen Hydrochinons Luft durch die gelbe Lösung geleitet, bis keine Trübung mehr erfolgte. Das ausgefällte Produkt wurde restlos von Benzol aufgenommen und krystallisierte aus dieser Lösung in gelben Nadeln vom Schmp. 273°, identisch mit Anthrachinon. Ausbeute an reinem, umkrystallisiertem Chinon 7,5 g. — Das methanolische Filtrat von Anthrachinon änderte auch bei längerem Durchleiten von Luft seine rote Farbe nicht, dagegen kam beim Ansäuern eine ganz geringe Menge eines gelbbraunen, harzigen Produktes zur Abscheidung, aus dem sich ein reiner, einheitlicher Körper nicht isolieren ließ. — Das Ergebnis der Hydrierung änderte sich auch bei wiederholten Versuchen mit wechselnden Mengen Hydrazin nicht. Bei Orthostellung des Halogens wird die Verkettung zweier Moleküle gehemmt oder ganz verhindert.

6-Chlorbenzanthron

Ansatz: 10 g 6-Chlorbenzanthron, 5 g Katalysator, 1,4 g Hydrazinhydrat, 200 ccm methanolische KOH (5%ig).

Temp. = 140°, $p = 10$ atü, $1\frac{1}{2}$ Stunde

In der Reaktionsflüssigkeit waren derbe Nadeln von Benzanthron auskristallisiert. Der Katalysator wurde durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol von Benzanthron befreit, dann das Calciumcarbonat mit verd. Salzsäure herausgelöst; der Rückstand (1,15 g, einschließlich 25 mg Pd) wurde nur von siedendem Nitrobenzol in größerer Menge aufgenommen und kristallisierte daraus in feinen, gelbgrünen Nadelchen vom Schmp. 371°. Der Körper löst sich in konz. H_2SO_4 kirschrot und war mit Hydrosulfid nicht verküppbar; er stellt das bisher nicht bekannte 6,6-Dibenzanthronyl dar. Ausbeute 13,3%. Eine Verbrennung ergab

$C_{34}H_{18}O_2$ Ber. C 89,09 H 3,93 Gef. C 88,80 H 4,19

1-Brombenzanthron

Ansatz: 5 g 1-Brombenzanthron, 3 g Katalysator, 2 Tropfen Hydrazinhydrat, 100 ccm methanolische KOH (5%-ig), 5 ccm Wasser.

Temp. = 139°, $p = 10$ atü, 1½ Stunden

In der gelben Reaktionsflüssigkeit hatte sich ein blauschwarzes Produkt abgeschieden, das mit dem Katalysator abfiltriert und mittels verd. Salzsäure von Calciumcarbonat befreit wurde. Die noch die geringe Menge Palladium enthaltende organische Substanz erwies sich vollkommen unlöslich in Alkohol, Benzol und Eisessig; Xylol und Pyridin nahmen Spuren mit violetter Farbe und schön roter Fluorescenz auf. Zum Umkristallisieren eignet sich wieder Nitrobenzol, das bei Siedetemperatur größere Mengen der Substanz aufnimmt und diese beim Erkalten der Lösung in glänzenden, dunkel violettblauen Nadeln absetzt; sie schmolzen bei 490—495° u. Zers. Mit Hydrosulfid erhält man eine rote Küpe, die leicht auf Baumwolle aufzieht und ein schönes dunkles Violettblau liefert. Es besteht kein Zweifel, daß in dem Küpenfarbstoff das bekannte Violanthron vorliegt, zumal die Dihydroverbindung im Gegensatz zu Isoviolanthron sich in 4%-iger Natronlauge löst¹⁾ und ferner der Farbstoff von konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe aufgenommen wird²⁾. — Bei obigem Ansatz erhielten wir

¹⁾ Vgl. Lüttringhaus u. Nerresheimer, Liebigs Ann. Chem. 473, 283 (1929).

²⁾ Vgl. Scholl u. Seer, Liebigs Ann. Chem. 394, 172 (1912).

eine Ausbeute von $1,7 \text{ g} = 46\%$ an reinem, krystallisiertem Violanthron; bei Zusatz von 1 g Hydrazinhydrat stieg die Ausbeute auf über 60% , während sie ohne Hydrazin auf etwa die Hälfte zurückging. Als Nebenprodukt fällt stets Benzanthron an, das vermöge seiner Löslichkeit in Benzol aus dem Hydrierungsprodukt leicht zu entfernen ist. — Bei der Hydrierung von 1,6-Dibrombenzanthron entstand ein dunkel olivgrünes Produkt, das noch 5% Brom enthielt; eine reine, einheitliche Substanz ließ sich aus ihm nicht gewinnen, zumal es auch durch Hydrosulfit nicht verküppbar war.

Der I. G. Farben, Hauptlabor. Ludwigshafen, danken wir bestens für die Überlassung der Halogenide.

B. Hydrierung von Bromchinolin und höhermolekularen Dihalogeniden

Bearbeitet von Hans Zink

Hydrierung von 7-Bromchinolin

3 g Bromchinolin wurden in 30 ccm methanolischem Kali (5% -ig) mit $1,5 \text{ g}$ Katalysator ($\frac{1}{2}\%$ -igem Palladium-Calciumcarbonat) und $0,36 \text{ g}$ Hydrazinhydrat $1\frac{1}{2}$ Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dabei wurde das Brom quantitativ abgespalten.

Der Katalysator wurde abfiltriert und mit siedendem Methanol gewaschen, der Waschalkohol mit der Reaktionsflüssigkeit vereinigt und nunmehr der Alkohol unter Benutzung eines Widmer-Aufsatzes zum größten Teil abdestilliert. Aus dem Rückstand wurde entstandenes Chinolin mit Wasserdampf abgetrieben und als Hydrochlorid isoliert, dessen Menge $0,92 \text{ g}$ betrug = $36,8\%$ der möglichen.

Bei der Wasserdampfdestillation hinterblieb eine feste Masse, die sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Alkohol und ziemlich schwer in Äther und Benzol löst. Aus der Lösung in Benzol krystallisiert es in flachen, zu Drusen vereinigten Nadelchen, die bei 171° schmolzen. Die Ausbeute betrug $1,07 \text{ g} = 57,5\%$. Die Substanz erwies sich als das erwartete 7,7-Dichinolyll.

5,705 mg Subst.: 0,5568 ccm N (16°, 721 mm).

Ber. N 10,94 Gef. N 10,93

0,0090 g Subst. in 0,1043 g Borneol: $\Delta = 11,6^\circ$.

$C_{18}H_{12}N_2$ Ber. Mol.-Gew. 256 Gef. Mol.-Gew. 265

9,10-Dibromanthracen

Ansatz: 5 g Dibromanthracen, 0,6 g Hydrazinhydrat, 5 g Katalysator, 120 ccm methanolisches Kali (5%₀-ig), 10 ccm Wasser

wurden 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die Bromabspaltung erwies sich als quantitativ.

Der abfiltrierte Katalysator wurde mit heißem Methanol nachgewaschen und aus den vereinigten alkoholischen Lösungen das Hydrierungsprodukt mit Wasser gefällt. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhielten wir reines Anthracen in einer Ausbeute von 95%₀ der berechneten Menge. Bei einem weiteren Versuch im Autoklaven bei 140° war das Ergebnis das gleiche, ein 2. Reaktionsprodukt wurde nicht gefunden.

2,7-Dibromfluoren

Ansatz: 4,93 g Substanz, 1,2 g Hydrazinhydrat, 10 g Katalysator, 300 ccm methanolisches Kali.

Temp. = 140°, $p = 10$ atü, $2\frac{1}{2}$ Stunden

Die Bromabspaltung betrug 98%₀.

Der Katalysator wurde heiß abgesaugt und auf der Nutsche mit heißem Methanol nachgewaschen. Aus den vereinigten alkoholischen Lösungen wurde unter Benutzung eines Widmer-Aufsatzes der Alkohol zum größten Teil abdestilliert und die konz. Lösung mit Wasser versetzt, bis keine Fällung mehr erfolgte. Das flockig ausgefallene Produkt sei als Fraktion I bezeichnet.

Dem getrockneten Katalysator wurden die ihm anhaftenden Reaktionsprodukte durch Auskochen mit folgenden Lösungsmitteln entzogen: 1. mit 100 ccm Benzol, 2. mit 100 ccm Xylol, 3. mit 60 ccm Nitrobenzol, 4. mit 200 ccm Nitrobenzol.

Aus Fraktion I konnte durch Umkrystallisieren aus Alkohol reines Fluoren vom Schmp. 113—114° gewonnen werden.

Beim Erkalten des Benzolauszuges, kam ein krystallines, gelbliches Produkt zur Abscheidung, das nach wiederholtem

Umkrystallisieren aus Benzol und schließlich aus *o*-Dichlorbenzol in Krystallnadeln vom Schmp. 310—312° gewonnen wurde. Schwerlöslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Alkohol und Äther, leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, weniger in siedendem *o*-Dichlorbenzol. Die Mol.-Gew.-Bestimmung ergab den für Difluorenyl geforderten Wert.

0,482 mg Subst. in 8,7 mg Borneol: $d = 5,8^\circ$.

$C_{26}H_{18}$ Ber. Mol.-Gew. 330 Gef. Mol.-Gew. 341

Difluorenyl fand sich ferner als Hauptprodukt in dem Xylol-Auszug, während aus den Nitrobenzol-Auszügen ein mikrokrystallines, gelbes Produkt, das noch etwas Brom enthielt, abgeschieden wurde (Fraktion III); es schmolz sehr unscharf zwischen 355—375°, wobei es unter schwachem Blasenwerfen in eine braune zähe Masse übergang. Trotz mehrmaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol und *o*-Dichlorbenzol änderte sich der Schmelzpunkt nicht wesentlich, auch blieb die Substanz bromhaltig. Es wurde deshalb von weiteren Reinigungsversuchen Abstand genommen, zumal wegen der Schwerlöslichkeit des Produkts die Bestimmung des Mol.-Gew. aussichtslos erschien.

Da der ausgekochte Katalysator noch eine erhebliche Menge organischer Substanz enthielt, wurde er bis zur Entfernung des Calciumcarbonats mit verd. Salzsäure behandelt; dabei hinterblieben 0,25 g, die noch etwa 50 mg Palladium enthielten. Da dieser Rückstand sich auch in Nitrobenzol als fast unlöslich erwies, wurde auf eine weitere Verarbeitung verzichtet.

Die Hydrierung des 2,7-Dibromfluorens ergab demnach 1. 31% Fluoren, 2. 30% 2,2-Difluorenyl, Schmp. 310—312°, 3. 12% eines bei 355—375° schmelzenden Verkettungsproduktes, aus dem eine reine, einheitliche Substanz nicht zu isolieren war, 4. im Katalysator hinterblieb noch eine fast unlösliche Masse.

4,4'-Dibromdibenzyl

Bei der Einwirkung von Brom auf Dibenzyl in Wasser nach Stelling und Fittig¹⁾ entsteht Dibromdibenzyl nur in

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 137, 267 (1866).

geringer Ausbeute; ein besseres Resultat ergibt sich bei folgendem Verfahren:

Zu einer Lösung von 40 g Dibenzyl und 2 g Jod in Tetrachlorkohlenstoff läßt man die berechnete Menge Brom (70 g) langsam eintropfen, wobei die Temperatur der Lösung bei annähernd 0° gehalten wird. Dann läßt man die Flüssigkeit so lange bei 0° stehen, bis die Bromwasserstoffentwicklung beendet ist. Die Lösung wird nun mittels Bisulfit und Natronlauge von Jod und Bromwasserstoff befreit und nach dem Trocknen mit Calciumchlorid eingeengt. Das nunmehr anfallende Dibromdibenzyl wird durch Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol in langen, derben Nadeln vom Schmp. 216° erhalten. Ausbeute $34\frac{0}{10}$.

Hydrierung: 5 g Dibromdibenzyl, 0,6 g Hydrazinhydrat, 5 g Katalysator, 100 ccm methanolische KOH (5%ig), 2 ccm Wasser.

Temp. = 140°, $p = 10$ atü, $2\frac{3}{4}$ Stunden

Die Bromabspaltung entsprach $97,5\frac{0}{10}$.

Nachdem der Katalysator heiß abgesaugt worden war, krystallisierte beim Erkalten aus der Reaktionsflüssigkeit ein Produkt, das unscharf bei 138—143° schmolz (Fraktion I). Aus dem Filtrat von I wurde durch Wasserdampf 0,47 g Dibenzyl übergetrieben.

Dem Katalysator wurden die mit ihm vermengten Hydrierungsprodukte entzogen durch Auskochen mit 1. 3×50 ccm Benzol, 2. 2×50 ccm Xylol, 3. 3×50 ccm Nitrobenzol.

Aus den Benzolauszügen krystallisierte nach entsprechendem Einengen Fraktion II, während aus der Mutterlauge noch 0,69 g von Fraktion I gewonnen wurde. Der Auszug mit Xylol lieferte beim Erkalten in geringer Menge ein Produkt, das sich beim Erhitzen ähnlich verhielt wie Fraktion III und mit dieser vereinigt wurde, während aus der Mutterlauge eine Substanz anfiel, die einen ähnlichen, unscharfen Schmelzpunkt aufwies wie Fraktion II (190—270°) und deshalb zu dieser gegeben wurde. Nitrobenzol hatte ein Verkettungsprodukt aufgenommen, das unscharf über 280° schmolz (Fraktion III).

Aus Fraktion I konnten durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol perlmutterglänzende Blättchen gewonnen werden, die scharf bei 151° schmolzen. Sehr leicht

löslich in siedendem Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol auch in der Wärme. Es liegt 4,4'-Diphenyläthyl-diphenyl vor, womit auch die Mol.-Gew.Bestimmung übereinstimmt.

4,65 mg Subst. in 45,2 mg Borneol: $d = 9,7^\circ$.

$C_{28}H_{26}$ Ber. Mol.-Gew. 362 Gef. Mol.-Gew. 378

Fraktion II konnte trotz vielfacher Versuche (mit Benzol, Toluol, Xylol, Pyridin, Dichlorbenzol) nicht in reinen, einheitlichen Zustand übergeführt werden. Schließlich ergab sich ein in glänzenden Blättchen krystallisierendes Produkt, das bei 240° zu schmelzen begann, bei 250° eine noch etwas trübe Schmelze bildete, die bei 273° klar war. Wenn auch die Substanz noch nicht ganz einheitlich war, auch noch Spuren von Bromid enthielt, so zeigte die Mol.-Gew.-Bestimmung doch, daß es sich hier um das Verkettungsprodukt von 3 Mol. Dibenzyl, das Terdibenzyl, handeln muß.

5,6 mg Subst. in 63,3 mg Borneol: $d = 5,6^\circ$.

$C_{42}H_{38}$ Ber. Mol.-Gew. 542 Gef. Mol.-Gew. 565

Fraktion III ließ sich in 2 Teile zerlegen, indem man sie aus *o*-Dichlorbenzol fraktioniert krystallisiert. Man löst die Substanz in siedendem Dichlorbenzol, stellt das Gefäß in ein siedendes Wasserbad und filtrierte den bei 100° sich abscheidenden Anteil ab, während man den restlichen Teil beim Abkühlen bzw. Einengen des Filtrats gewinnt. Durch mehrmaliges Wiederholen der Operation und schließlich nochmaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol wurde gewonnen:

1. Eine leichter lösliche Fraktion (IIIa) in Blättchen, die bei 305° zu erweichen beginnt und bei 350° eine noch etwas trübe, rotbraune Schmelze bildet. Das noch schwache Bromreaktion gebende Produkt ist bei 100° ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol, etwas schwerer in *o*-Dichlorbenzol und schwer löslich in den übrigen gebräuchlichen Solventien. Wegen der Unlöslichkeit in Campher und Borneol mußte auf die Bestimmung des Mol.-Gew. verzichtet werden, doch ist anzunehmen, daß in der Verbindung das Quater-dibenzyl vorliegt.

2. Die schwerer lösliche Fraktion (IIIb) erweicht gegen 340° , schmilzt unter gelindem Blasenwerfen über 365° , doch war die Schmelze bei 400° noch nicht ganz klar. Auch hier war infolge der Schwerlöslichkeit der mikrokrySTALLINEN Substanz

die Bestimmung des Mol.-Gew. nicht möglich, doch dürfte sie vorwiegend das Quinqui-dibenzyl enthalten.

In der folgenden Tabelle ist das quantitative Ergebnis der Hydrierung des p,p'-Dibromdibenzyls zusammengestellt.

Schmp.	Verbindung	Mol.-Gew.		Ausbeute in % der berechneten
		Ber.	Gef.	
52°	Dibenzyl C ₁₄ H ₁₄	182	—	17,8
151°	4,4'-Di-(phenyl-äthyl)- diphenyl C ₂₈ H ₂₆	362	378	17,4
240—273° erweicht ab 305°	p-Ter-dibenzyl C ₄₂ H ₃₈	542	565	17,0
erweicht ab 365°	p-Quater-dibenzyl C ₅₆ H ₅₀ (?)	—	—	12,8
	p-Quinqui-di-benzyl C ₇₀ H ₆₂ (?)	—	—	7,5

4,4'-Dibrombenzophenon

zeigte bei der Hydrierung ähnliches Verhalten wie die oben behandelten Dihalogenide.

5,39 g Dibrombenzophenon, 0,65 g Hydrazinhydrat, 10 g Katalysator, 300 ccm methanolische KOH (5% -ig). 2 Stunden bei 140° und 10 atü. Bromabspaltung: 97,4%.

Das Reaktionsgemisch (Katalysator und Verkettungsprodukt) wurde heiß abgesaugt, das beim Erkalten des Filtrats abgetrennte Produkt (Fraktion I) isoliert und das Filtrat weitgehend eingeeengt. Der ölige Rückstand wurde mit Wasser versetzt und, nachdem das vorhandene Alkalibromid titrimetrisch bestimmt, ausgeäthert, darauf mit Schwefelsäure angesäuert und nochmals mit Äther behandelt. Der letztgenannte Ätherauszug, mit Chlorcalcium getrocknet, hinterließ beim Abdestillieren einen geringen Rückstand, der sich zum größten Teil in Ammoniak löste; er bestand demnach aus einer oder mehreren Carbonsäuren, die durch partielle Aufspaltung des Ketons in der alkalischen Hydrierungsflüssigkeit entstanden zu denken sind. Ihre geringe Menge ließ eine nähere Untersuchung nicht zu.

Der erste Ätherauszug (aus der alkalischen Flüssigkeit) gab beim Abdestillieren 1,1 g eines gelblichen, stickstofffreien Öles. Nachdem bei einem Vorversuch aus dem Öl eine bei 110°

schmelzende Substanz, die auf Dibenzhydroläther hindeutete, isoliert werden konnte, wurde das Öl zur Umwandlung in Benzhydrolacetat nach Nef¹⁾ mit Eisessig-Schwefelsäure in Benzhydrolacetat und durch Oxydation in Chromsäure-Eisessig in Benzophenon übergeführt. Aus der mit Wasser verd. Oxydationsflüssigkeit konnte mit Wasserdampf ein gelbes Öl übergetrieben werden, das mit Phenylhydrazin 0,67 g reines Benzophenon-Phenylhydrazon entsprechend 0,45 g Benzophenon lieferte.

Durch Auskochen des Katalysators mit 2×100 ccm Benzol wurde ein Produkt aufgenommen, das sich in der Löslichkeit sowie beim Erhitzen ähnlich verhielt wie Fraktion I und der bei der Wasserdampfdestillation hinterbliebene Rückstand. Die Produkte wurden deshalb vereinigt und der fraktionierten Krystallisation aus Benzol, dann aus Benzol-Alkohol unterzogen. Dabei konnten 40 mg eines schwerer löslichen Anteils (Schmp. 305—315°) abgetrennt werden, während 0,65 g 4,4'-Dibenzoyl-diphenyl (p-Dibenzophenon) vom Schmp. 214° sich ergaben.

Der Katalysator lieferte bei längerem Auskochen mit Nitrobenzol (3×75 ccm) einen Auszug, aus dem sich durch wiederholtes fraktioniertes Krystallisieren aus Nitrobenzol 2 Verkettungsprodukte isolieren ließen, deren Schmelzpunkte zunächst sehr unscharf blieben. Es gelang jedoch, wenn auch mit erheblichen Verlusten, eine Reinigung durch Sublimation i. V. (bei 1 mm Hg) zu erreichen. Trotzdem enthielten die beiden Produkte, die in glänzenden Blättchen vom Schmp. 326—327° bzw. 287—294° sublimierten, noch Spuren von Brom; die Ketonnatur gab sich durch ihre Kondensationsfähigkeit mit Phenylhydrazin zu erkennen, und zwar fielen die Hydrazone in amorphen, gelben Flocken aus. Das Mol.-Gew. ließ sich bei den vorliegenden Hochmolekularen infolge ihrer Schwerlöslichkeit nicht feststellen.

Der Nitrobenzolauszug vom Katalysator hinterließ beim Abblasen des Lösungsmittels mit Wasserdampf einen öligen Rückstand, aus dem sich noch eine geringe Menge Dibenzophenon (vgl. oben) gewinnen ließ.

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 298, 234 (1897).

Der letzte Auszug des Katalysators mit 3×60 ccm Nitrobenzol enthielt nur eine geringe Menge einer grauen Masse, die sich über 400° zersetzt. Der letzte Katalysatorrückstand, aus dem Nitrobenzol nur noch Spuren organischer Substanz herauszulösen vermochte, bildet nach Entfernen des CaCO_3 ein dunkelgraues Produkt, das bis 450° noch nicht zum Schmelzen kam, beim Einbringen in den Kupferblock bei -440° dagegen unter Gasentwicklung in eine schwarze, breiige Masse übergang.

Es ergaben sich bei der Hydrierung des Dibrombenzophenons also folgende Produkte:

Hydrierungsprodukt	Schmelzpunkt	Ausbeute in % der theoret.
Benzophenon isoliert als Phenylhydrazon	137°	16
p-Dibenzophenon	216°	24
Terbenzophenon (?)	$326-327,5^\circ$	13
Quaterbenzophenon (?)	$387-394^\circ$	11
Produkt, das sich zu zersetzen beginnt	gegen 400°	3
Produkt vom Zersetzungspunkt	440°	7

Anschr. d. Verf.: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Max Busch, Erlangen,
Schillerstr. 17