

Eine Synthese des Pyrens

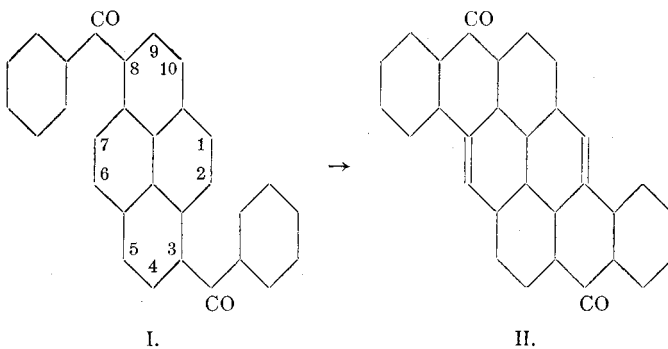
von

Richard Weitzenböck.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1912.)

Den Anstoß zu vorliegender Arbeit gab die Entdeckung von Scholl und Seer,¹ daß 3, 8-Dibenzoylpyren (Formel I) durch Verbacken mit Aluminiumchlorid in den bereits früher auf anderem Wege von Scholl² erhaltenen Farbstoff Pyranthron (Indanthren-Goldorange des Handels; Formel II) übergeht:



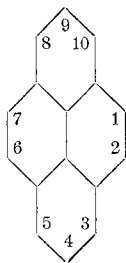
Dieser neue Weg, der auch eine Reihe anderer ähnlich gebauter Farbstoffe zugänglich macht, hat den Besitz einer hinreichenden Menge von Pyren zur Bedingung. Da nun dieses aus den am höchsten siedenden Anteilen des Stein-

¹ M., 33, 1 (1912).

² B., 43, 346 (1910).

kohlenteers — das Stuppfett von Idria, das etwa 20% Pyren enthielt,¹ ist nicht mehr zu haben — nur unter großem Aufwand an Mühe und Zeit gewonnen werden kann, so mochte es wünschenswert erscheinen, nach einer anderen, womöglich weniger mühsamen Methode der Pyrendarstellung zu suchen. Aber auch abgesehen davon, erschien es nicht uninteressant, die aus dem Abbau des Kohlenwasserstoffes erschlossene Struktur auf dem Wege des Aufbaues zu bestätigen. Diesen Gesichtspunkten folgend, habe ich über Anregung von Herrn Prof. Dr. Roland Scholl und anfänglich gemeinsam mit ihm diesen Weg beschritten, und wenn auch das erstgenannte Ziel, die Auffindung einer Darstellungsmethode für Pyren, die der aus Steinkohlenteer überlegen wäre, nicht erreicht worden ist, so ist doch die Synthese des Kohlenwasserstoffes gelungen. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Scholl für die Überlassung des Arbeitsgebietes sowohl wie für die Unterstützung, die er mir im Laufe der Arbeit in jeder Hinsicht zuteil werden ließ, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Unsere Kenntnis vom Baue des Pyrenskeletts verdanken wir den Forschungen von Bamberger und Philip,² aus denen hervorgeht, daß es aus vier kondensierten Benzolkernen nach dem Grundschemata III zusammengefügt ist.



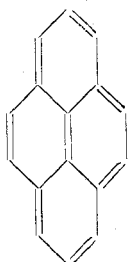
III.

Es ist nun unmöglich, unter Beibehaltung der Benzolformel von Kekulé die abwechselnden doppelten und einfachen

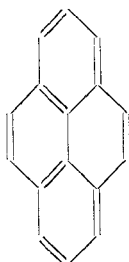
¹ G. Goldschmiedt, M., 2, 7 (1881).

² A., 240, 147 (1887).

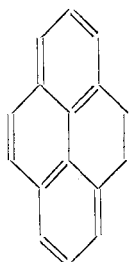
Bindungen in diesem Skelette so zu verteilen, daß daraus vier normale Benzolkerne hervorgehen würden; im Hinblick darauf, daß das Pyren ein farbiger Kohlenwasserstoff ist, hat G. Goldschmiedt¹ die den Tatsachen in weitem Maße Rechnung tragende chinoider Formel IV für das Pyren vorgeschlagen. Man könnte aber die Struktur des Pyrens auch durch die — ebenfalls chinoiden — Formelbilder V und VI darstellen:²



IV.



V.



VI.

Nach der Formel IV erschiene der Kohlenwasserstoff als Abkömmling des Naphthochinons, also des Naphthalins, nach V und VI als Diphenylderivat. Beide Betrachtungsweisen sind durch Tatsachen gestützt: Pyren liefert durch Oxydation die 1, 4, 5, 8-Naphthalintetracarbonsäure³ und läßt sich aus dieser wieder aufbauen,⁴ andererseits läßt sich aus Diphenylabkömmlingen ebenfalls Pyren erhalten, was aus einer Arbeit von G. Mattson⁵ sowie aus den unten mitgeteilten Versuchen hervorgeht. Eine Entscheidung zwischen diesen Formeln dürfte mit unseren heutigen Methoden wohl kaum zu treffen sein; nur eine Tatsache, die zugunsten der Formel VI gedeutet werden könnte, wäre zu erwähnen. Aus Pyren, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid entsteht 3, 8-Dibenzoylpyren⁶ (Formel I);

¹ A., 351, 218 (1907).

² A. Atterberg, B., 11, 1224 (1878). Merz und Weith, B., 16, 2878 (1883).

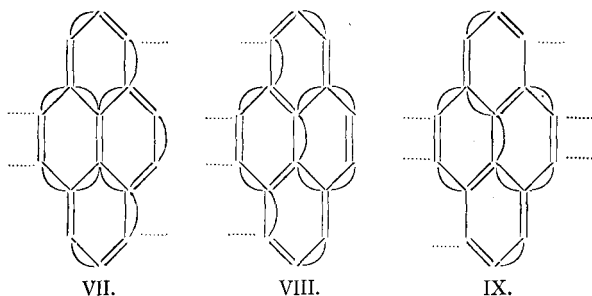
³ Bamberger und Philip, A., 240, 153 (1887).

⁴ Freund, Ch. Z., 1912, 571.

⁵ Ch. Z., 1903, Nr. 95.

⁶ R. Scholl und Chr. Seer, M., 33, 1 (1912).

betrachtet man die drei Pyrenformeln IV, V und VI im Lichte von Thiele's Theorie der Partialvalenzen

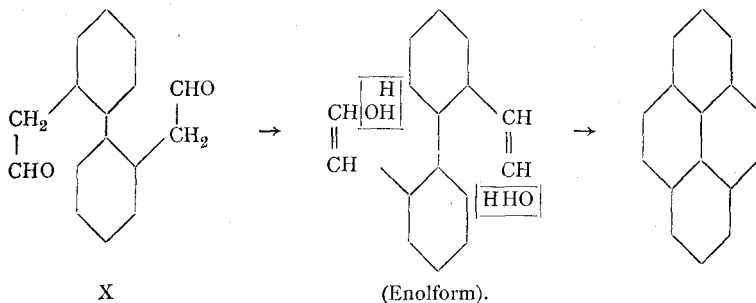


so ergibt die Formel VII (IV) als besonders reaktionsfähige Stellen die Kohlenstoffatome 3, 10, 6 und 7, die Formel VIII (V) die Plätze 5, 8, 6 und 7 = 3, 10, 1 und 2 und die Formel IX (VI) die Orte 3, 8, 2, 1, 6 und 7; die letztgenannte ist also die einzige, welche dem oben genannten Befund Rechnung trägt. Freilich möchte ich auf diesen Umstand nicht allzuviel Gewicht legen; zur endgültigen Entscheidung so heikler Fragen ist diese eine Tatsache wohl kaum geeignet.

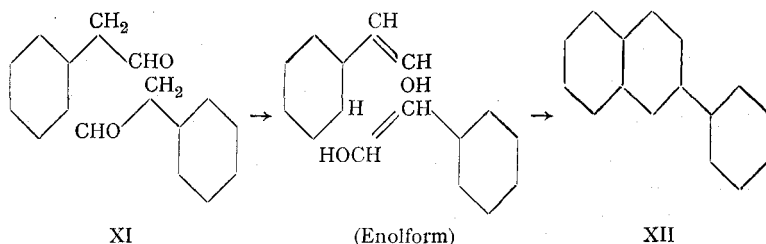
Zwei Reihen von Versuchen wurden angestellt, um zum gewünschten Ziele, dem Aufbau des Pyrengerüstes aus Abkömmlingen des Diphenyls, zu gelangen. Die erste — sie soll als

Versuchsreihe A

bezeichnet werden — sollte zum Biphenylen-2, 2'-diacetaldehyd (X) und von diesem durch Wasserabspaltung zum Pyren selbst führen:



Eine solche Reaktion wäre nicht ohne Analogie, denn Phenylacetaldehyd (XI) geht z. B. unter dem Einfluß kondensierender Mittel in 2-Phenyl-naphthalin (XII) über:¹



Man dürfte also in diesem Falle die Bildung von Pyren wohl erwarten.

Um zu diesem Aldehyd zu gelangen, erschienen mehrere Wege gangbar.

Zunächst versuchte ich aus *o*-Jodzimtsäure nach Ullmann² die Biphenylen-2, 2'-diacrylsäure darzustellen, um aus dieser nach den Verfahren von Erlenmeyer und Lipp³ oder von Weerman⁴ den Biphenylen-2, 2'-diacetaldehyd zu erhalten. Dieser Weg führte jedoch deshalb nicht zum Ziele, weil die Umsetzung des *o*-Jodzimtsäureesters mit Kupferpulver sehr wenig glatt verläuft; wohl gelingt es, aus dem harzigen Reaktionsprodukt die gewünschte Biphenylen-2, 2'-diacrylsäure herauszuarbeiten,⁵ aber die Ausbeute ist so schlecht, daß diese Methode für die Darstellung erheblicher Mengen nicht in Frage kommt. Daß bei der Umsetzung des Jodzimtsäureesters mit Kupferpulver tiefer greifende Veränderungen statthaben, ist auch schon daraus zu ersehen, daß dabei — wenigstens aus dem Methyl ester — Phenanthren gebildet wird.

¹ Zincke und Breuer, A., 226, 24 (1884); Auwers und Keil, B., 36, 3910 (1893).

² A., 332, 38 (1904).

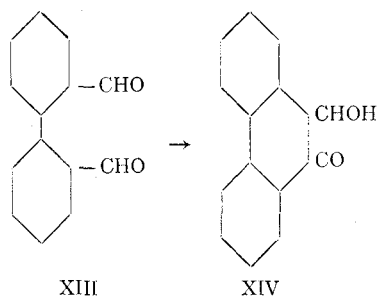
³ A., 219, 182 (1883).

⁴ R., 26, 203; C., 1907, II, 1167; C., 1909, II, 1096; R., 29, 18 (1910); C., 1910, I, 1515.

⁵ Die Angabe, daß *o*-Jodzimtsäuremethyl ester mit Kupferpulver nicht reagiere (Fritz Mayer, B., 44, 2299 [1911]), ist sonach zu berichtigen.

Es gelang jedoch, die gewünschte Biphenylen-2, 2'-diacrylsäure auf einem anderen Wege zu erhalten. Aus *o*-Jodbenzaldehyd stellte ich nach dem von Ullmann¹ für das *p*-Isomere angegebenen Wege den Diphenaldehyd (2, 2'-Dialdehydodiphenyl) dar und unterwarf diesen der Perkin'schen Reaktion; dabei entsteht, wenn auch nicht glatt, die gewünschte Säure.² Ihre weitere Verarbeitung auf Biphenylen-2, 2'-diacetaldehyd wurde jedoch fallen gelassen, da ihre Darstellung doch zu mühsam schien und sich mittlerweile ein bequemer gangbarer Weg gezeigt hatte.

Gelegentlich der Auffindung des Diphenaldehyds³ wurde dessen Verhalten gegen Cyankalium untersucht in der Hoffnung, durch eine Art Benzoinkondensation zu einem Phenanthrenabkömmling zu gelangen.



Diese Hoffnung hat sich erfüllt; es gelingt, durch Oxydation des Reaktionsproduktes Phenanthrenchinon in guter Ausbeute zu erhalten.⁴

Mittlerweile war der dritte Weg betreten worden, der zum Ziele führen sollte. *o*-Jodzimtsäure (am besten darzustellen aus

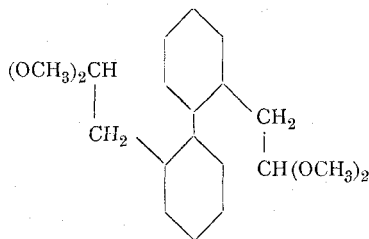
¹ A., 332, 74 (1904).

² Denselben Weg hat fast gleichzeitig Fritz Mayer (B., 44, 2299 [1911]; 45, 1105 [1912]) begangen.

³ Dieser Aldehyd wurde mittlerweile von Kenner und Turner (Soc., 99, 2101 [1911]; C., 1912, I, 244) auf anderem Wege dargestellt.

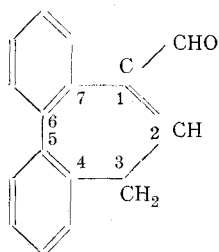
⁴ Diese Synthese des Phenanthrenchinons wurde von mir schon im Wintersemester 1910/11 ausgeführt. Zu Beginn des Wintersemesters 1911/12 hat sie dann Herr Dr. Fritz Mayer nach einer brieflichen Mitteilung an Herrn Prof. Scholl unabhängig von mir aufgefunden und mit unserer Zustimmung in B., 45, 1105 (1912) veröffentlicht.

dem *o*-Jodbenzaldehyd nach Perkin) wurde über das Amid nach dem Verfahren von Weerman zu *o*-Jodphenylacetaldehyd abgebaut und dieser in Form seines Dimethylacetals mit Kupferpulver behandelt. Diesmal verlief die Umsetzung glatt und es entstand in guter Ausbeute das Tetramethylacetal des Biphenylen-2, 2'-diacetaldehyds (XV).



XV

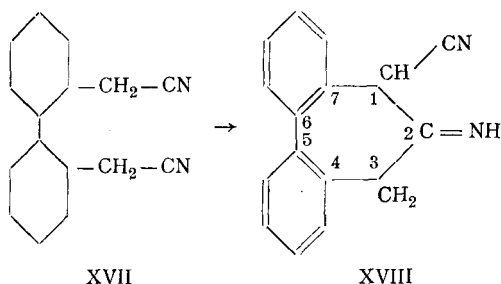
Bei der Verseifung dieses Acetals entstand jedoch nicht der Biphenylen-2, 2'-diacetaldehyd selbst (Formel X), sondern ein Körper, der um die Bestandteile einer Molekel Wasser ärmer ist und dessen Verhalten dazu berechtigt, ihm die Formel



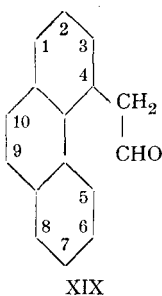
XVI

eines 4,5-6,7-Dibenz- Δ -1,4,6-cycloheptatrien-1-aldehyds (XVI) zuzuschreiben, der also aus dem Biphenylen-2, 2'-diacetaldehyd durch Kondensation des Carbonyls der einen mit der Methylengruppe der anderen Hälfte entstanden ist. Der auffallend leichte Schluß des Siebenringes hat seine Analogie in der Umlagerung, welche 2, 2'-Dicyanomethylbiphenyl (Biphenylen-2, 2'-diacetonitril, Formel XVII) durch Natriumäthylat erleidet und

die glatt zum 1-Cyan-2-imino-4, 5, 6, 7-dibenz- Δ -4, 6-cycloheptadien (XVIII) führt:¹



Man könnte diesem Aldehyd nach seiner Entstehungsweise auch die Formel eines Phenanthryl-4-acetaldehyds (XIX)



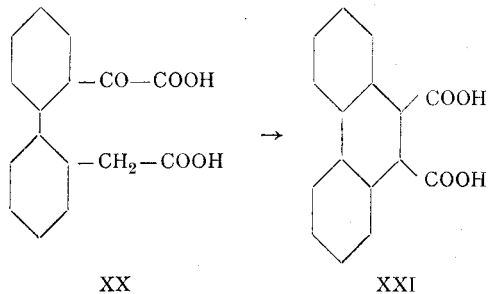
zuzuteilen versucht sein; er wäre dann aus dem Biphenylen-2, 2'-diacetaldehyd durch einseitige Kondensation entstanden und sollte unter energischeren Bedingungen Pyren liefern können. Dies ist jedoch nicht der Fall; auch sein sonstiges Verhalten widerspricht dieser Formel.

Der Aldehyd ist ungesättigt, denn er reagiert augenblicklich mit Kaliumpermanganat und Soda (Benzaldehyd reagiert damit erst nach einiger Zeit) und addiert in Eisessiglösung 2 Atome Brom unter Bildung eines Bromids, das sich ohne Zersetzung umkrystallisieren läßt und erst durch Temperaturen über 100° tiefgreifend verändert wird. Im Gegensatz hierzu ist das durch Addition von Brom an Phenanthren entstehende

¹ Kenner und Turner, Soc., 99, 2101 (1911); C., 1912, I, 244.

Phenanthrendibromid¹ äußerst unbeständig und zerfällt schon beim bloßen Aufbewahren.

Ganz unvereinbar mit der Formel XIX ist schließlich das Ergebnis der Oxydation des Aldehyds, die als einziges faßbares Produkt Phenanthrenchinon liefert, denn aus einem Körper dieser Struktur könnte nur Phenanthrenchinonyl-4-essigsäure oder Phenanthrenchinon-4-carbonsäure entstehen; eine Abspaltung der nicht an der Phenanthrenbrücke sitzenden Carboxylgruppe im Verlauf der Oxydation ist nicht wohl anzunehmen. Dagegen ergibt sich die Bildung von Phenanthrenchinon zwanglos aus der Formel XVI; danach entstände bei der Oxydation zunächst unter Sprengung der Doppelbindung die Säure XX und aus dieser durch intramolekularen Wasserverlust die Phenanthren-9, 10-dicarbonsäure (XXI), welche nun unter Verlust der beiden Brückencarboxyle² Phenanthrenchinon liefert:

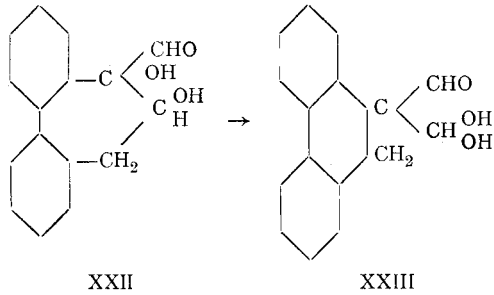


Noch wahrscheinlicher aber verläuft die Oxydation in folgender Weise: es entsteht zunächst der Körper XXII und aus diesem durch Pinakolinumlagerung unter gleichzeitiger Ringverengung³ der Körper XXIII, der dann ebenfalls zu Phenanthrenchinon abgebaut wird.

¹ Fittig und Ostermayer, A., 166, 363 (1873).

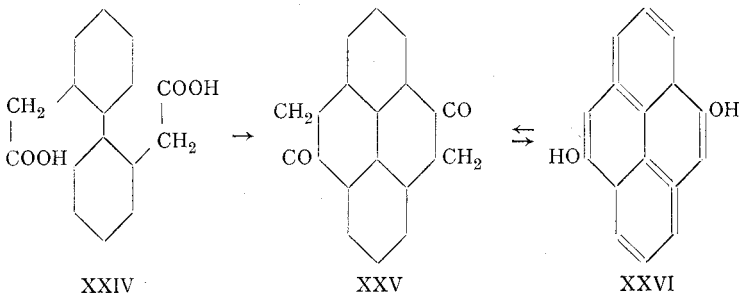
² Vgl. Beilstein, 3. Aufl., II, 1479; Liebermann und Zsuffa, B., 44, 207 (1911).

³ Vgl. Werner und Grob, B., 37, 2887 (1904).



Versuchsreihe B.

Da somit der eben beschriebene Weg nicht zum Pyren geführt hat, versuchte ich dieses Ziel auf andere Weise zu erreichen. Zu diesem Zwecke wurde aus *o*-Bitolyl¹ über das 2, 2'-Dibromomethylbiphenyl und das zugehörige Nitril die Biphenylen-2, 2'-diessigsäure (XXIV) dargestellt,² welche unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel in 1, 6-Dioxyppyren (XXV und XXVI) übergehen sollte.



Dieser Übergang ist der Bildung von 1-Naphthol aus Phenylisocrotonsäure³ und der Entstehung von 5, 11-Dioxychrysen

¹ Ullmann, A., 332, 41 (1904).

² Die diesbezüglichen Versuche waren größtenteils bereits ausgeführt, als eine Abhandlung von Kenner und Turner (Soc., 99, 2101 [1911]; C., 1912, I, 244) über die Darstellung dieser Verbindungen berichtete.

³ Fittig und Erdmann, A., 227, 242 (1885); Fittig, A., 255, 17 (1889).

aus 1,4-Dihydro-2,3-diphenylmuconsäure¹ vollkommen analog, und er hat sich tatsächlich durchführen lassen.

Die Biphenylen-2, 2'-diessigsäure liefert nämlich beim Erhitzen mit wasserfreiem Chlorzink ein Produkt, das sich in Alkalien mit roter Farbe löst und aus dieser Lösung durch Säuren in roten Flocken fällen läßt. Die Ausbeute ist allerdings ziemlich schlecht, da nebenher weitgehende Verharzung eintritt; auch verliefen die Versuche, das Kondensationsprodukt in krystallinischer oder analysenreiner Form zu erhalten, erfolglos. Daß jedoch der Hauptsache nach das erwartete Dioxypyren vorlag, zeigte die Destillation mit Zinkstaub, welche Pyren lieferte, das durch Krystallform, Farbe und Pikrat als solches erkannt wurde.

Weit besser läßt sich aber die Biphenylen-2, 2'-diessigsäure auf dem Umweg über das Chlorid mit Hilfe von Aluminiumchlorid kondensieren. Man erhält so in glatter Reaktion und mit guter Ausbeute einen halogenfreien Körper, der sich zwar vollständig in Alkalien (auch in Soda) löst und aus dieser Lösung durch Säuren in gelben Flocken gefällt wird, der aber ebensowenig wie das mittels Chlorzink erhaltene Kondensationsprodukt krystallisiert zu erhalten war und bei der Analyse stets erheblich zu niedrige Kohlenstoffwerte lieferte. Doch muß auch dieses Produkt zum Großteil aus dem gewünschten 1,6-Dioxypyren bestanden haben, denn die Zinkstaubdestillation lieferte Pyren, das durch Pikrat, Schmelzpunkt und Analyse gekennzeichnet wurde.

Daß die Kondensation der Biphenylen-2, 2'-diessigsäure sowohl mit Chlorzink als auch auf dem Umweg über ihr Chlorid mittels Aluminiumchlorids im wesentlichen den gewünschten Verlauf nimmt, ergibt sich auch aus dem Umstand, daß diese Säure für sich beim Destillieren mit Zinkstaub kein Pyren liefert.

Die Reduktion des Dioxypyrens zum Kohlenwasserstoff läßt sich aber auch ohne Anwendung der Glühhitze durchführen, wenn man sie mit Jodwasserstoff und Phosphor vornimmt. Die Ausbeute ist nicht allzu schlecht; sie beträgt etwa 20%

¹ Beschke, A., 384, 151 (1911).

der Theorie und dürfte sich bei systematischer Ausarbeitung der Versuchsbedingungen wohl noch steigern lassen. Das Produkt wurde durch Pikrat und Schmelzpunkt als Pyren erkannt. Bei den bisher bekannten Bildungsweisen für Pyren wird dessen Gerüst durch hohe Temperaturen zusammengefügt;¹ es liegt somit hier wohl die erste Methode vor, welche gestattet, diesen Kohlenwasserstoff ohne Anwendung brutaler und wenig durchsichtiger Reaktionen aufzubauen.

Was die Verwendbarkeit dieser Methode zur praktischen Darstellung von Pyren betrifft, so kann gesagt werden, daß sie kaum viel größere Mühe machen dürfte als die Abscheidung des Pyrens aus den heute im Handel befindlichen hochsiedenden Teerfraktionen, die etwa 1% an Pyren enthalten. Bei pyrenreicherem Ausgangsmaterial, wie es Graebe² seinerzeit zur Verfügung stand, wird aber das bisher geübte Verfahren wohl vorzuziehen sein.

Wie weit sich der synthetische Weg zum Aufbau von Abkömmlingen des Pyrens eignet, steht dahin und muß künftigen Versuchen vorbehalten bleiben.

Versuche. Reihe A.

o-Jodzimsäuremethylester.

Man verestert *o*-Jodzimsäure wie üblich mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff und erhält so den Ester als gelbliches Öl, das nach längerem Stehen in der Kälte zu schönen Nadeln erstarrt. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zur kalten methyllkoholischen Lösung erhält man feine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 40°.

Der Ester löst sich sehr leicht in organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther, der ihn schwieriger aufnimmt; er kocht unter Atmosphärendruck unter geringer Zersetzung bei 300 bis 310°.

Für die Analyse wurde der Ester über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

¹ Aus der kurzen Mitteilung von Freund (Ch. Z., 1912, 571) ist nichts Näheres zu entnehmen.

² A., 158, 285 (1871).

0·1516 g Substanz: 0·0663 g J (nach Dennstedt).

Gefunden: J 43·73%. Berechnet für $C_{10}H_9O_2J = 288:44\cdot09\%$.

Kupferschmelze des *o*-Jodzimsäuremethylesters.

5 g *o*-Jodzimsäuremethylester und 3 g Kupferpulver werden im Verlaufe von drei Viertelstunden von 200 auf 300° erhitzt. Die Reaktion setzt bei etwa 270° ein, gleichzeitig erscheint im oberen Teile des Gefäßes ein in langen, farblosen Nadeln erstarrendes Destillat. Die erkaltete Schmelze wurde mit Benzol ausgezogen und die dunkelbraune Lösung abgedampft; da es jedoch nicht gelingen wollte, aus der zurückbleibenden dunklen Schmiere Krystalle zu gewinnen, wurde das Rohprodukt mit alkoholischem Kali einige Zeit gekocht. Beim Eingießen in heißes Wasser fiel ein braunes Öl aus, von dem abfiltriert wurde und das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhielt man glänzende, weiche Blättchen vom Schmelzpunkt 98°, die in Soda unlöslich sind.

Die Analyse ergab:

0·0946 g Substanz: 0·3273 g CO₂ und 0·0490 g H₂O.

Gefunden: C 94·36, H 5·79%. Berechnet für $C_{14}H_{10} = 178\cdot1: C\ 94\cdot33, H\ 5\cdot67\%$.

Der Mischschmelzpunkt mit Phenanthren lag bei 98 bis 99°; durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung entstanden rötlichgelbe Nadelchen, die bei raschem Erhitzen bei 207° schmolzen und die Reaktionen des Phenanthrenchinons zeigten.

Aus der alkalischen Lösung fällt Salzsäure einen dunklen, harzigen Niederschlag, den man abfiltriert, in wenig Eisessig löst und mit Tierkohle kocht. Das braune Filtrat scheidet bei längerem Stehen und nach Zusatz von Impfkristallen schwach bräunliche Krystalle aus, die von 250° ab sintern und unter Braunfärbung bei 280 bis 282° schmelzen, also 2,2'-Biphenylen-diacrylsäure darstellen. Die Ausbeute ist jedoch so schlecht, daß sich dieser Weg als Darstellungsmethode nicht eignet.

Die ersten Versuche auf diesem Wege gingen vom Äthylester der *o*-Jodzimsäure aus, der durch Diazotieren von

o-Aminozimtsäureester und Umsetzung der Diazoniumverbindung mit Jodkalium dargestellt wurde. Es wollte jedoch nicht gelingen, diesen Ester in reiner Form zu erhalten, da er flüssig ist und sich beim Destillieren unter Atmosphärendruck (Siedepunkt 304 bis 306°) unter Bildung von *o*-Jodzimtsäure zersetzt; auch durch Destillation im luftverdünnten Raume (Siedepunkt 175 bis 184° unter 12 *mm* Druck) konnte kein reines Produkt erhalten werden. Die Umsetzung des rohen Äthylesters mit Kupferpulver lieferte noch mehr Schmierer als die des Methylesters; bemerkenswert ist, daß dabei kein Phenanthren gebildet wurde.

o-Jodbenzaldehyd.¹

12·1 g *o*-Aminobenzaldehyd werden bei Zimmertemperatur in etwa 10 *cm*³ Eisessig gelöst und zu dieser rotgelben Lösung 80 *cm*³ konzentrierte Salzsäure ($d = 1·19$), die auf -5 bis -10° vorgekühlt sind, zugesetzt. Man schwenkt in der Kältemischung um, bis ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer -2 bis -5° zeigt, und läßt dann unter fortwährendem Umschütteln eine Lösung von 6·9 g Natriumnitrit in wenig Wasser zutropfen. Nach dem Eintragen des Nitrits verdünnt man mit Eiswasser auf das doppelte bis dreifache Volum, wodurch klare Lösung eintreten soll, und gießt die Diazoniumlösung zu einer eiskalten Auflösung von 30 g Kaliumjodid in etwa 100 bis 150 *cm*³ Wasser. Es scheidet sich sofort das rotgelbe Diazoniumjodid ab, das sich nach wenigen Augenblicken unter Stickstoffentwicklung zu zersetzen beginnt. Man erwärmt nun auf dem Wasserbad bis zur völligen Zersetzung, entfärbt durch Zusatz von etwas Sulfit und treibt den Aldehyd mit Wasserdampf ab; er geht als blaßgelbliches, bald zu Krystallen vom Schmelzpunkt 37° (wie angegeben) erstarrendes Öl über. Destilliert man das wässrige Filtrat nochmals mit Dampf, so kann man noch etwas, jedoch weniger reinen Aldehyd gewinnen.

Ausbeute 17 g = 77%₀ der Theorie.

¹ Vgl. Bamberger und Demuth, B., 34, 1338 (1901); F. Mayer, B., 44, 2304 (1911).

***o*-Jodbenzalanilin¹**

wurde durch Erwärmen berechneter Mengen der Komponenten in alkoholischer Lösung dargestellt. Den Schmelzpunkt fand ich bei 71°; F. Mayer gibt 75 bis 76° an. Ausbeute 95% der Theorie. Das

Dianil des Diphenaldehyds²

wurde im wesentlichen übereinstimmend mit den Angaben von F. Mayer dargestellt. Zum Ausziehen der Schmelze eignet sich jedoch Alkohol viel besser als Benzol, da dieses auch viel Harz mit in Lösung bringt; der alkoholische Auszug scheidet nach Behandlung mit Tierkohle und Einengen das Reaktionsprodukt sofort in schönen Krystallen ab. Schwach gelbbraunliche Tafeln (aus Methylalkohol); Schmelzpunkt 100 bis 101° (F. Mayer 98 bis 99°).

Ausbeute 74% der Theorie.

Diphenaldehyd (2, 2'-Dialdehydobiphenyl, Formel XIII).³

Darstellung übereinstimmend mit F. Mayer's Angaben; aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Feine, zu Büscheln verwachsene Nadeln; Schmelzpunkt 63° (Kenner und Turner 62°; F. Mayer 67°).

Durch Oxydation mit alkalischem Permanganat erhält man eine in farblosen Prismen krystallisierende Säure, deren Schmelzpunkt (228 bis 229°) mit dem für Diphensäure angegebenen übereinstimmt.

Zur Überführung in

Phenanthrenchinon⁴

löst man 0.5 g Aldehyd in 5 cm³ Alkohol, setzt eine Lösung von 0.1 g Cyankalium in 2.5 cm³ Wasser zu und kocht die

¹ F. Mayer, B., 44, 2304 (1911).

² F. Mayer, B., 45, 1107 (1912).

³ Kenner und Turner, Soc., 99, 2101 (1911); C., 1912, I, 244; F. Mayer, B., 45, 1107 (1912).

⁴ F. Mayer, B., 45, 1105 (1912).

rote Lösung 1 Stunde am Rückflußkühler. Beim Abkühlen scheiden sich allmählich braunrote Krystalle aus, die sich in Berührung mit Luft dunkel färben. Man verdünnt mit Wasser, setzt etwas Natronlauge zu und schüttelt um, bis der Niederschlag schmutzig grünlichschwarz geworden ist und saugt ab. An der Luft nimmt die Farbe des Niederschlages allmählich einen gelblichen Ton an; man löst ihn in Eisessig und setzt in der Siedehitze Chromsäure zu, bis die braune Farbe nicht mehr verschwindet, und verdünnt dann mit heißem Wasser bis zur bleibenden Trübung. Beim Erkalten krystallisieren rötlichgelbe Nadelchen aus, die nach dem Absaugen und Trocknen bei 201 bis 203° schmelzen; die Mischprobe mit Phenanthrenchinon schmilzt bei 201 bis 205°.

Die Ausbeute betrug 50% der Theorie.

2, 2'-Biphenylendiacylsäure.¹

12 g Diphenaldehyd, 12 g wasserfreies Natriumacetat und 100 g Essigsäureanhydrid werden 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser, bläst die Hauptmenge der Essigsäure mit Dampf ab, filtriert und kocht den harzigen Rückstand mit verdünnter Natronlauge, wodurch er bis auf einen geringen Rest in Lösung geht. Nach dem Filtrieren und Erkalten fällt man die alkalische Lösung mit Salzsäure und erhält so gelbliche, zusammenballende Flocken, die man abfiltriert, in gelinder Wärme trocknet und schließlich aus wenig Eisessig unter Verwendung von Tierkohle umkrystallisiert. Die Säure scheidet sich nach einiger Zeit in farblosen, flachen Nadeln aus, die zu Drusen zusammengewachsen sind und von 250° ab stark sintern, um bei 278 bis 283° unter Dunkelfärbung zu schmelzen; F. Mayer gibt den Schmelzpunkt zu 286° (unter Aufschäumen) an. Ausbeute an reiner Säure 1·2 g.

Analyse (Substanz bei 120° getrocknet):

0·1074 g Substanz: 0·2891 g CO₂ und 0·0478 g H₂O.

Gefunden: C 73·41, H 4·98%. Berechnet für C₁₈H₁₄O₄ = 294·1:
C 73·44, H 4·80%.

¹ F. Mayer, B., 44, 2304 (1911).

Aus der Mutterlauge der Biphenylen-2, 2'-diacrylsäure scheiden sich bei starkem Einengen Krystalle aus; durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol erhält man farblose, breite Nadeln, die in Soda unlöslich sind und bei 134° schmelzen.

Die Analyse ergab (Substanz bei 105° getrocknet):

I. 0·2003 g Substanz: 0·5841 g CO₂ und 0·0849 g H₂O.

II. 0·1092 g Substanz: 0·3202 g CO₂ und 0·0549 g H₂O.

Gefunden: C I 79·53, II 79·97, H I 4·74, II 5·62%. Berechnet für C₁₄H₁₀O₂ = 210·1: C 79·96, H 4·80%.

Danach liegt hier das von Kenner und Turner¹ beschriebene Lacton der Biphenylen-2-carbinol-2'-carbonsäure (Schmelzpunkt angegeben 132°) vor; es findet also hier dieselbe Umlagerung des Diphenaldehyds statt, wie sie durch starkes Alkali bewirkt wird, nur entsteht nicht die freie Säure, sondern durch Wasserentziehung ihr Lacton.

Diamid der 2, 2'-Biphenylendiacylsäure.

0·5 g 2, 2'-Biphenylendiacylsäure werden mit der mehrfachen Menge Thionylchlorid auf dem Wasserbad bis zur Lösung erwärmt und der Überschuß des Thionylchlorids dann im Vakuum über Kalk weggesaugt. Das hinterbleibende bräunliche Öl, das wohl für das Säurechlorid anzusehen ist, wird in Benzol gelöst, in die Lösung trockenes Ammoniak eingeleitet und nach einigem Stehen abgedampft. Den Rückstand behandelt man einige Zeit mit warmem Wasser und krystallisiert ihn dann aus Eisessig um; man erhält ihn so in schönen weißen Nadelchen, die sich bei hoher Temperatur zersetzen, ohne zu schmelzen.

Analyse (Substanz bei 120° getrocknet):

0·1279 g Substanz: 10·8 cm³ N (17°, 733 mm).

Gefunden: N 9·59%. Berechnet für C₁₈H₁₆O₂N₂ = 292·2: 9·61%.

¹ Soc., 99, 2101 (1911).

Die weitere Verarbeitung des Amids nach Weerman¹ auf 2,2'-Biphenylendiactaldehyd wurde nach einigen Vorversuchen aufgegeben, weil die benötigte 2,2'-Biphenylendiacrylsäure sehr schwer in größeren Mengen zu beschaffen ist und der mittlerweile betretene Weg über den *o*-Jodphenylacetaldehyd besser zum Ziele führte.

o-Jodzimsäure.

Die Säure wurde auf zwei Wegen dargestellt: sowohl durch Diazotieren von *o*-Aminozimsäure² und Umsetzung der Diazoniumlösung mit Jodkalium³ als auch aus *o*-Jodbenzaldehyd nach Perkin. Das letztgenannte Verfahren ist bequemer und gibt bessere Ausbeuten.

5 g *o*-Jodbenzaldehyd, 2·5 g wasserfreies Natriumacetat und 20 g Essigsäureanhydrid werden 8¹/₂ Stunden am Rückflußkühler gekocht (Badtemperatur 150°). Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser und kocht unter Durchleiten von Wasserdampf, bis die Hauptmenge der Essigsäure verjagt ist, filtriert nach dem Abkühlen den hellbräunlichen Harzklumpen und die aus der Lösung abgeschiedenen Krystalle ab, versetzt sie mit sehr verdünnter Natronlauge in geringem Überschuß und destilliert abermals mit Dampf. Das Destillat enthält etwas *o*-Jodbenzaldehyd, der durch Abfiltrieren zurückgewonnen werden kann; der Niederschlag im Kolben löst sich bis auf einen geringen Rest dunklen Harzes klar auf. Man filtriert, säuert mit Salzsäure an und erhält so die *o*-Jodzimsäure in weißen Flocken, die nach Absaugen, Trocknen und Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 216 bis 217° schmelzen (Gabriel und Herzberg⁴ geben 212 bis 214° an).

Die Ausbeute beträgt 85·5% der Theorie.

Da Versuche, die *o*-Jodzimsäure mittels Natriumhypochlorit nach der Vorschrift von Erlenmeyer und Lipp⁵ zu

¹ R., 26, 203; C., 1907, II, 1167; C., 1909, II, 1096; R., 29, 18 (1910); C., 1910, I, 1515.

² Gabriel, B., 15, 2295 (1882).

³ Gabriel und Herzberg, B., 16, 2037 (1883).

⁴ B., 16, 2037 (1883).

⁵ A., 219, 182 (1883).

o-Jodphenylacetaldehyd abzubauen, unbefriedigend verliefen, benutzte ich das Verfahren von Weerman,¹ das sich als sehr zweckmäßig erwies.

o-Jodzimtsäureamid.

o-Jodzimtsäure wird mit der mehrfachen Menge Thionylchlorid bis zur Lösung erwärmt und dann der Überschuß des Chlorierungsmittels an der Pumpe abgesaugt. Das Chlorid hinterbleibt so als Krystallkuchen, der an der Oberfläche schwach bräunlich gefärbt ist und aus dicht verfilzten weißen Nadelchen besteht, welche bei 63 bis 64° schmelzen. Es kann ohne Reinigung weiterverarbeitet werden.

Zur Darstellung des Amids trägt man das fein gepulverte Chlorid in konzentriertes wässriges Ammoniak ein, erwärmt schließlich noch einige Zeit, saugt dann den weißen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser aus. Er krystallisiert aus sehr viel heißem Wasser in feinen Nadeln, aus Methylalkohol, der als Lösungsmittel vorzuziehen ist, in viereckigen Blättchen von hellbräunlicher Farbe, die bei 204 bis 205° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 86% der Theorie.

0·2224 g Substanz: 10·2 cm^3 N (20°, 730 mm).

Gefunden: N 5·13%. Berechnet für $C_9H_8ONJ = 273·1: 5·14\%$.

o-Jodstyrylaminoameisensäuremethylester (*o*-Jodstyrylcarbaminsäuremethylester) *o*-J. C_6H_4 . CH:CH.NH. COOCH₃.

Man löst 5·46 g *o*-Jodzimtsäureamid in 120 cm^3 siedenden Methylalkohols (eben genügende Menge) und läßt dann 26 cm^3 einer Natriumhypochloritlösung mit 55 g wirksamem Chlor im Liter² einlaufen. Die klare Lösung wird noch einige Minuten

¹ R., 26, 203; C., 1907, II, 1167; C., 1909, II, 1096; R., 29, 18 (1910); C., 1910, I, 1515.

Herr R. A. Weerman hatte die Freundlichkeit, mir persönlich nähere Angaben mitzuteilen, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

² Graebe, B., 35, 2753 (1902).

auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine geringe Trübung eintritt, dann rasch abgekühlt und mit Wasser verdünnt. Die hierdurch entstehende Milch erstarrt beim Umschütteln zu einem Brei schöner Krystallblätter, welche abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden; sie schmelzen bei 119 bis 121° und sind genügend rein zu weiterer Verarbeitung. Die Ausbeute beträgt 73·5⁰/₁₀₀ der Theorie.

Für die Analyse wurde aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert; man erhält so farblose Blättchen, die von 100° ab sintern und bei 128 bis 130° schmelzen.

Analyse (Substanz im Vakuum getrocknet):

0·3024 g Substanz: 12·5 cm³ N (23°, 731 mm).

Gefunden: N 4·58⁰/₁₀₀. Berechnet für C₁₀H₁₀O₂NJ = 303·1: 4·63⁰/₁₀₀.

o-Jodphenylacetaldehyd.

6 g roher *o*-Jodstyrylaminoameisensäuremethylester werden mit 500 cm³ Wasser und 6 g 12prozentiger Schwefelsäure (zur Verseifung eben genügende Menge) am absteigenden Kühler gekocht; der entstehende Aldehyd geht mit den Wasserdämpfen als farbloses Öl über, das bald zu schönen, weißen Nadeln erstarrt. Man setzt die Destillation so lange fort, bis der Ablauf klar erscheint, indem man zweckmäßigerweise immer wieder die wässrige Aldehydmutterlauge in den Destillationskolben zurückgibt. Das Ende der Reaktion erkennt man außer am Klarwerden des Destillates auch daran, daß die öligen Tropfen des Ausgangsmaterials bis auf einen sehr geringfügigen harzigen Rest völlig verschwunden sind.

Die im Destillationskolben zurückbleibende Lösung scheidet beim Erkalten schöne, etwas gelblich gefärbte Krystalle aus; durch Schmelzpunkt und Analyse erweisen sie sich als *o*-Jodzimsäureamid, das offenbar der Reaktion mit Natriumhypochlorit entgangen ist.

Der so erhaltene *o*-Jodphenylacetaldehyd ist so gut wie rein und kann ohne weitere Reinigung verarbeitet werden; die Ausbeute beträgt 76⁰/₁₀₀ der Theorie. Für die Analyse wurde er in wenig Methylalkohol gelöst und die erkaltete Lösung vorsichtig mit kaltem Wasser versetzt, wodurch man feine, weiße

Nadeln erhält, welche bei 35 bis 36° schmelzen. Der Körper hat also fast denselben Schmelzpunkt wie der *o*-Jodbenzaldehyd (Schmelzpunkt 37°); reibt man jedoch beide Aldehyde zusammen, so zerfließen die Krystalle sofort zu einem Öl. Auch der Geruch der beiden Aldehyde ist sehr verschieden. Während der des *o*-Jodbenzaldehyds dem seines halogenfreien Stammkörpers sehr ähnlich ist, riecht der *o*-Jodphenylacetaldehyd sehr angenehm blumenartig, schließt sich also hierin dem Phenylacetaldehyd an.

Analyse (Substanz im Vakuum getrocknet):

0·1389 g Substanz: 0·1324 g AgJ.

Gefunden: J 51·52%, Berechnet für $C_8H_7OJ = 246$: 51·61%.

Beim Erhitzen des Aldehyds mit Kupferpulver tritt zwar Reaktion ein, doch findet gleichzeitig auch weiter gehende Zersetzung statt; aus dem schmierigen Benzolauszug der Schmelze konnte nichts Brauchbares gewonnen werden. Dieses Verhalten ist nicht weiter verwunderlich, denn schon das 4,4'-Dialdehydobiphenyl¹ und das ihm entsprechende *o*-Isomere² sind aus der Kupferschmelze der freien Jodaldehyde nur schwierig zu erhalten; der weit reaktionsfähigere Phenylacetaldehydabkömmling zersetzt sich daher in noch viel höherem Grade.

Die Aldehydgruppe war daher festzulegen, wenn das Ziel erreicht werden sollte. Zu diesem Zwecke wurde zunächst das

Benzylphenylhydrazon

des Aldehyds dargestellt. (Das Phenylhydrazon erschien wegen des freien Hydrazinwasserstoffatoms ungeeignet.³)

Hierzu löst man 1·2 g *o*-Jodphenylacetaldehyd unter schwachem Erwärmen in 10 *cm*³ Alkohol, setzt 1 g Benzylphenylhydrazin zu und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen trübt sich die Lösung und scheidet bald

¹ Ullmann, A., 332, 74 (1904).

² F. Mayer, B., 44, 2304 (1911).

³ Vgl. Ullmann, A., 332, 60 (1904).

Krystalle aus; durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man dicke farblose Nadeln, die bei 104 bis 105° schmelzen.

0·2328 g Substanz: 13·8 cm³ N (21°, 731 mm).

Gefunden: N 6·620%. Berechnet für C₂₁H₁₉N₉J = 426·1: 6·580%.

Beim Erhitzen des Hydrazons mit Kupferpulver tritt lebhafte Reaktion ein; gleichzeitig entwickeln sich jedoch unter Dunkelfärbung der Masse ammoniakalisch riechende Dämpfe und aus dem schmierigen Reaktionsprodukt ist nichts Brauchbares herauszuarbeiten, es tritt somit völlige Zersetzung ein.

Dagegen gelingt es, das

o-Jodphenylacetaldehyddimethylacetal

mit Kupfer erfolgreich umzusetzen.

Zur Darstellung des Acetals¹ versetzt man den Aldehyd mit der vierfachen Menge einprozentiger methylalkoholischer Salzsäure, worin er sich unter schwacher Erwärmung löst, und läßt die Lösung 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Die weitere Aufarbeitung geschah nach den Angaben von E. Fischer und E. Hoffa.

Bei der Destillation geht das Acetal unter einem Druck von 19 mm bei 144° über; Vorlauf und Rückstand sind gering. Ausbeute 76·3% der Theorie.

Es stellt ein farbloses dünnflüssiges Öl von schwachem, aber angenehmem Geruch dar; bei der Analyse lieferten

0·1051 g Substanz: 0·0849 g AgJ.

Gefunden: J 43·68%. Berechnet für C₁₀H₁₃O₂J = 292: 43·48%.

2, 2'-Biphenylendiacetaldehydtetramethylacetal (Formel XV).

Gleiche Gewichtsteile *o*-Jodphenylacetaldehyddimethylacetal und Naturkupfer C werden in einem Bad erhitzt und die bei 235° einsetzende Reaktion durch viertelstündiges Erhitzen auf 260° zu Ende geführt. Man kocht die weiche Reaktions-

¹ E. Fischer und E. Hoffa, B., 31, 1990 (1898).

masse mit Methylalkohol aus und destilliert das nach dem Abdampfen des Alkohols zurückbleibende braune Öl unter vermindertem Druck, wobei nach einem nicht sehr großen Vorlauf die Hauptmenge bei 210 bis 211° (13 mm Druck) übergeht; im Kolben bleibt ein wenig firnisartiger Rückstand.

Man erhält so ein dickes, etwas gelbliches und fast geruchloses Öl, das auch bei längerem Stehen nicht erstarrt, in einer Ausbeute von 82·3% der Theorie.

0·1402 g Substanz: 0·3770 g CO₂ und 0·1007 g H₂O.

Gefunden: C 73·33; H 8·22%. Berechnet für C₂₀H₂₆O₄ = 330·2·C 72·68; H 7·94%.

Wie die Analyse zeigt, ist der Körper ziemlich rein: Halogen war darin nicht nachzuweisen. Auf völlige Reinigung wurde verzichtet, da sie viel Substanz gekostet hätte und zur weiteren Verarbeitung nicht nötig war.

Aus dem Vorlauf kann durch Destillation unter Atmosphärendruck eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit erhalten werden, die zwischen 214 und 220° siedet; sie dürfte wohl das Dimethylacetal des Phenylacetaldehyds sein, für welches der Siedepunkt 219 bis 221° (korr.) angegeben¹ und dessen Entstehung hier ja leicht erklärlich ist.

4, 5, 6, 7-Dibenz-Δ-1, 4, 6-cycloheptatrien-1-aldehyd (Formel XVI).

2 g 2, 2'-Biphenylendiacetaldehydtetramethylacetal und 100 cm³ dreiprozentige Schwefelsäure werden 1½ Stunden unter Einleiten von Kohlendioxyd am Rückflußkühler gekocht.² Man kühlt ab, äthert das zähe Öl aus, verdampft den Äther, löst den zurückbleibenden gelblichen Sirup in wenig Methylalkohol, kocht mit Tierkohle auf und filtriert. Beim Erkalten scheiden sich schneeweiße, bei starker Konzentration der Lösung zu kugeligen Drusen verwachsene Nadeln von angenehm blumenartigem Geruch ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 108 bis 109° schmelzen.

¹ E. Fischer und E. Hoffa, B., 31, 1990 (1898).

² E. Fischer und E. Hoffa, B., 31, 1991 (1898).

Für die Analyse wurden sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·1460 g Substanz: 0·4658 g CO₂ und 0·0709 g H₂O.

Gefunden: C 87·01, H 5·43 %. Berechnet für C₁₆H₁₂O = 220·1:
C 87·23, H 5·49 %.

Der Körper ist sonach um eine Molekel Wasser ärmer als der erwartete 2, 2'-Biphenylendiacetaldehyd. Die Entscheidung zwischen den beiden in Betracht kommenden Formeln: Phenanthryl-4-acetaldehyd (XIX) oder Dibenzcycloheptatrienaldehyd wird durch die Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig geliefert. Löst man nämlich 0·1 g Aldehyd in 5 cm³ Eisessig und setzt dann auf dem siedenden Wasserbad eine Lösung von etwa 0·4 g Chromsäure in einigen Tropfen Wasser und 3 cm³ Eisessig zu, so tritt sofort lebhafte Reaktion unter Gasentwicklung und Verfärbung ein. Verdünnt man nach einigen Minuten mit heißem Wasser, so scheiden sich besonders beim Erkalten gelbrote Nadelchen aus, die bei 199 bis 203° schmelzen; die Mischprobe mit Phenanthrenchinon schmilzt bei 203 bis 204°. Auch mit Natronlauge und Hydrosulfit zeigen sie die Reaktionen des Phenanthrenchinons: zunächst grüne Lösung, die rasch in Gelb übergeht (Phenanthrenhydrochinon); beim Durchschütteln mit Luft kehrt die grüne Farbe wieder zurück und bleibt längere Zeit bestehen (Phenanthrenchinhydron). Ein anderes Oxydationsprodukt als Phenanthrenchinon war nicht zu fassen, insbesondere scheiterten alle Versuche, eine Phenanthrenchinoncarbonsäure aufzufinden; auch Kaliumpermanganat lieferte nur unreines Phenanthrenchinon, aber keine Säure.

Versuche, den Aldehyd mit Silberoxyd zur entsprechenden Carbonsäure zu oxydieren, verliefen ohne Erfolg, wenigstens war keine kristallisierbare Substanz in verarbeitbarer Menge zu erhalten.

Die ungesättigte Natur des Aldehyds geht aus seinem Verhalten gegen Permanganat und Soda und gegen Brom hervor. Löst man etwas Aldehyd in einigen Tropfen Alkohol, setzt etwas Sodalösung zu und fügt zu dieser Mischung Kaliumpermanganatlösung, so tritt augenblicklich Entfärbung ein.

Ein Parallelversuch unter denselben Bedingungen mit Benzaldehyd zeigt erst nach einiger Zeit Verblässen der Permanganatfarbe.

1, 2-Dibrom-4, 5, 6, 7-dibenz- Δ -4, 6-cycloheptadien-1-aldehyd.

Man löst den ungesättigten Aldehyd in Eisessig und versetzt in der Kälte mit der für Addition von 2 Atomen berechneten Menge in Eisessig gelösten Broms. Es tritt sehr rasch Entfärbung ein; nach einigem Stehen gießt man in Wasser, saugt den Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Methylalkohol um. Man erhält so farblose Nadeln, die sich von etwa 130° an bräunen und bei 133° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen. Für die Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·1048 g Substanz: 0·1041 g AgBr.

Gefunden: Br 42·27%. Berechnet für $C_{16}H_{12}OBr_2 = 380\cdot0$: 42·08%.

Versuchsreihe B.

2, 2'-Dibromomethylbiphenyl

wurde aus 2, 2'-Dimethylbiphenyl¹ durch Bromieren bei 110°, am besten im direkten Sonnenlicht, dargestellt. Den Angaben von Kenner und Turner² ist hinzuzufügen, daß der Schmelzpunkt des Bromids bei 90° (statt 87·5°) gefunden wurde, daß sich zum Umkrystallisieren Petroläther als Lösungsmittel empfiehlt, und daß die Ausbeute etwas besser ist, nämlich etwa gleich dem Gewicht des angewandten *o*-Bitolyls.

Die Darstellung des

2, 2'-Dicyanomethylbiphenyls (Formel XVII)

geschah nach der Vorschrift von Kenner und Turner. Versucht man den Körper analog dem Benzylcyanid³ darzustellen,

¹ Ullmann, A., 332, 41 (1904).

² Soc., 99, 2101 (1911); C., 1912, I, 244.

³ W. Mann, B., 14, 1645 (1881).

indem man die alkoholisch-wässrige Lösung von Bromid und Cyankalium nach Ablauf der ersten heftigen Reaktion noch einige (etwa 3) Stunden kocht, so erhält man an seiner Statt das

**1-Cyan-2-imino-4, 5, 6, 7-dibenz- Δ -4, 6-cycloheptadien
(Formel XVIII);**

farblose Nadeln aus Methylalkohol vom Schmelzpunkt 191° (angegeben 189°), das Kenner und Turner aus dem 2, 2'-Dicyanomethylbiphenyl durch Einwirkung von Natriumäthylat dargestellt haben.

Durch dreistündiges Erhitzen des Iminocyanidbenzocycloheptadiens mit der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure auf 150° erhält man eine aus Eisessig in farblosen Nadeln krystallisierende, stickstoffhaltige Säure vom Schmelzpunkt 222° ; aus ihrer Zusammensetzung:

0·1293 g Substanz: 0·3881 g CO_2 und 0·0543 g H_2O ;

0·1373 g Substanz: 8·8 cm^3 N (19° , 736 mm);

Gefunden: C 81·86%; H 4·70%; N 7·26%

konnte keine annehmbare Formel abgeleitet werden.

Erhitzt man aber 1 g des Iminocyanids mit 3 g Kalihydrat und 20 cm^3 Alkohol $4\frac{1}{2}$ Stunden auf 145° , gießt dann in Wasser, verjagt den Alkohol, filtriert und säuert an, so erhält man eine anfangs schmierige, aber bald krystallinisch werdende Fällung; durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt (152°) mit dem von Kenner und Turner für 2, 2'-Biphenylendiessigsäure (Formel XXIV) angegebenen übereinstimmt; die Analyse:

0·1185 g Substanz: 0·3101 g CO_2 und 0·0574 g H_2O ;

Gefunden: C 71·37, H 5·42%. Berechnet: C 71·08, H 5·22%

bestätigt diesen Befund.

Am besten stellt man die

2, 2'-Biphenylendiessigsäure (Formel XXIV)

jedoch aus ihrem Nitril, dem 2, 2'-Dicyanomethylbiphenyl, durch vierstündiges Erhitzen mit der zehnfachen Menge konzentrierter

Salzsäure auf 130 bis 140° her. Nach dem Erkalten findet man die Flüssigkeit im Rohr von schönen weißen Krystallnadeln durchsetzt, die Hauptmenge der Substanz liegt jedoch als zusammengeschmolzener Klumpen am Boden. Man spült den Rohrinhalt mit Wasser heraus, saugt ab (die saure Mutterlauge enthält nur unwesentliche Mengen organischer Substanz) und krystallisiert die rohe 2, 2'-Biphenylendiessigsäure aus heißem Wasser um. Man erhält sie so in mehr als zentimeterlangen farblosen Nadeln, die bei 153 bis 154° schmelzen; die Ausbeute an reiner Säure beträgt 88% der Theorie. Aus der wässerigen Mutterlauge kann man durch Eindampfen noch etwas, jedoch weniger reine Säure gewinnen.

1, 6-Dioxyphenyl (?) (Formel XXVI).

1. Mittels Chlorzink. 1 g Biphenyl-2, 2'-diessigsäure und 5 g frisch geschmolzenes Chlorzink werden innig verrieben und unter Chlorcalciumverschluß 1 Stunde auf 160° erhitzt. Die schwarze, blasige Schmelze wird zur Entfernung des Chlorzinks und unveränderter Säure mit Wasser ausgekocht, dann gepulvert und mit siedendem Alkohol erschöpft. Der größere Anteil des Reaktionsproduktes bleibt hierbei ungelöst und besteht aus verkohlter Masse, die sich auch in Lauge nicht auflöst. Die rotgelbe, stark grün fluoreszierende alkoholische Lösung scheidet auch nach starkem Einengen nichts aus, hingegen fällt Wasserzusatz rote Flocken, die sich in Natronlauge ohne Rückstand mit dunkelroter Farbe lösen. Die Ausbeute ist schlecht, sie beträgt wenig mehr als 0.1 g; höhere Reaktions-temperatur oder längeres Erhitzen liefern jedoch noch schlechtere Ergebnisse.

Da Krystallisierungsversuche ohne Erfolg verliefen, wurde das Rohprodukt im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknet und verbrannt.

0.0979 g Substanz: 0.2979 g CO₂ und 0.0479 g H₂O (0.0001 g Asche).

Gefunden: C 82.99, H 5.47%. Berechnet für C₁₆H₁₀O₂ = 234.1:
C 82.02, H 4.30%.

Mischt man das Produkt mit dem mehrfachen Gewicht Zinkstaub und erhitzt das Gemenge im Proberohr über freier

Flamme bis zur Rotglut, so erhält man ein rotgelbes, sofort erstarrendes Destillat, das aus den charakteristischen rautenförmigen Blättchen zusammengesetzt erscheint, die dem Pyren eigentümlich sind. In Alkohol löst es sich mit rotgelber Farbe und grüner Fluoreszenz, alkoholische Pikrinsäure scheidet schöne dunkelrote Nadeln von Pyrenpikrat ab. Zu einer Analyse war die erhaltene Substanzmenge zu gering, doch stimmten alle Eigenschaften völlig mit dem Verhalten des rohen Pyrens überein, das nach dem unten angegebenen Verfahren erhalten wurde. Die Biphenylen-2, 2'-diessigsäure selbst liefert beim Destillieren mit Zinkstaub kein Pyren.

2. Mittels Aluminiumchlorid. Zur Überführung in das Chlorid erwärmt man die Biphenylen-2, 2'-diessigsäure mit dem mehrfachen Gewicht Thionylchlorid bis zur völligen Lösung und saugt den Überschuß des Chlorierungsmittels an der Pumpe ab. Der zurückbleibende, fast farblose, dicke Sirup gab bei der Analyse (im Vakuum über Kalk zur Konstanz gebracht):

0·1263 g Substanz: 0·1206 g AgCl.

Gefunden: Cl 23·61%. Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2Cl_2 = 307·0$: 23·10%.

Nach manchen vergeblichen Versuchen hat sich folgendes Kondensationsverfahren als das zweckmäßigste erwiesen: 2 g Biphenylen-2, 2'-diessigsäure werden in das Chlorid verwandelt, dieses mit etwa 20 cm^3 trockenem Nitrobenzol versetzt und durch Umschwenken gelöst. Man versetzt nun unter Kühlung mit Eiswasser mit 2 g (= 2 Mol) gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid, verschließt den Kolben durch ein Chlorcalciumrohr und läßt unter öfterem Umschütteln eine halbe Stunde im Eiswasser stehen; nach dieser Zeit hat die anfangs lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört und das Aluminiumchlorid ist völlig in der dunkelroten Lösung verschwunden. Man versetzt mit verdünnter Salzsäure, wobei Erwärmung auftritt, die jedoch nicht schadet, und bläst das Nitrobenzol mit Dampf ab. Das Kondensationsprodukt hinterbleibt als dunkel braunroter, in der Siedehitze weicher, in der Kälte spröder

Harzklumpen; man gießt die saure Flüssigkeit davon ab, versetzt mit sehr verdünnter Natronlauge und leitet abermals Dampf durch. Dabei gehen geringe Mengen eingeschlossenen Nitrobenzols mit über und das Harz löst sich ohne Rückstand mit roter Farbe (dünne Schichten sehen gelb aus) und blauer Fluoreszenz. Aus der Lösung fällen Säuren gelbe Flocken, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden.

Das so erhaltene Produkt löst sich leicht in heißem Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Äther, Essigäther und Eisessig, sehr schwer in Benzol, Xylol und Chloroform und ist unlöslich in Wasser. Die Lösungen sind in dünner Schicht gelb, in dicker rot und fluoreszieren grün; beim Abkühlen selbst konzentrierter Lösungen scheidet sich jedoch nichts oder nur amorphe Substanz aus.

Einen Schmelzpunkt besitzt der Körper nicht; beim Erhitzen färbt er sich oberhalb 100° allmählich dunkel, sintert bei etwa 175° und beginnt bei etwa 240° zu einem schwarzen Teer zusammenzuschmelzen, doch ist auch bei 260° noch nicht alles flüssig. Gleichzeitig macht sich die eintretende Zersetzung durch Erscheinen eines dunklen Anfluges an den Rohrwandungen bemerkbar. Die Ausbeute beträgt 1·5 g, d. i. etwa 85% der Theorie, bezogen auf Biphenylen-2, 2'-diessigsäure.

Da alle Reinigungs- und Krystallisationsversuche erfolglos blieben, wurde das rohe Produkt im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

I. 0·1425 g Substanz: 0·4145 g CO₂ und 0·0561 g H₂O (0·0012 g Asche).

II. 0·1072 g Substanz: 0·3119 g CO₂ und 0·0452 g H₂O.

Gefunden: C I 79·33, II 79·35%; H I 4·40, II 4·72%. Berechnet für C₁₆H₁₀O₂ = 234·1: C 82·02, H 4·30%.

Pyren.

1. Durch Zinkstaubdestillation. Rohes Dioxypyren wird mit der mehrfachen Menge Zinkstaub innig verrieben (das Dioxypyren für sich zu pulvern, empfiehlt sich nicht, da es beim Reiben sehr stark elektrisch wird) und im Verbrennungsröhr (kleine Mengen in der Proberöhre) auf Rotglut erhitzt

(Wasserstoffstrom). Das rote, krystallinische Destillat löst man in Alkohol (rotgelbe Lösung, grüne Fluoreszenz), kocht mit Tierkohle und versetzt nach dem Filtrieren mit einer heißen, konzentrierten Lösung von Pikrinsäure in Alkohol. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot und scheidet beim Erkalten rote Nadeln aus, die nach Absaugen, Waschen und Trocknen von 211° ab sintern und bei 219 bis 221° schmelzen (Pyrenpikrat schmilzt bei 222°).

Man zersetzt das Pikrat durch Erwärmen mit verdünntem Ammoniak, filtriert den Kohlenwasserstoff ab, wäscht ihn mit heißem Wasser aus und krystallisiert ihn aus Alkohol um. Man erhält so etwas rotstichig-gelbe Blättchen (Rauten) vom Schmelzpunkt 145 bis 148°; völlig rein bekommt man das Pyren durch Sublimation und Krystallisation aus Alkohol oder (einfacher) durch noch ein- bis zweimaliges Ausfällen als Pikrat und darauffolgendes Zerlegen mit Ammoniak. Es bildet dann schöne, mehrere Millimeter lange Rauten von grünstichig-gelber Farbe und schmilzt bei 148 bis 150°.

0·1086 g Substanz: 0·3779 g CO₂, 0·0501 g H₂O.

Gefunden: C 94·90, H 5·16%. Berechnet für C₁₆H₁₀ = 202·1: C 95·00, H 5·00%.

Die Ausbeute läßt natürlich zu wünschen übrig; sie beträgt etwa 0·3 g an reinem Kohlenwasserstoff aus 5 g rohem Dioxypyren.

2. Mit Jodwasserstoff und Phosphor. Von den Versuchen, das Dioxypyren durch gelindere Reduktionsmittel als die Zinkstaubdestillation in den Kohlenwasserstoff überzuführen, war nur die Verwendung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor von Erfolg begleitet. Nach mancherlei Fehlschlägen gelang es schließlich, Pyren auf folgende Weise zu erhalten.

1 g rohes Dioxypyren, 10 cm³ Jodwasserstoffsäure (Dichte 1·61) und 0·2 g roter Phosphor werden 5 Stunden auf 200° erhitzt, der Rohrinhalt mit Wasser verdünnt und die zusammengesinterte dunkle Masse abgesaugt. Man zieht sie zunächst mit warmer, verdünnter Natronlauge aus, um noch Alkalilösliches zu entfernen, und kocht den Rückstand mit Alkohol aus. Die rotgelbe,

grün fluoreszierende Lösung wird stark eingeengt, mit Tierkohle gekocht und das Pyren durch Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure als Pikrat gefällt; das Pikrat wird mit Ammoniak zerlegt, der Kohlenwasserstoff abermals in das Pikrat übergeführt und dieser Vorgang nochmals wiederholt. So erhält man schöne, dunkelrote Nadeln vom Schmelzpunkt 222° ; das daraus durch Zersetzen entstehende Pyren schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 149° , ist also völlig rein. Die Ausbeute beträgt $0\cdot11\text{ g}$; da aus dem Laugenauszug noch $0\cdot3\text{ g}$ Dioxypyren durch Säure gefällt werden, entspricht dies einer Ausbeute von rund 20% der Theorie.

Diese Reduktionsmethode dürfte wohl noch verbesserungsfähig sein; eine systematische Ausarbeitung der Reaktionsbedingungen hätte jedoch mehr Ausgangsmaterial erfordert, als mir zur Verfügung stand. Bei höherer Temperatur oder längerer Reaktionsdauer entsteht ein in farblosen Blättchen krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 102° , dessen Pikrat (hellrote Nadeln) unscharf bei 145° schmilzt, und der wahrscheinlich bereits ein Hydrierungsprodukt des Pyrens darstellt; zu näherer Untersuchung war seine Menge zu gering.
