

Über Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe

Von

Hans Meyer und Alice Hofmann

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1916)

Die sogenannten pyrogenen Reaktionen, bei denen organische Verbindungen über ihre Stabilitätsgrenze erhitzt werden, haben, obwohl diese Operation seit den frühesten Zeiten chemischen Arbeitens ausgeübt wird, im großen und ganzen wenig Ergebnisse geliefert, die für Zwecke der Synthese oder der Konstitutionsaufklärung wertvoll geworden wären.

Dies hat hauptsächlich darin seinen Grund, daß man meist nicht die Temperatur aufgesucht hat, oder einzuhalten imstande war, bei der die primären Zersetzungsprodukte entstehen, sondern so stark erhitzt hat, daß entweder nur die stabilsten Kohlenstoffverbindungen, wie Methan, Äthylen und Acetylen, oder die Kondensations- und Polymerisationsprodukte der letzteren, Benzol, Naphtalin usw., resultierten. Diese werden denn auch bei solcher Art des Arbeitens stets gefunden, mit welchem Ausgangsmaterial immer man gearbeitet haben mag.

Vielfach hat man auch nicht dafür gesorgt, daß die zu verändernde Substanz und ihre Zerfallsprodukte nicht weiter miteinander reagieren, oder hat sogar, durch Anwendung von Druck und geschlossenen Gefäßen, solche Verhältnisse eigens geschaffen, wie für die Ölgasbereitung, wodurch wohl praktischen Zwecken gedient wird, aber gleichzeitig jede Möglich-

keit entschwindet, über das Wesen der Vorgänge Bestimmtes zu erfahren.

Wenn man von den auf etwas ferner liegendem Gebiet ausgeführten Arbeiten von Haber¹ und der Einzeluntersuchung von Smith und Lewcock² über die Umwandlung von Benzol in Diphenyl absieht, sind fast nur die Versuche von Walther Löb³ — die sich freilich auch nur auf einige wenige Substanzen beziehen — als einwandfrei zu bezeichnen.

Wir haben uns deshalb die Aufgabe gestellt, das Verhalten der wichtigsten unzersetzt vergasbaren, organischen Verbindungen bei ihrer Zerfallstemperatur zu studieren, und zwar unter Versuchsbedingungen, die eine Verschleierung oder Komplikation des Vorganges nach Möglichkeit ausschließen.

Weitere Versuche, von denen manche von uns schon ausgeführt worden sind, sollen das Verhalten von Substanzgemischen zum Gegenstand haben.

In der vorliegenden Arbeit sind Beobachtungen an aromatischen, halogenfreien Verbindungen beschrieben; in der nächsten Mitteilung wollen wir über unsere Erfahrungen mit halogensubstituierten Benzolderivaten berichten.

Die von uns eingeschlagene Arbeitsmethode war die von Löb, mit den Einzelfällen angepaßten Abänderungen des Apparats, den wir überhaupt einfacher gestalten konnten.

Der

Apparat zum Überhitzen der Dämpfe

besteht aus einem Kjeldahlkolben von zirka 35 cm^3 Inhalt, 30 mm Halsdurchmesser und Halslänge von 0·3 bis 1·00 m . Auf den Hals kann noch ein Kühler gezogen werden.

Durch einen aufgesetzten Kork, der mit Chromgelatine gedichtet ist, wird noch ein Steigrohr geführt. Außerdem sind zwei Kupferdrähte durchgezogen, $d = 1·7\ mm$, deren einer mit

¹ Habilitationsschrift, Karlsruhe 1896.

² Soc., 101, 1453 (1912).

³ B., 34, 915 (1901). Z. El., 7, 903 (1901); 8, 775, 777 (1902); 9, 903 (1903); 10, 505 (1904); 11, 938 (1905).

einer Glasröhre überzogen und durch Eisendrahtschlingen an den anderen befestigt wird. Die Drähte ragen bis in die Mitte des Kolbenbauches, sind hier auseinandergebogen, an den Enden hakig gekrümmt und tragen Glasrohrstückchen, die einer direkten Berührung des Metalls mit der Glaswand vorbeugen sollen.

Die Drahtenden verbindet ein über einen Bleistift oder dgl. zur Spirale gewundener Platindraht von 0·2 bis 0·3 *mm* Durchmesser und 25 *cm* Länge. Die einzelnen Schlingen der Spirale dürfen einander natürlich nicht berühren.

Die oberen herabgebogenen Enden der Kupferdrähte werden durch Klemmschrauben mit dem Stromkreis verbunden. Man arbeitet mit Wechselstrom von 100 bis 120 Volt und Widerständen, die gestatten, den Draht allmählich bis zur Gelbglut zu erhitzen. Man kann ganz gut mehrere gleichartig gebaute Apparate hintereinanderschalten, wenn man gleichdimensionierte Drahtspiralen benutzt.

Die Temperatur wird so gewählt, daß, wie aus einem Vorversuche zu ersehen, eben die Zersetzung statthat, sekundäre Zerfallsreaktionen aber noch tunlichst vermieden werden können.

Der Draht hat meist 700 bis 800°, entsprechend mehr oder weniger heller Rotglut.

Übereinstimmend mit Löb haben wir gefunden, daß das Material, aus dem der glühende Draht besteht, für die Versuchsergebnisse gleichgültig ist, da sich seine Oberfläche sofort mit einer ganz dünnen, festanhäufenden Kohlenstoffschicht bedeckt. Löb verwendet deshalb direkt Kohlenfäden. Wir haben Platindraht vorgezogen, an dem der Kohlenstoff, der zum eigentlichen Stromleiter wird, in glatter, gleichmäßig starker, nicht abblätternder Schicht haftet. Andere Metalle, wie Eisen oder Nickel, oder Legierungen, wie Nichrom, haben uns nicht so gute Dienste geleistet.

Als Bad haben wir Wood'sche Legierung oder Blei benutzt, in manchen Fällen auch mit direkter Flamme erhitzt.

1. Verhalten der Benzolhomologen bei der Überhitzung.

Benzol.

Vom Benzol selbst wissen wir,¹ daß es primär nach der Gleichung



unter Diphenylbildung zerfällt. Die niedrigste Temperatur, bei der wir mit Sicherheit Reaktion beobachten konnten, war 650°.

Die von mehreren Autoren als Nebenreaktion angegebene Bildung von Diphenylbenzolen haben wir leicht vermeiden können.

Toluol.

Nach Berthelot² entsteht aus Toluol bei Glühhitze:

Benzol, Naphtalin, Anthracen, Chrysen, Benzerythren neben anderen nicht näher charakterisierten Substanzen.

Nach Graebe³ bildet sich außerdem:

Diphenyl, Phenanthren, ein oder zwei Ditolye, aber kein Naphtalin.

Ferko⁴ fand:

Styrol, Naphtalin, Diphenyl, gelbes Öl vom Siedepunkt 270 bis 280°, Phenanthren und Anthracen.

Wie man sieht, sind die angegebenen Resultate widersprechend und ganz wertlos.

Erhitzt man Toluoldampf mehrere (4 bis 8) Stunden lang auf dunkle Rotglut, so erhält man nach dem Abdestillieren des unveränderten Anteils, der kein Benzol enthält, einen schwach gelben Rückstand, der sehr rasch beinahe vollständig fest wird.

Die aus langen, fast farblosen Nadeln bestehende Krystallmasse wurde zwischen Filterpapier abgepreßt. Nach einmaligem

¹ Berthelot, Z. 1866, 707. — Schultz, B. 9, 547 (1876). — Hübner, Ann. 209, 339 (1881). — La Cote und Sorger, Ann. 230, 5 (1885). — Smith und Lewcock, a. a. O., und Andere.

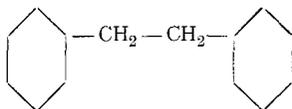
² Bull. Z, 218 (1867). — Ann. ch. ph. (4), 12, 130 (1870).

³ B. Z, 48 (1874).

⁴ B. 20, 662 (1887).

Umkrystallisieren aus Alkohol war das Produkt vollkommen rein. Schöne, bei 51 bis 52° schmelzende, glänzende, farblose Krystalle.

Die Analyse ergab für die Formel $C_{14}H_{14}$ stimmende Werte. Die Substanz ist demnach als Dibenzyl



anzusehen, das schon auf verschiedene Weise aus Toluol erhalten worden ist, so von Moritz und Wolfenstein¹ mittels wässriger Kaliumpersulfatlösung und von Ciamician und Silber² bei der vielmonatigen Belichtung einer Mischung von Toluol und Benzophenon, welches letzteres dabei zu Benzopinakon reduziert wird.

Es ist sehr bemerkenswert, daß bei der vorsichtigen Überhitzung des Toluols so gut wie ausschließlich der Seitenkettenwasserstoff abgesprengt wird und die Reaktion in gleicher Weise vor sich geht, wie in der Kälte durch Persulfat und Sonnenlicht.

Erhitzt man den Toluoldampf stärker, also zur hellen Rotglut, so tritt die Menge des krystallisierbaren Anteils zurück. Die Flüssigkeit bleibt entweder, nach dem Abtrennen des Vorlaufs, bei Zimmertemperatur flüssig oder scheidet nur einige Krystalle ab.

Die gelbliche Flüssigkeit wurde fraktioniert und Anteile von 260 bis 275°, 275 bis 285° und 285 bis 330° erhalten.

Die beiden ersten Fraktionen, die die Hauptmenge ausmachten, wurden bei -80° ausgefroren und dazu ein Verfahren angewendet, das uns auch sonst oft sehr gute Dienste geleistet hat und für geeignete Fälle empfohlen werden kann.

Das Öl wurde in Eprouvetten mit dem gleichen Volum Petroleumpentan vermischt und verschlossen in ein Weinhold'sches versilbertes Gefäß getaucht, das mit Aceton und festem Kohlendioxyd beschickt war.

¹ B. 32, 433 (1899).

² B. 43, 1537 (1910).

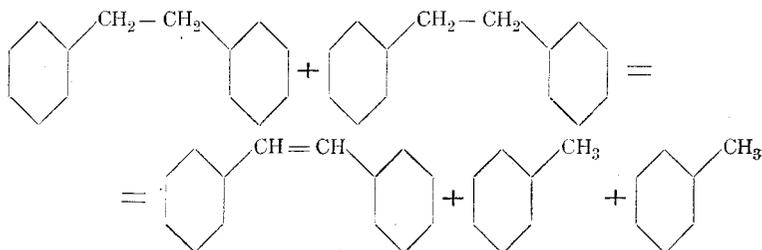
Meist schon nach sehr kurzer Zeit beginnt die Krystallisation, die durch einen den Stopfen durchsetzenden Glasstab angeregt werden kann.

In solchen Gefäßen läßt sich die Substanz viele Stunden lang, etwa über Nacht, bei -80° erhalten, ohne daß man neue Kältemischung nachfüllen müßte.

Zum Absaugen benutzten wir den einfachen Apparat, den der eine von uns beschrieben hat,¹ und sorgten durch Überziehen einer Gummikappe für Feuchtigkeitsabschluß. Der Raum zwischen den beiden Trichtern wurde mit der Kältemischung gefüllt. Die abgesaugte feste Masse wurde noch stark, bei Zimmertemperatur, abgepreßt und aus Alkohol in Fraktionen krystallisiert.

Es wurde so ein schwerer löslicher Anteil abgetrennt, der nach genügender Reinigung als Dibenzyl erkannt wurde, und ein leichter löslicher Teil, der sich durch den Schmelzpunkt 123 bis 124° , Mischschmelzpunkt und Überführung in das in seidenglänzenden Nadeln ausfallende, bei 237° schmelzende Dibromid als Stilben erwies.

Das Auftreten von Stilben hatten wir erwartet, da ja bekanntlich² Dibenzyl bei hoher Temperatur — angeblich schon bei 500° — nach der Gleichung



zerfällt.

Daß wir diesen Zerfall des Dibenzyls erst bei weit höherer Temperatur beobachten konnten, mag seinen Grund darin haben, daß Barbier im Vakuum, wir aber bei Atmosphärendruck gearbeitet haben.

¹ H. Meyer, Analyse und Konst. Ermittl. org. Verbdg. 3. Aufl., p. 35 (1916).

² Barbier, C. r., 78, 1771 (1874).

Wir untersuchten bei dieser Gelegenheit auch den Einfluß von *p*-Ditolyl, das nahezu den gleichen Schmelzpunkt hat wie Stilben, auf die Verflüssigungstemperatur des letzteren. Es trat bei Zusatz von ungefähr der gleichen Menge Ditolyl Herabgehen des Schmelzpunktes auf 89° ein.

Versuche, durch direkte Bromierung des Substanzgemisches die Menge des vorhandenen Stilbens zu bestimmen, schlugen fehl, weil selbst bei 0° auch andere Bestandteile des Öls unter Bromwasserstoffbildung reagieren.

Nachdem durch wiederholtes Ausfrieren nichts Festes mehr abtrennbar war, wurde wieder fraktioniert. Aus der Endfraktion 285 bis 300° konnten sehr kleine Mengen Anthracen abgetrennt werden. Dieser Befund wird späterhin besprochen.

Die Hauptfraktion, 275 bis 285°, wurde teils mit Permanganat, teils mit Chromsäure oxydiert. Bei der Oxydation mit Chromsäure wurde ähnlich der Vorschrift von Schlenk und Brauns¹ für die Oxydation des *m*-Ditolyls vorgegangen.

Zur heißen Mischung von 80 g Chromtrioxyd, 250 cm³ Schwefelsäure und 500 g Wasser wurden 10 g Öl gefügt und einen Tag lang am Rückflußkühler gekocht.

Nach dem Eingießen in Wasser und Erkaltenlassen wurde filtriert und der Filtrerrückstand mit Ammoniak digeriert. Dabei blieb ein Teil ungelöst, aus einer halbfesten Masse bestehend. Durch Abpressen wurde daraus ein fester Hauptanteil von der Flüssigkeit (unangegriffenem Öl) getrennt. Der feste Anteil wurde durch Sublimation gereinigt und als Anthrachinon erkannt, das seine Entstehung den kleinen Anthracenmengen verdankt, die in dem Öl gelöst waren.

Aus der Ammoniaklösung wurde durch Fällen mit Salzsäure eine amorphe, schwerlösliche, farblose Säure erhalten, die, ohne zu schmelzen, sublimierte und mit Schwefelsäure und Methylalkohol nach dem Verfahren von Hans Meyer² verestert wurde. Der Ester schmolz ohne weitere Reinigung bei 136 bis 139°. Nach dem Sublimieren wurde er in den charakteristischen, großen, schönen Krystallblättern und Nadeln

¹ B. 49, 667 (1916).

² M. 24, 840 (1903); 25, 1201 (1904). — Analyse etc. p. 608.

vom Schmelzpunkt 140° des Terephtalsäureesters erhalten. Als Nebenprodukt entsteht ein wenig des in Methylalkohol schwerer löslichen, schwerer sublimierbaren, auch in Soda schwer löslichen sauren Terephtalsäureesters, dessen schon Baeyer¹ kurze Erwähnung tut. Wir fanden den Schmelzpunkt bei 228 bis 229° (Baeyer gegen 230°).

10 g Öl lieferten nicht ganz $1\frac{1}{2}\text{ g}$ Terephtalsäure. Die wässerige Chromsäurelösung ergab nichts außer ein wenig Benzoesäure.

Zur Permanganatoxydation wurde mit vierprozentiger KMnO_4 -Lösung in der zur Überführung von Ditolylem in Dicarbonsäuren berechneten Menge unter Turbinieren je etwa 6 Stunden lang am Wasserbad erhitzt. Der unangegriffene Anteil wurde mit Wasserdampf abgetrieben und in gleicher Weise weiter oxydiert. Die wässerige Lösung der Oxydationsprodukte wurde mit Formaldehyd entfärbt und nach der Entfernung des Braunsteins angesäuert.

Die ersten Oxydationen lieferten als leicht lösliches Produkt fast nur Benzoesäure, die durch Sublimation leicht rein zu erhalten war. Sie stammt natürlich aus dem leicht angreifbaren, in dem Öl noch gelöst gebliebenen Stilben und weiter dem Dibenzyl.

Die späteren Oxydationen ergaben neben der Benzoesäure eine durch Sublimation nicht zu entfernende sirupöse Masse, die beim langen Stehen unter zeitweiligem Verreiben mit etwas Methylalkohol langsam zu warzenförmigen Krystalldrusen erstarrte, die abgepreßt und nochmals aus Methylalkohol krystallisiert wurde. Das Produkt hatte keinen scharfen Schmelzpunkt. Der mittels Thionylchlorid erhaltene Methylester wurde erst nach langem Stehen fest. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther Schmelzpunkt 102 bis 104° . Mit *p*-Benzoylbenzoesäureester vom Schmelzpunkt 104 bis 106° keine Depression.

Aus den Mutterlaugen von der Rohkrystallisation der Säure konnte durch Auskochen mit Wasser eine Spur *o*-Benzoylbenzoesäure abgetrennt werden, die, durch Kochen mit Xylol

¹ Ann. 245, 142 (1888).

entwässert und nochmals aus Chloroform umkrystallisiert, den richtigen Schmelzpunkt zeigte, der durch Mischungsschmelzpunkt kontrolliert wurde.

Beim Ansäuern schied sich aus der Oxydationsflüssigkeit immer eine nicht unbeträchtliche Menge farbloser, im Wasser so gut wie unlöslicher Säuren ab, die durch Methylalkohol, worin die Hauptmenge schon in der Kälte löslich war, in zwei Anteile geschieden wurde. Der in Methylalkohol sehr schwer lösliche Anteil war amorph, fast unzersetzt und ohne zu schmelzen sublimierbar und erwies sich durch Überführung in den bei 140° schmelzenden Ester als Terephtalsäure. Die davon erhaltene Menge war sehr klein. Der in Methylalkohol lösliche Anteil war unter dem Mikroskop krystallinisch, aber, wie sich bei der Esterifikation ergab, nicht einheitlich. Die Rohsäure war ebenfalls fast unzersetzt und ohne zu schmelzen sublimierbar.

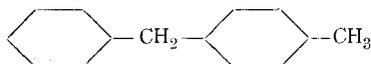
Der Rohmethylester, mittels Schwefelsäure nach H. Meyer gewonnen, wurde in Äther aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels erstarrte er langsam zu einer Krystallmasse, die abgepreßt wurde. Es wurde dadurch eine kleine Menge Benzoessäureester entfernt. Die feste Masse wurde aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt stetig stieg, ohne scharf oder konstant zu werden. Nun wurde eine weitere Reinigung durch wiederholte Sublimation versucht. Dabei wurde schließlich ein bei 134 bis 136° schmelzender Anteil erhalten, der ganz das Aussehen von Terephtalsäureester hatte.

Auch der Mischungsschmelzpunkt deutete auf Identität (133 bis 137°).

Der schwerer sublimierende Anteil wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseift. Ein kleiner Teil der erhaltenen Rohsäure war in viel kochendem Wasser löslich und krystallisierte daraus in mikroskopischen Nadeln, Schmelzpunkt unscharf gegen 190° . Wahrscheinlich lag auch hier *p*-Benzoylbenzoessäure vor, für die der Schmelzpunkt 194° beobachtet worden ist.

Es geht aus diesen, wegen Materialmangels nicht weitergeführten Versuchen also wenigstens mit Sicherheit hervor,

daß bei allzu hoher Temperatur auch Kernwasserstoff des Toluols abgespalten wird. Wahrscheinlich treten dabei im wesentlichen als Reaktionsprodukte *p*-Methyldiphenylmethan



und *p*-Ditolyl



auf, die einzigen Stoffe, die bei der Oxydation Terephtalsäure liefern können.

Was die Löslichkeit der Terephtalsäure in Methylalkohol anbelangt, so haben wir gefunden, daß sich verhältnismäßig viel davon löst, zumal wenn die Säure nicht rein ist.

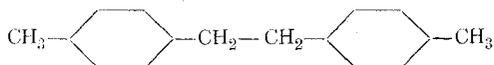
Phthalsäure oder Isophtalsäure konnten wir nicht finden.

Es sei noch erwähnt, daß es nicht gelang, durch Impfen mit einer Probe der rein dargestellten isomeren Ditolyle das Rohprodukt in der Kältemischung zum Erstarren zu bringen.

ParaxyloL

Da die Versuche mit Toluol gelehrt hatten, daß die primäre Reaktion Verbindung der Seitenketten unter Abspaltung von 2H-Atomen verursacht und bei gesteigerter Reaktionstemperatur daneben das *p*-ständige H-Atom des Kerns in Mitleidenschaft gezogen wird, war ein Versuch mit ParaxyloL besonders interessant, weil hier die Besetzung der Parastellung auf den Reaktionsverlauf bestimmend einwirken mußte.

Das verwendete ParaxyloL war sorgfältig, u. a. auch durch Ausfrieren gereinigt. Die Reaktion verläuft bei heller Rotglut sehr glatt. Nach dem Abdestillieren des unveränderten XyloL wurde eine bei 296 bis 305° übergehende Hauptfraktion abgetrennt, die beim Erkalten fast vollkommen erstarrte. Nach starkem Pressen wurde aus Alkohol umkrystallisiert und so prächtige, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 81 bis 82° erhalten. Schmelzpunkt, Siedepunkt und Analyse beweisen, daß *p*-Dixylyl



vorliegt:

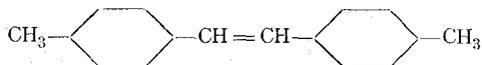
0·0904 g gaben 0·3022 g CO₂ und 0·0714 g Wasser.

	Ber.	Gef.
C	91·4	91·2
H	8·6	8·8

Die von einer Anzahl Versuchen gesammelten flüssigen Nebenprodukte bildeten ein schwach gelbes Öl, von dessen bei 290 bis 310° siedender Hauptfraktion ein Teil mit 4% iger Permanganatlösung oxydiert wurde. Es wurde dabei als wasserunlösliches Oxydationsprodukt ausschließlich Terephtalsäure erhalten, die in Form ihres Methylesters identifiziert wurde. Als Nebenprodukt wurde auch hier der saure Methylester erhalten.

Das Filtrat von der Terephtalsäure wurde mit Äther ausgeschüttelt, der ein Gemisch von Paratoluylsäure mit etwas Benzoesäure hinterließ, deren Trennung mühselig war, aber durch Kombination von fraktionierter Krystallisation aus geeignet verdünntem Methylalkohol und Sublimieren gelang. Das Auftreten der Paratoluylsäure ist einleuchtend; daß auch etwas Benzoesäure entsteht, stimmt mit unserer und anderer Autoren¹ Erfahrung, daß Terephtalsäure durch weitergehende Oxydation zum Teil in die Monocarbonsäure übergeführt wird.

Ein Versuch, bei dem die Temperatur bis zur Gelbglut des Heizdrahtes gesteigert wurde, lieferte größere Mengen an flüssigem Beiprodukt. Beim Abkühlen der Hauptfraktion (290° bis 310°) dieses Öls wurden schwach gelbe Blättchen abgeschieden, die, aus Methylalkohol umkrystallisiert, nach vorhergehendem Erweichen bei 172 bis 176° schmolzen, durch vorsichtige Oxydation im wesentlichen Paratoluylsäure lieferten und ein bei 202 bis 203° schmelzendes Bromid gaben. Die Substanz ist danach als *p*-Dimethylstilben



anzusprechen, das bei 176 bis 177°,² resp. 179°³ schmelzen soll.

¹ z. B. Weiler, B. 32, 1057 (1899).

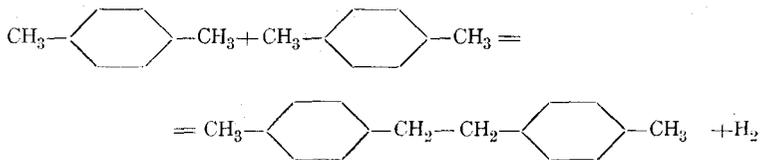
² Goldschmiedt und Hepp, B. 6, 1504 (1873). — Buttenberg, Ann. 279, 337 (1894).

³ Anschütz und Wirtz, B. 18, 1948 (1885).

Auf das dem Schmelzen vorausgehende Erweichen haben schon Goldschmiedt und Hepp aufmerksam gemacht. Es ist dies eine bei Stilbenen nicht selten beobachtete Erscheinung. So hat vor kurzem Pfeiffer¹ mitgeteilt, daß das reine 2,4-Dinitro-4'-Methylstilben glänzende, gelbe Blättchen bildet, die bei 187° weich werden, aber erst bei 197° klar zusammenschmelzen. Ein schärferer Schmelzpunkt konnte trotz mancher Krystallisation nicht erreicht werden.

Die Ursache für diese Erscheinung dürfte wohl im Auftreten von Cis-trans-Isomerie zu suchen sein.

Der primäre Reaktionsverlauf ist also beim Paraxylool durch das Schema



auszudrücken.

pp-Dimethyldibenzyl ist bereits bei der Oxydation des Paraxylools mit Kaliumpersulfat von Moritz und Wolfenstein² und durch Einwirkenlassen von Schwefel auf Paraxylool von Aronstein und Nierop³ erhalten worden.

Mesitylen.

Die Reaktion verläuft hier besonders glatt. Nach genügend langer Erhitzungsdauer erstarrt das Reaktionsprodukt beim Erkalten fast vollständig. Die wieder geschmolzene Masse wurde fraktioniert. Nach Entfernen der geringen Mengen unangegriffenen Mesitylens ging fast alles bei 310 bis 320° über. Das sofort erstarrte Destillat schmolz bei 78° und behielt diesen Schmelzpunkt auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol. Farblose, glänzende Blättchen.

¹ Ann. 411, 130 (1916).

² B. 32, 2531 (1899).

³ Rec. 21, 452 (1902).

Schmelzpunkt, Eigenschaften und Analyse erweisen das Vorliegen von Dimesityl, für das der Schmelzpunkt 77 bis 78° und der Siedepunkt 316° (unkorr.) angegeben sind.¹

0·180 g gaben 0·598 g CO₂ und 0·1524 g Wasser.

	Ber.	Gef.
C	90·8	90·6
H	9·2	9·4

Äthylbenzol.

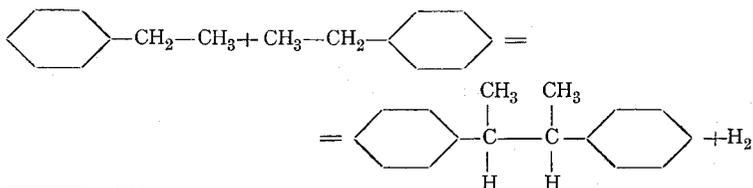
Beim Leiten des Äthylbenzols durch glühende Röhren entsteht nach Berthelot² hauptsächlich Styrol, neben Benzol, Toluol und Spuren von Xylol (sowie Äthylen und Wasserstoff).

Ferko³ erhielt aus 500 g Äthylbenzol:

Benzol.....	75 g oder 15%	
Toluol.....	5	> 1
Äthylbenzol	20	> 4
Styrol	10	> 2
Naphtalin	11	> 2·2
Biphenyl	3	> 0·6
Phenanthren.....	13	> 2·6
Anthracen.....	2	> 0·4

Wir haben in außerordentlich glatter Reaktion neben dem fast ausschließlich aus unverändertem Äthylbenzol bestehenden Vorlauf eine Fraktion 265° bis 300° und daraus durch Abkühlen als Hauptprodukt eine farblose Krystallmasse erhalten, die nach dem Abpressen und einmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol prächtige, glänzende, große Blättchen mit bläulichem Flächenschimmer vom konstanten Schmelzpunkt 123 bis 124° lieferte.

Wir hielten die Substanz zunächst für β, γ-Diphenylbutan, das nach der Gleichung



¹ Jannasch und Weiler, B. 27, 2522 (1894). — Weiler, B. 33, 340 (1900). — Moritz und Wolfenstein, B. 32, 2532 (1899).

² Bull. 10, 344 (1868).

³ B. 20, 664 (1887).

hätte entstehen können und u. a. von Moritz und Wolffenstein¹ durch Oxydation des Äthylbenzols mit Kaliumpersulfat erhalten worden ist. Das Diphenylbutan hat den gleichen Schmelzpunkt und, soweit die Literaturangaben dies erkennen lassen,² gleiche Eigenschaften.

Nur erwies sich unser Produkt als wenig beständig gegen Permanganat (in wässrig-alkoholischer Lösung). Als ferner die Substanz in Eisessig, worin sie schwer löslich ist, mit Brom-Eisessig behandelt wurde, trat in der Kälte ohne Entwicklung von Bromwasserstoff und unter Entfärbung der Bromlösung Abscheidung eines reichlichen, farblosen, in Nadelchen krystallisierenden Niederschlages ein, der nach dem Absaugen und Waschen bei 234° und nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 238° unter Zersetzung schmolz. Es ist dies der Schmelzpunkt des Stilbenbromids und die Vermutung lag nahe, daß der fragliche Kohlenwasserstoff Stilben sei. Diese Vermutung wurde beim näheren Vergleich (Mischungsschmelzpunkt usw.) mit Stilben anderer Herkunft und mit Stilbenbromid aus letzterem zur Gewißheit. Auch der Siedepunkt der Substanz wurde bestimmt und, wie erwartet, bei 302 bis 304° gefunden, identisch mit der Konstante von im gleichen Kölbchen destilliertem Stilben aus Phenylessigsäure.

Die flüchtig gebliebenen Nebenprodukte der Reaktion gaben beim Bromieren in Eisessig weitere geringe Mengen von Dibromstilben.

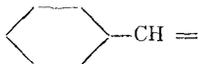
Bei der Oxydation dieses Öls wurde ausschließlich Benzoesäure erhalten.

Die Bildung des Stilbens bei dieser Reaktion ist sehr interessant. Sie zeigt, daß bei Glühhitze auch in aromatischen Verbindungen Seitenketten, die mehr als ein Kohlenstoffatom besitzen, nicht beständig sind, was ja damit in Einklang steht, daß man aus dem bei hoher Temperatur destillierten Teer fast nur methylierte Verbindungen abtrennen kann. Ähnlich werden auch nach Haber die aliphatischen Kohlenwasserstoffe an den Kettenenden angegriffen und verkürzt.

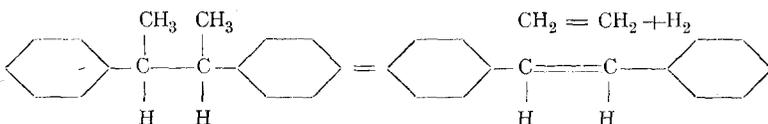
¹ B. 32, 434 (1899).

² Siehe auch B. 7, 142, 1127 (1874).

Wahrscheinlich bildet sich aus Äthylbenzol Methan und der sich sofort verdoppelnde Rest



vielleicht auch vorübergehend β , γ -Diphenylbutan, das unter Äthylenbildung zerfällt:



da Äthan bei diesen Temperaturen nicht mehr beständig ist.

Daß außer der Stilbenbildung keine Kernkondensation als Nebenreaktion stattgefunden hat, beweist die oben mitgeteilte Tatsache, daß die Oxydation als Endprodukt ausschließlich Benzoesäure, und zwar in sehr guter Ausbeute liefert.

Beim vorsichtigen Oxydieren mit Permanganat in der Kälte haben wir auch Benzaldehyd beobachtet.

Überhitzen von Dibenzyl und Stilben.

Nach Dreher und Otto¹ wird beim Leiten von Dibenzyl durch glühende Röhren Toluol und Stilben, nach Graebe² aus Stilben Toluol und Phenanthren gebildet, dessen Anwesenheit neben viel unverändertem Stilben durch Oxydation zum Chinon nachgewiesen werden konnte.

Unsere Resultate sind andere. Aus Bibenzyl wurde, natürlich neben Stilben und sehr kleinen Mengen Toluol, in reichlicher Menge Anthracen, dagegen keine Spur von Phenanthren erhalten. Das Anthracen, das in schwach gelblichen Krystallen ausgeschieden wurde, war leicht auf den richtigen Schmelzpunkt zu bringen, konnte aber nur durch energisches Behandeln mit Kohle farblos erhalten werden. Es wurde noch weiter durch Überführen in Anthrachinon identifiziert.

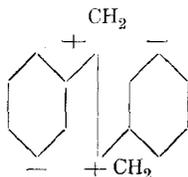
¹ Ann. 154, 176 (1870).

² B. 6, 126 (1873).

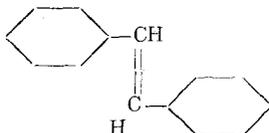
Stilben gab neben viel Unzersetztem nur ein Öl vom Charakter des bei der Dibenzylbildung erhaltenen. Weder Anthracen noch Phenanthren konnten, auch nicht in Spuren, nachgewiesen werden.

Auf den ersten Blick erscheint dieses Resultat erstaunlich. Man möchte glauben, daß das Stilben, für dessen Übergang in Anthracen, respektive Phenanthren die Abspaltung von zwei H-Atomen genügt, leichter reagieren sollte als das H-reichere Diphenyl.

Aber offenbar spielt hier die positiverende Wirkung der Äthylengruppe einerseits, die negativierende der Doppelbindung in der $\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppe andererseits eine Rolle. Man kann sich vorstellen, daß die negativen Benzolkerne der CH_2-CH_2 -Gruppe genähert stehen:



während sie von der $\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppe abgestoßen werden:

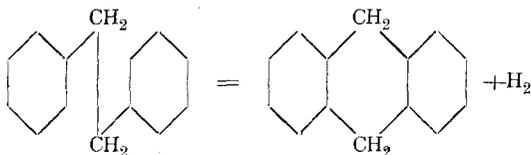


Diese Theorie ließ sich in verschiedener Weise prüfen.

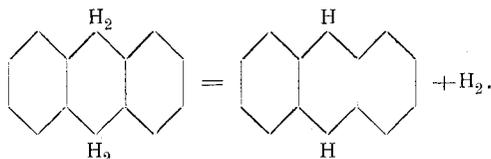
Dihydroanthracen.

Zunächst fand es sich, daß Dihydroanthracen mit ganz außerordentlicher Leichtigkeit dehydriert wird. Wenige Minuten der Temperatur des rotglühenden Drahtes ausgesetzt, verlor das Dihydroanthracen zwei H-Atome und ging in vollkommen glatter Reaktion in Anthracen über.

Nach dem Schema



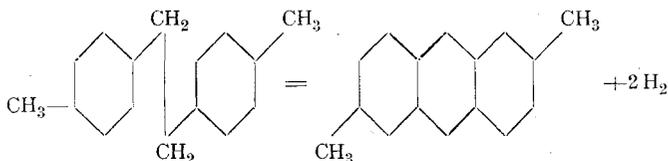
primär entstandenes Dihydroanthracen wird also sofort weiter zerfallen:



Synthese von Dimethylanthracen.

Wird Paraxylyl zur hellen Rotglut erhitzt oder das primär entstehende Dixylyl weiter der Einwirkung des glühenden Drahtes ausgesetzt, so wird eine kleine Fraktion erhalten, die nach dem Abtrennen des unter 320° siedenden Anteils größtenteils erstarrt. Man saugt ab, verreibt mit etwas Alkohol, saugt wieder ab, trocknet und sublimiert. Das Sublimat besteht aus schwach gelben, grünlich fluoreszierenden Blättchen. Schmelzpunkt 216 bis 217° . Nach dem Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle, aus Chlorbenzol und hierauf aus Alkohol, war die Substanz fast farblos geworden, der Schmelzpunkt auf 236° gestiegen. Silberglänzende Blättchen, die Lösung fluoresziert blau.

Die Annahme, daß die Substanz nach dem Schema

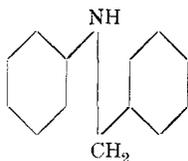


gebildetes 2,6-Dimethylanthracen sei, wurde durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig zu einem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Anthrachinon (gelbe Nadeln aus Eisessig), das die Oxanthranolreaktion in sehr schöner Weise zeigte, erwiesen. Nach Seer¹ schmilzt das 2,6-Dimethylanthracen bei 243° , das zugehörige Anthrachinon bei 235° bis 236° .

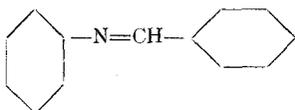
Aus Mesitylen, beziehungsweise Dimesityl konnte kein Anthracenderivat erhalten werden.

¹ M. 32, 147 (1911).

Es wurden nun vergleichende Versuche mit Benzyl-
anilin

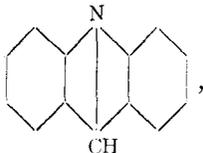


und Benzalanilin



gemacht.

Nach unserer Ansicht war im ersteren Fall die Bildung
von Akridin

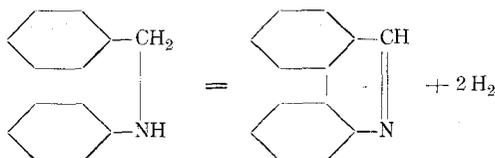


im zweiten das Ausbleiben einer derartigen Kondensation zu
erwarten. Der Versuch entsprach vollkommen unserer Voraus-
sicht.

Synthese des Akridins.

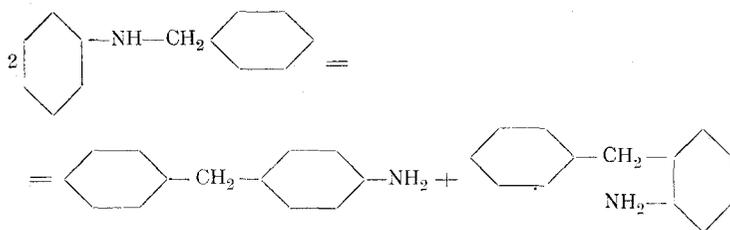
Pictet und Gonset¹ haben bei der Destillation von
Benzylanilin durch ein rotglühendes Rohr Benzol, Toluol,
Benzanilid, Anilin und verschiedene Basen erhalten, darunter
Phenanthridin und Akridin.

Nach ihrer Ansicht entsteht aus einem Teil des Benzyl-
anilins nach der Gleichung

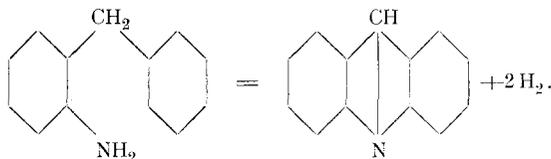


Phenanthridin, während sich ein anderer Teil in *o*- und
p-Aminodiphenylmethan umlagern soll, von denen die Verfasser
das erstere identifiziert zu haben glauben:

¹ Arch. phys. nat. Genève (4), 3, 37 (1897).



Aus dem (nicht isolierten) *o*-Aminophenylmethan. soll das Akridin hervorgehen, von dem kleine Mengen aufgefunden werden konnten:

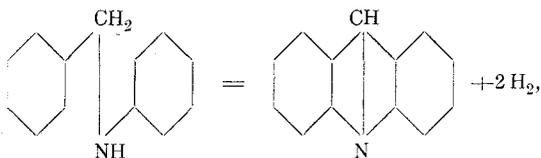


Wir haben, außer ein wenig Harz und im wesentlichen unverändertem Benzylanilin, so reichliche Mengen an Akridin erhalten, daß wir das Verfahren als Darstellungsmethode für diese bisher schwer zugängliche Substanz empfehlen können.

Phenanthridin wurde auch nicht in Spuren aufgefunden und ebensowenig Benzanilid, dessen Bildung bei Abwesenheit von Sauerstoff überhaupt nicht verständlich ist. Wir kommen darauf weiter unten noch zurück.

Zur Darstellung des Akridins wurde folgendermaßen vorgegangen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Salzsäure ausgekocht, das Filtrat mit Sublimatlösung gefällt. Der sehr reichliche Niederschlag zeigte schon nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 234°. Mischungsschmelzpunkt mit reinem Akridinquecksilbersalz unverändert (234 bis 236°). Das Quecksilbersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Eindampfen der salzsauren Lösung auf ein kleines Volumen wurde vorsichtig Wasser zugefügt, wobei ein gelbes Chlorhydrat in schönen Nadeln auskrystallisierte. Dieses Salz läßt sich nicht unzersetzt schmelzen. Sein Staub erregt heftigste Reizung der Schleimhaut. Es wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, Natronlauge zugegeben und die ausfallende freie Base einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Gelbliche Nadeln, Schmelzpunkt 106 bis 107°. Die sehr verdünnte Lösung des Chlorhydrats zeigt die prachtvolle charakteristische Fluoreszenz. Die Ausbeute an reinem Akridin ist sehr gut. Nebenprodukte, vor allem Phenanthridin, konnten nicht gefunden werden. Während sonach das Benzylanilin, analog dem Dibenzyl, in glatter Weise unter Abspaltung von vier H-Atomen reagiert hatte:



konnten wir aus Benzalanilin



durchaus kein Akridin noch Phenanthridin erhalten. Es wurden vielmehr durch fraktioniertes Destillieren mit zum Schlusse stark gespanntem Wasserdampf nur Anilin, Benzonitril, Benzol und Diphenyl neben Benzalanilin isoliert, von denen letzteres in der zweiten, schwer krystallisierbaren Form¹ erhalten wurde.

Dem harzigen Rückstand konnte durch Digerieren mit Salzsäure nichts Definierbares entzogen werden.

Graebe² hat beim Durchleiten von Benzalanilin durch eine rotglühende Röhre neben Anilin nur eine hochsiedende Base erhalten, die der schwachen Ausbeute wegen nicht genauer charakterisiert werden konnte.

Ebenso negativ verliefen die ersten einschlägigen Versuche von Pictet,³ dagegen haben Pictet und Ankersmit⁴ bei sehr hoher Temperatur im Mermetofen in Eisenröhren, die

¹ Siehe Schiff, Ann. Suppl. 3, 353 (1865).

² B. 17, 1370, 1890 (1884).

³ B. 19, 1063 (1886).

⁴ Ann. 266, 146 (1891).

mit Bimsstein gefüllt waren, Phenanthridin erhalten können. Wenn auch dieses Verfahren einen gewissen Wert als Bildungsweise für das Phenanthridin besitzt, kann es nicht als einfache Reaktion aufgefaßt werden, denn bei der allzu hohen angewendeten Temperatur (bei der es z. B. auch zur Naphtalinbildung kam, a. a. O., p. 156) und unter der Einwirkung von Eisenoxyd können Reaktionen eintreten, wie die oben erwähnte, von Pictet und Gonset beobachtete Bildung von Benzanilid aus Benzylanilin, die mit dem zu erwartenden normalen Reaktionsverlauf in keinem durchsichtigen Verhältnis stehen.

Die Bildung des Phenanthridins könnte z. B. auf vorhergehende Bildung von Phenanthridon zurückzuführen sein, dessen Darstellung aus Benzanilid im folgenden besprochen wird.

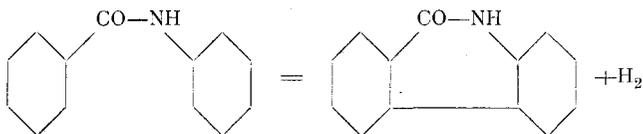
Synthese des Phenanthridons.

Pictet und Gonset¹ haben die spurenweise Bildung des Phenanthridons aus Benzanilid bereits beobachtet.

Nach unserer Versuchsanordnung wurden sehr reichliche Mengen an Phenanthridon erhalten.

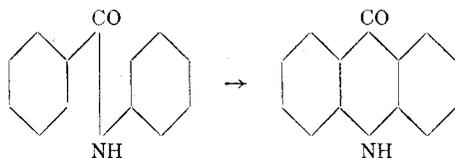
Das Reaktionsprodukt wurde fraktioniert. Bis 400° destillierten Benzanilid und gewisse Mengen seiner Zerfallsprodukte. Die Fraktion 400 bis 430° wurde nach dem Erstarren gepulvert und mit Alkohol wiederholt ausgekocht. Der Rückstand wurde sublimiert. So wurden farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 290° erhalten. Durch Destillieren über Zinkstaub wurde Phenanthridin erhalten (Schmelzpunkt 104°, Schmelzpunkt des Quecksilbersalzes 197°).

Die Reaktionsfähigkeit des Benzanilids



im Gegensatz zum Benzalanilin ist sehr bemerkenswert. Daß das sauerstoffhaltige Derivat Phenanthridon und nicht Akridon bildet:

¹ Arch. Sc. phys. Genève (4), 3, 37 (1897).



ist verständlich, da hier im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Benzylanilin nicht einfache H-Abspaltung, sondern eine komplizierte Wanderung der H-Atome vor der Kondensation eintreten müßte.

Wir haben nunmehr noch ein Paar Substanzen untersucht, deren eine die CH_2 -, die andere an der entsprechenden Stelle die CO-Gruppe enthält,



und



Synthese des Fluorens.

Daß Diphenylmethan beim Durchleiten durch glühende Röhren Fluoren gebe, hat bereits Graebe¹ wahrscheinlich gemacht. »Die Isolierung und Reindarstellung bot der geringen Ausbeute wegen erhebliche Schwierigkeiten.«

Durch wiederholtes Ausfrieren und Fraktionieren gereinigtes Diphenylmethan wurde 7 Stunden lang mit der glühenden Platinspirale zur Reaktion gebracht.

Gegen das Ende der Reaktionszeit wurde im Siedekolben ein eigentümliches Prasseln vernehmlich, das als Zeichen der Bildung eines niedrig siedenden Reaktionsproduktes innerhalb einer unter Rückfluß siedenden, schwer flüchtigen Substanz zu betrachten ist.

Beim Fraktionieren wurde auch ein nicht unbeträchtlicher Vorlauf erhalten, aus dem neben etwas Diphenylmethan mit Sicherheit Benzol und mit Wahrscheinlichkeit Toluol nachgewiesen werden konnten.

Dann folgte eine fast ausschließlich aus unverändertem Diphenylmethan bestehende Fraktion und von 280 bis 310° die Hauptmenge, während im Destillierkolben eine nicht sehr beträchtliche Menge Harz zurückblieb, aus dem kleine Anteile Anthracen isolierbar waren. Durch Abkühlen konnte Fraktion 280 bis 310° fast vollständig zum Erstarren gebracht und durch Extrahieren mit Alkohol fraktioniert werden. Hierbei wurden im leichtest löslichen Anteil Diphenylmethan und Diphenyl (sehr wenig) aufgefunden. Ein weiterer kleiner Anteil, der schwerst lösliche, schmolz bei 208 bis 211° und erwies sich als Anthracen. Die Hauptmenge ging beim nochmaligen Destillieren bei 290 bis 295° über und wurde durch fortgesetztes Umkrystallisieren aus Eisessig und Alkohol auf den konstanten Schmelzpunkt 116 bis 117° gebracht. Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse, der eigentümliche unangenehme Geruch und die Fähigkeit, ein Kaliumsalz zu geben, erwiesen die Substanz als Fluoren. Auch der Mischschmelzpunkt mit reinem, gleich schmelzendem Fluoren blieb unverändert.

Der bei der Reaktion frei werdende Wasserstoff ist offenbar an der Bildung des Benzols und Toluols beteiligt, aus denen Diphenyl und, im Wege über das Dibenzyl, Anthracen entstehen.

In der Literatur sind außer dem Diphenylenmethan (Fluoren) noch ein γ - und ein δ -Methylendiphenyl beschrieben, die Carnelley¹ durch Leiten eines Gemisches von Benzol und Toluol durch ein rotglühendes Rohr erhalten zu haben vermeint.

Die Beschreibung der γ -Verbindung deutet auf das Vorliegen von Fluoren, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich wird:

γ -Methylendiphenyl

Schmelzpunkt	Siedepunkt	
116°	293—295°	schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol; leicht löslich in Äther, Pikrat rotbraune Prismen, Schmelzpunkt 79 bis 80°

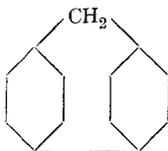
¹ Soc. 37, 708 (1880).

Fluoren

Schmelzpunkt	Siedepunkt	
116–117°	295°	schwer löslich in kaltem, mäßig in heißem Alkohol; leicht löslich in Äther; Pikrat blutrote Nadeln, Schmelzpunkt 79 bis 81°.

Das γ -Methyldiphenyl dürfte sonach aus der Literatur zu streichen sein.

Das δ -Methyldiphenyl schmilzt bei 208° und siedet bei ungefähr 320°. Das daraus hergestellte Chinon schmilzt bei 288°. Es ist in Alkohol schwer löslich. Carnelley teilt der Substanz die unwahrscheinliche Formel



zu. Man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man das δ -Methyldiphenyl für nicht ganz reines Anthracen ansieht.

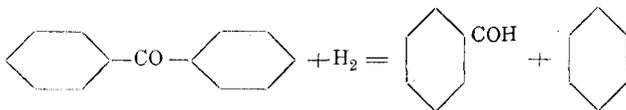
Überhitzen von Benzophenon.

Barbier und Roux¹ haben in einer Kupferröhre bei 1000° aus Benzophenon neben Harzen Benzol, Diphenyl und *p*-Diphenylbenzol (Schmelzpunkt 205°, Siedepunkt gegen 400°) erhalten.

Wir fanden neben viel unverändertem Benzophenon im Vorlauf etwas Benzol und Benzaldehyd, den wir außer durch den Geruch und den Siedepunkt durch Überführen in Benzoesäure mittels Luftsauerstoff identifiziert haben.

Bei höherer Temperatur trat Verharzung ein.

Die Bildung von Benzaldehyd und Benzol nach der Gleichung



ist leicht verständlich.

¹ Bull. 46, 270 (1886).

Überhitzen von Diphenyläther.

Diese Reaktion haben schon Graebe und Ullmann¹ studiert. Sie fanden neben Phenol und Benzol Biphenylenoxyd, das als Pikrat isoliert werden mußte, da die entsprechende Fraktion des Reaktionsproduktes nicht erstarren wollte.

Wir erhielten einen kleinen Vorlauf von 150 bis 250°, aus dem sich durch Ausschütteln mit Lauge usw. etwas Phenol abtrennen ließ. Die Hauptfraktion 250 bis 300° erstarrte schon im Kühlrohr. Nach dem Abpressen und Krystallisierenlassen aus Alkohol wurde sofort in reichlicher Menge bei 81° schmelzendes, reines Biphenylenoxyd erhalten, das durch den Mischungsschmelzpunkt, Pikratbildung usw. identifiziert wurde.

Da jetzt Diphenyläther nach dem D. R. P. 269543 (1914) sehr leicht zugänglich geworden ist, kann unsere Versuchsanordnung als Darstellungsmethode für Biphenylenoxyd empfohlen werden.

Synthese des Carbazols.

Auch hier ist Graebe² unser Vorgänger, der beim langsamen Durchleiten von Diphenylamin durch ein glühendes Porzellanrohr Carbazol erhalten hat. 8 bis 10 g Diphenylamin gaben ihm ungefähr 1 g Carbazolpikrat. Die Isolierung bereitete Schwierigkeiten.

Wir beobachteten bei der Erhitzung das Auftreten von Blausäure, weshalb es sich empfiehlt, den Versuch unter dem Abzug auszuführen.

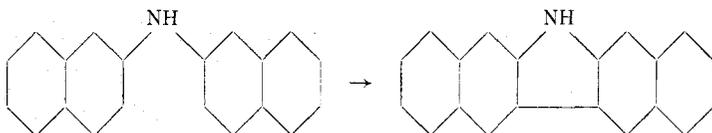
Das Reaktionsprodukt wurde energisch mit Wasserdampf behandelt, der dunkle Rückstand in siedendem Alkohol gelöst und durch Tierkohle fast vollkommen entfärbt. Die nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Masse ist schon recht rein. Durch Sublimieren erhält man, in prachtvollen, farblosen Blättchen, bei 238° schmelzendes Carbazol.

¹ B. 29, 1877 (1896).

² Ann. 167, 128 (1873).

Überhitzen von α -Dinaphtylamin.

Nach Analogie mit dem Verhalten des Diphenylamins konnte hier die Bildung von Dinaphtocarbazol erwartet werden:



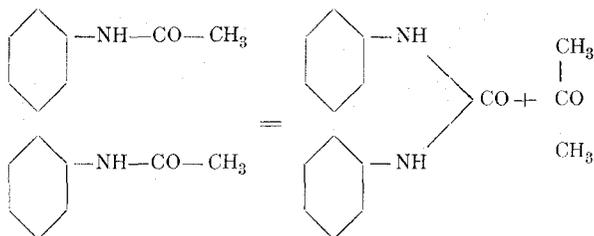
Wir haben das Ausgangsmaterial leicht durch achtstündiges Erhitzen gleicher Mengen freier Base und Chlorhydrat im Autoklaven bei 220° erhalten. Nach dem Auskochen mit Salzsäure wird wiederholt unter Tierkohlezusatz aus Alkohol umkrystallisiert. Die letzte Reinigung erfolgt durch Lösen in Eisessig und vorsichtiges Fällern mit Wasser. Schmelzpunkt 115°

Zu unserem Erstaunen beobachteten wir sehr bald nach Beginn des Erhitzens intensive Ammoniakentwicklung. Das Hauptreaktionsprodukt war Naphthalin. Carbazolbildung ließ sich durchaus nicht konstatieren.

Überhitzen des Acetanilids.

Während die Resultate unserer Versuche mit Diphenylmethan und Diphenylamin mit den Befunden unserer Vorgänger übereinstimmen, hatten wir beim Acetanilid andere, interessante Ergebnisse zu verzeichnen.

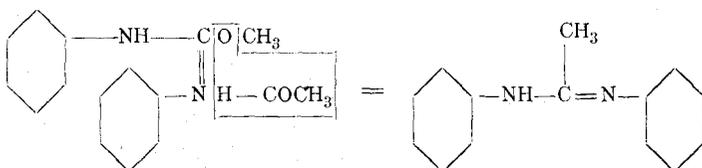
Nietzki¹ hat beim Destillieren von Acetanilid durch ein rotglühendes Rohr neben Blausäure, Benzol und Anilin bei 233° schmelzenden Diphenylharnstoff erhalten, für dessen Entstehen er die Gleichung



aufgestellt hat. Aceton wurde übrigens nicht beobachtet.

¹B. 10, 476 (1877).

Unsere Versuche haben gezeigt, daß die Reaktion im wesentlichen so verläuft, daß aus zwei Molekülen Acetanilid unter Abspaltung von Essigsäure (deren Auftreten im Kolbenhals während der Operation in üblicher Weise konstatiert wurde) etwa nach der Gleichung



Diphenyläthylenamidin entsteht. Das Amidin, das nach den Literaturangaben bei 131° schmilzt und ein bei 214° schmelzendes Chlorhydrat sowie ein Chlorplatinat vom Schmelzpunkt 210° gibt, schmolz als Rohprodukt bei 125 bis 127° , nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 130 bis 131° . Das Chlorhydrat zersetzte sich bei 206° bis 209° , das Chlorplatinat schmolz unter Zersetzung bei 206° .

Als Nebenreaktion ist die Umlagerung des Acetanilids in Ortho- und Paraaminoacetophenon zu konstatieren.

Zur Aufarbeitung des Reaktionsproduktes löst man in Äther, schüttelt wiederholt mit verdünnter Salzsäure aus. Dadurch wird die Hauptmenge des Acetanilids abgetrennt. Die salzsaure Lösung wird neutralisiert und mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat wird mit Äther ausgeschüttelt und der Rückstand fraktioniert. Er besteht aus Anilin und kleinen Mengen Orthoaminoacetophenon, das an seinem charakteristischen, äußerst intensiven Geruch, der an Hyacinthen und Jasmin erinnert, erkannt wurde, dessen Abtrennung vom Anilin aber nicht ausführbar war.

Wie das schon Camps¹ beobachtet hat, ist auch das Paraaminoacetophenon, wenn auch schwer, mit Wasserdämpfen flüchtig, kann also auch an dieser Stelle gefunden werden. Wie wir feststellten, tritt, wenn die Wasserdampfdestillation sehr lange fortgesetzt wird, auch das Diphenyläthylenamidin im Destillat auf, das in Wasser so gut wie unlöslich ist, sich aber leicht in Anilin und Anilinwasser löst.

¹ Arch. 240, 17 (1902).

Die Hauptmenge des Amidins und des Paraaminoacetophenons bleiben bei der Wasserdampfdestillation im Kolben zurück.

Das auch in kaltem Wasser nicht unerheblich lösliche Aminoacetophenon krystallisiert aus dem Filtrat vom rohen Amidin bei günstigen Konzentrationsverhältnissen in langen, flachen Nadeln, die schwach gelblich gefärbt sind, aus. Schmelzpunkt 105°. Ein Mischungsschmelzpunkt mit einem Präparat, das aus Acetanilid, Chlorzink und Essigsäureanhydrid nach Rousset¹ dargestellt war, zeigte keine Depression.

Es sei hier bemerkt, daß das reine Paraaminoacetophenon nahezu geruchlos ist, aber hartnäckig den Geruch beigemischter Orthoverbindung festhält, sowie daß auch nach dem Verfahren von Drewsen, Klingel und Rousset^{1,2} außer dem von diesen Autoren einzig erwähnten Paraderivat merkliche Mengen der Orthoverbindung entstehen. Gegen verdünnte Säuren ist das Diphenyläthylenamidin anscheinend recht beständig, während es beim Kochen mit Alkalien in Acetanilid und Anilin zerlegt wird. Dementsprechend findet man, wenn man das Rohprodukt der Reaktion direkt mit Wasserdampf behandelt, nur sehr wenig Anilin, das demnach bei der Reaktion durch Spaltung des Acetanilids nur in untergeordneter Menge entsteht. Wenn man dagegen unter Zusatz von überschüssiger Lauge mit Wasserdampf behandelt, gehen große Mengen von Anilin über und das Amidin kann vollständig der Beobachtung entgehen.

Während beim Überhitzen des Dinaphtylamins die Bildung des entsprechenden mehrkernigen Carbazols durch die Unfähigkeit des Amins bei hoher Temperatur zu bestehen verhindert wird, haben wir andere beständigere, hochmolekulare Substanzen weiter kondensieren können.

Überhitzen des Naphtalins.

Beim Leiten des Naphtalins durch glühende Röhren hat Smith³ in kleinen Mengen das von ihm Isodinaphtyl genannte

¹ Bull. (III), 11, 320 (1894).

² Drewsen, Ann., 212, 162 (1882). — Klingel, B. 18, 2688 (1885).

³ Ch. News, 22, 296 (1870). — Proc. Lit. and Phil. Soc. Manchester (1871). — Soc. 32, 551 (1877).

β, β -Dinaphtyl erhalten. Später hat Ferko¹ diese Angabe bestätigen können.

Wir haben festgestellt, daß bei dunkler Rotglut tatsächlich dieses Dinaphtyl die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ausmacht, daß aber bei höherer Temperatur (heller rotgelber Glut) das sonst in geringer Menge mitentstehende α, α -Isomere in immer steigender Menge erhalten wird.

Besondere Versuche, durch Glühen von reinem β, β -Dinaphtyl oder α, α -Dinaphtyl eine Umlagerung zu erzielen, waren vollkommen erfolglos, was mit Rücksicht auf die Angabe von Weitzenböck,² daß α, α -Dinaphtyl unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid umgelagert werden kann, von Interesse schien.

Das Reaktionsprodukt wurde fraktioniert, die nach dem Abtrennen des unveränderten Naphtalins erhaltene, fast vollständig bei 360 bis 480° übergehende Hauptfraktion mit Alkohol verrieben und mit Alkohol ausgekocht. Der in Alkohol schwer lösliche Teil, aus Xylol unter Tierkohlezusatz vollkommen gereinigt, erwies sich als bei 186° schmelzendes β, β -Dinaphtyl. Es konnte leicht vollkommen von einer Spur gelbfärbender Verunreinigung durch einmaliges Destillieren unter Minderdruck befreit und so vollkommen farblos erhalten werden. Im Alkohol und den Xylolmutterlaugen findet sich neben noch etwas der β, β -Verbindung hauptsächlich das α, α -Dinaphtyl. Durch Einengen der Lösungen und fraktionierte Krystallisation konnte es rein und farblos erhalten werden. Schmelzpunkt 155 bis 156° (unkorr.). Mit einer Probe von aus Dinaphtol durch Erhitzen mit Zinkstaub erhaltenem Dinaphtyl wurde keine Schmelzpunktsdépension erhalten.

Die eingedampften Mutterlaugen bilden einen gelblichen Sirup, der, mit Äther verrieben, noch reichliche Mengen von krystallisiertem α, α -Dinaphtyl liefert.

Die Endlaugen krystallisieren nur sehr langsam. Durch abwechselndes Aufnehmen in Methylalkohol, Petroläther und Äther kann man ihnen noch weitere Mengen von α, α -Dinaphtyl

¹ B. 20, 662 (1887).

² M. 32, 998 (1911).

entziehen. Schließlich nach Monaten wird ein Rest erhalten, der neben unkrystallisiertem Harz aus farblosen, warzenförmigen Drusen besteht, die keinen konstanten Schmelzpunkt besitzen. Durch ein Jahr lang fortgesetztes Umkrystallisieren wurde der ursprünglich bei 65 bis 75° liegende Schmelzpunkt für einzelne Fraktionen bis gegen 135° hinaufgetrieben. Die in Benzol- oder Essigesterlösung erhaltenen Pikrate zeigten zwischen 110 bis 114°, 116 bis 120°, 124 bis 132°, 130 bis 145° liegende Schmelzpunkte. Weder durch Zerlegen der Pikrate noch durch Wasserdampfdestillation konnte man zu besser definierten Produkten gelangen.

Es liegt hier offenbar das sogenannte α, β -Dinaphtyl vor, das Smith¹ beim Erhitzen von Naphtalin mit Zinntetrachlorid und anderen Metallchloriden als Nebenprodukt erhalten zu haben glaubt. Er beschreibt die Substanz als sehr leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich, sehr schwer krystallisierbar, Schmelzpunkt 75 bis 76°.

Wegscheider² erhielt bei der Behandlung von Naphtalin und Isobutylchlorid nach Friedel und Crafts am Schlusse der Wasserdampfdestillation neben α, α -Dinaphtyl in geringer Menge ein bei ungefähr 80° schmelzendes Produkt, »vermutlich α, β -Dinaphtyl«, das sich aus starkem Weingeist umkrystallisieren ließ.

Es bildete weiße Krystalle.

Später gibt Wegscheider³ für das α, β -Dinaphtyl den Schmelzpunkt 79 bis 80° und beschreibt die Darstellung eines Pikrats vom Schmelzpunkt 155 bis 156°.

Unsere Versuche — wie haben vielleicht mehr Zeit und Mühe auf diesen Teil der Untersuchung verwendet, als der Gegenstand wert ist — lassen uns vermuten, daß das sogenannte α, β -Dinaphtyl im wesentlichen verunreinigtes α, α -Dinaphtyl ist.⁴

¹ Soc. 32, 559 (1877); 35, 227 (1879).

² M. 5, 238 (1884).

³ B. 23, 3199 (1890).

⁴ 0·1098 g gaben 0·380 g CO₂ und 0·0546 g Wasser, entsprechend 94·4% C und 5·6% H. Berechnet C=94·5, H=5·5.

Überhitzen von Diphenyl.

Beim Erhitzen der Dämpfe des Diphenyls auf Rotglut wurde nach dem Abtrennen des unveränderten Kohlenwasserstoffes ein bei 450 bis 500° siedendes Produkt erhalten, das nach dem Erstarren mit Alkohol ausgekocht wurde. Der Rückstand wurde aus Toluol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 308°. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Chlorbenzol trieb den Schmelzpunkt auf 310°, wo er auch nach dem Sublimieren, das die Substanz in ziemlich großen, breiten Flittern, farblos und mit bläulichem Flächenschimmer, ergab, konstant blieb.

4·238 mg gaben 0·24 mg Wasser und 14·57 mg Kohlendioxyd.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{18}$
C	93·8	94·1
H	6·3	5·9

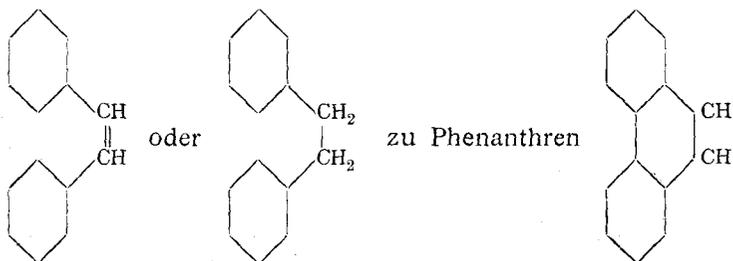
Es liegt sonach 4.4'-Diphenylbiphenyl



vor, das bereits von Noyes und Ellis¹ und von Ullmann² synthetisch erhalten worden ist. Wir kommen auf diese Substanz noch weiter unten zu sprechen.

Synthese des Phenanthrens.

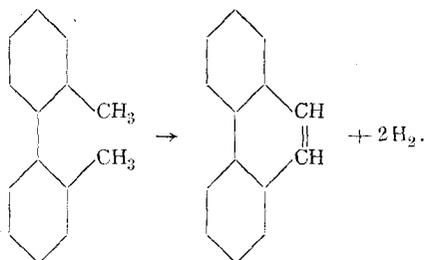
Während, wie schon ausgeführt worden ist, die Ringschließung des Systems



¹ Am. 17, 620 (1895).

² Ann. 332, 51 (1904).

nicht eintritt,¹ geht, wenn einmal die Verkettung der aromatischen Kerne stattgefunden hat, die Abspaltung der Seitenkettenwasserstoffe äußerst glatt vor sich:



Das Orthoditolyll haben wir aus *o*-Jodtoluol nach Ullmann² dargestellt.

Das Erhitzen des Jodtoluols mit Kupfer mußte, zur Erzielung guter Ausbeuten, bei 250° vorgenommen werden. Das erhaltene Ditolyl siedete bei 245 bis 260° und wurde beim Abkühlen fest. Nach dem Abpressen in der Kälte destillierte es bei 256 bis 258° und schmolz bei 17 bis 18°. Die Reaktion am glühenden Draht verläuft sehr schnell.

Beim Fraktionieren wurde der unter 300° übergehende Vorlauf abgetrennt und die bei 300 bis 350° siedende Hauptmenge nach dem Erkalten und Festwerden abgepreßt.

Der Rückstand, einmal aus Alkohol umkrystallisiert, erwies sich als reines Phenanthren, das an seinem charakteristischen Geruch, dem Schmelzpunkt 103°, Mischungsschmelzpunkt und Überführung in das Chinon erkannt wurde.

Wir beabsichtigen, in ähnlicher Weise aus Tetramethyldiphenyl Pyren darzustellen.

Überhitzen des Phenanthrens.

Auch das Phenanthren selbst wird beim Erhitzen noch teilweise zu einer bei 310° schmelzenden Substanz verändert, die schwer löslich ist und aus der bei 360 bis 450° übergehenden Fraktion des Reaktionsproduktes nach dem Aus-

¹ Nach Hirn, B. 32, 3341 (1899), soll es gelingen, Picen aus α -Dinaphthostilben darzustellen. Uns ist dies vorläufig nicht möglich gewesen.

² Ann. 332, 41 (1904).

kochen mit Alkohol durch Krystallisation aus Toluol in gelblichweißen Blättchen gewonnen wurde. Die Substanz läßt sich sublimieren, sie schmilzt darnach bei 308°. Ein Mischungsschmelzpunkt mit Tetraphenyl wurde auf 284° herabgedrückt. Wahrscheinlich liegt ein Diphenanthryl vor.

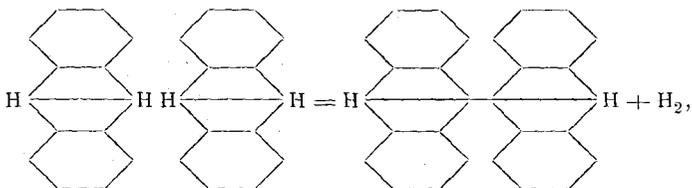
Wir werden diesen Versuch, den Herr Dr. Kantor für uns ausführte, nochmals mit größeren Substanzmengen wiederholen.

Überhitzen des Anthracens.

Nach dem Glühen wurde der bis 400° übergehende, aus unverändertem Anthracen bestehende Vorlauf entfernt und die Fraktion 400 bis 450°, die als rötliches Öl übergang, getrennt aufgefangen. Das erstarrte Destillat wurde gepulvert und mit Alkohol ausgekocht. Der Rückstand, aus Toluol umkrystallisiert, schmolz bei 300° und wurde durch direkten Vergleich, Mischungsschmelzpunkt etc. mit Dianthryl identifiziert. Dieses Resultat wurde noch durch Überführen der Substanz in Mesonaphtodianthron erhärtet.

Überhitzen des Anthrachinons.

Während sich bei der Überhitzung des Anthracens zwei Moleküle in Mesostellung kondensieren:



kann beim Anthrachinon keine derartige Kondensation in Mesostellung erwartet werden. Das Reaktionsprodukt wurde zunächst durch Destillieren und Absublimieren von der Hauptmenge des unveränderten Anthrachinons befreit, der Rückstand gepulvert und mit Xylol extrahiert, bis fast kein Anthrachinon mehr in Lösung ging. Das Ungelöste wurde mit Nitrobenzol gekocht, aus dem ein ziemlich dunkles Produkt ausfiel. Dieses wurde mit Äther gewaschen und aus Diphenyläther, in dem wir ein vorzügliches Lösungsmittel erkannt haben, umkrystallisiert.

Die erstarrte Masse wurde mit Äther behandelt und so olivengrüne, mikroskopisch kleine, dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 384° erhalten. Scholl und Neovius¹ geben für 2.2'-Dianthrachinonyl den Schmelzpunkt 387 bis 388° . Unsere Substanz ist ebenso wie Dianthrachinonyl in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber, in heißem alkalischen Hydrosulfit mit rötlichbrauner Farbe löslich, allerdings schwer und nur bei längerem Kochen.

Überhitzen von Cyklopentadien.

Weger² gibt in einem Vortrage an, beim Durchleiten von Cyklopentadien durch schwach glühende Röhren neben Benzol und Anthracen Naphtalin erhalten zu haben und gibt dafür die Gleichung



Friedmann³ hält daraufhin die Synthese des Naphtalins aus Cyklopentadien für erwiesen. Aber schon die Tatsache, daß neben Naphtalin Benzol und Anthracen erhalten wurden, beweist, daß hier keine einfache Reaktion stattgefunden haben kann.

Bei unseren Versuchen wurde denn auch ein ganz anderes Resultat erhalten. Neben sehr unangenehm riechenden, flüssigen Substanzen wurden geruchlose, teils in Eisessig und anderen organischen Flüssigkeiten lösliche, teils unlösliche, aber nur amorphe Substanzen erhalten, aus denen keine Spur Naphtalin oder aromatischer Substanzen überhaupt erhalten werden konnte. Offenbar ist also bei den Weger'schen Versuchen die Temperatur so hoch gewesen, daß vollständige Zertrümmerung des Moleküls eingetreten ist und die Polymerisationsprodukte des Äthylens und Acetylens, die man in solchen Fällen als

¹ B. 44, 1088 (1911).

² Z. ang. Ch. 22, 344 (1909).

³ B. 49, 283 (1916).

einzig bei solchen Hitzegraden noch stabil, immer findet, Benzol, Naphtalin und Anthracen entstanden sind. Damit verliert aber diese pyrogene Reaktion jede Bedeutung.

Über das sogenannte Cracken.¹

Claudy und Fink² haben aus dem sogenannten roten Pech, das beim Crackingprozeß der Petroleumfabrikation gewonnen wird, einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 308° isoliert, dem die Formel $C_{24}H_{18}$ erteilt wurde und von dem sie annehmen, daß er kein Picen sei, dagegen wahrscheinlich das Benzerythren von Schmidt und Schultz.³

Von letzterer Substanz hat aber seither Ullmann⁴ gezeigt, daß sie mit dem von uns ebenfalls weiter oben besprochenen 4.4'-Diphenylbiphenyl identisch ist. Ist nun Cracken mit der Substanz von Schmidt und Schultz identisch, so muß es Diphenylbiphenyl sein.

Wir haben nach der Methode von Claudy und Fink aus dem roten Pech eine Substanz in großer Menge erhalten, die seiner Beschreibung entspricht: gelbe, grünlich fluoreszierende Blättchen. Als diese durch genügend lange fortgesetztes Umkrystallisieren auf den angegebenen Schmelzpunkt 308° gebracht worden waren, bestimmten wir den Mischungsschmelzpunkt mit bei gleicher Temperatur schmelzendem Diphenylbiphenyl. Es fand Depression des Schmelzpunktes auf zirka 267° statt.⁵ Sonach sind Cracken und Benzerythren, respektive 4, 4'-Diphenylbiphenyl, nicht identisch.

Es war uns aufgefallen, daß einzelne Fraktionen des Crackens weniger stark gelb, viel mehr grünlich oder bläulich ausfielen. Wir haben deshalb versucht, den Kohlenwasserstoff, dessen Farbe von Anfang an auffällig erschien, zu entfärben.

Behandeln mit Tierkohle, Bestrahlen mit ultraviolettem Licht, Oxydationen (mit kleinen Mengen Chromsäure oder

¹ Experimentell mitbearbeitet von Dr. Paul R. v. Lendenfeld.

² M. 21, 130 (1900).

³ Ann. 203, 134 (1880).

⁴ Ann. 332, 51 (1904).

⁵ Über weitere Unterschiede siehe weiter unten.

Permanganat in Eisessig), Destillieren über Bleioxyd, Überführen in das Pikrat, Umkrystallisieren aus Benzaldehyd¹ und noch manche andere Versuche blieben erfolglos. Dagegen wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus hochsiedenden Lösungsmitteln (Cumol, Xylol), namentlich wenn längere Zeit gekocht wurde, deutlich Aufhellung und, wenn auch langsames, Steigen des Schmelzpunktes beobachtet.

Daß hochsiedende Lösungsmittel verändernd auf manche Substanzen wirken können, und zwar je nach den Umständen reduzierend oder oxydierend, ist ja bekannt.²

Diese Versuche führten zur Vermutung, daß dem Kohlenwasserstoff ein hartnäckig anhaftender, färbender Bestandteil beigemischt sei.

Trotzdem die Jodzahlbestimmung negativ verlief,³ war anzunehmen, daß die Verunreinigung chromophore Doppelbindungen enthalte. Es wurde daher versucht, durch vorsichtiges Behandeln mit kleinen Brommengen eine Reinigung zu erzielen. Je 2 g gelbes Produkt vom Schmelzpunkt 309° wurden in viel siedendem Chloroform gelöst und mit einer Bromchloroformlösung in der Wärme behandelt. Nach Zusatz von etwa 1 g Brom wurde erkalten gelassen. Der erhaltene Niederschlag war weiß und halogenfrei. Er schmolz bei 321°. Öfteres Umkrystallisieren aus Xylol sowie vorsichtiges Sublimieren ließen den Schmelzpunkt bis auf 350° steigen, wo er konstant blieb.

4·206 mg gaben 14·603 mg CO₂ und 0·19 mg H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₂₂H₁₄</u>	<u>Gefunden</u>
C	95·0	94·7
H	5·0	5·1

Nach Schmelzpunkt und Analyse ist die Substanz sonach als Picen anzusprechen, was wir, als wir die nähere Unter-

¹ Siehe dazu Mudrovčič, M. 34, 1441 (1913).

² Siehe H. Meyer, Analyse etc. p. 28.

³ Nach dem Verfahren von Mc Ilhiney (Analyse p. 960) wurden übrigens nicht unbedeutende Mengen Brom addiert.

suchung des Crackens begannen, sofort vermuteten. Claudy und Fink, die natürlich gleichfalls an diese Möglichkeit dachten, haben sie aus folgenden vier Gründen von der Hand gewiesen (a. a. O., p. 133):

»1. Schmilzt Cracken bei 308° C., Picen bei 350° C., Dibromcracken bei 141° C. und Dibrompicen bei 295° C.

2. Ist reinstes Cracken gelb, Picen dagegen farblos.

3. Sind die Löslichkeitsverhältnisse andere, indem Cracken im allgemeinen leichter löslich ist als Picen.

4. Ist die elementare Zusammensetzung unzweifelhaft verschieden und finden sich im Cracken zwei CH_2 -Gruppen mehr enthalten.«

Hierzu ist das Folgende zu bemerken:

Ad 1. Das Cracken — vorausgesetzt, daß wir dasselbe Produkt in Händen hatten wie Claudy und Fink, was wir als sicher annehmen können — schmilzt zwar nach ziemlich weitgehender Fraktionierung ungefähr bei 308°, aber sowohl durch fortgesetztes Umkrystallisieren als auch durch Sublimation und Behandeln mit kleinen Mengen Brom kann man den Schmelzpunkt, wenn auch langsam, kontinuierlich auf 350° steigern. Das bei 350° schmelzende Produkt haben wir nach der Vorschrift von Burg¹ bromiert und sehr leicht und mit allen in der Literatur angegebenen Eigenschaften, so vor allem mit dem Schmelzpunkt 295°, Dibrompicen erhalten.

Die aus Cumol umkrystallisierte Substanz — farblose Nadelchen — ergab den erwarteten Analysenwert:

0·283 g gaben 0·260 g Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Br	39·5	39·1

Gleiche Resultate in bezug auf die Bromierung wurden auch mit etwas weniger reinem Produkt (Schmelzpunkt 325°, 338°) erhalten. Die Ausbeute verschlechtert sich mit zunehmender Unreinheit der Substanz; man erhält nicht zu

¹ B. 13, 1837 (1880).

reinigende, leichter lösliche Bromprodukte. Einen einheitlichen Körper vom Schmelzpunkt 141° haben wir nicht abtrennen können. Wie geringe Brommengen auf den unreinen Kohlenwasserstoff wirken, ist weiter oben beschrieben.

Ad 2. Daß die Substanz, wenn auch schwierig, vollkommen farblos erhalten werden kann, haben wir schon gezeigt. Daß derartige Kohlenwasserstoffe, namentlich wenn sie auf pyrogenem Weg erhalten wurden, meist nur schwer von färbenden Verunreinigungen befreit werden können, ist bekannt, speziell für das Picen geht dies aus den Arbeiten von Burg, Bamberger, Graebe und Walter hervor.

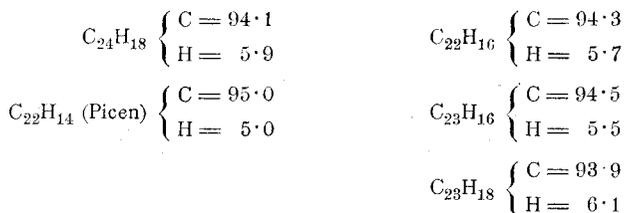
Ad 3. Daß Cracken leichter löslich ist als Picen, ist auch ganz in der Ordnung. Verunreinigungen erhöhen die Löslichkeit; mit zunehmender Reinigung fanden wir die Schwerlöslichkeit der Substanz zunehmend.

Ad 4. Die Elementaranalyse ergab Claudy und Fink Werte, die für Kohlenstoff von 93.7 bis 93.9% , für Wasserstoff von 5.9 bis 6.0% schwankten.

Die beiden Forscher haben daraufhin der Substanz die Formel $C_{24}H_{18}$ zugeteilt, wohl im Hinblick auf die vermutete Identität mit dem Benzerythren.

Die folgende Zusammenstellung wird aber lehren, daß man mit dem gleichen Recht auch andere Formeln in Betracht ziehen könnte.

Es enthalten nämlich:



Keinesfalls läßt sich also eine Formel mit C_{22} ausschließen und es könnte nur höchstens noch in Frage kommen, ob nicht im Cracken ein Hydropicen vorliegt, das durch das oftmalige Umkrystallisieren aus hochsiedenden Lösungsmitteln, Sublimieren im Luftstrom, durch Zinkstaubdestillation, Behandeln mit Brom etc. erst dehydriert wird. Die bekannten

(höher) hydrierten Picene haben indes ganz andere Eigenschaften als das Cracken, sind vor allem auch farblos und unsere Versuche, ein Dihydro- oder Tetrahydropicen darzustellen, waren erfolglos, vor allem auch in der Richtung der Darstellung gelber Hydrierungsprodukte.

Auch die Vermutung von Claudy und Fink, das Cracken könne ein Dimethylpicen oder Dinaphtylenbutylen sein, erscheint unhaltbar.

Was die Elementaranalysen von Claudy und Fink anbelangt, sei noch angeführt, daß schon Graebe und Walter¹ hervorheben, daß das Picen selbst nach vielmaligem Umkrystallisieren, bevor es weiß ist, unbefriedigende Analysenzahlen liefert.

Damit stimmen unsere Erfahrungen vollkommen überein und wir unterlassen es daher, die zahlreichen Analysen anzuführen, die wir gemacht haben. Sie haben uns zwischen den von Claudy und Fink gefundenen und den für Picen berechneten liegende Werte gegeben. Die meisten Präparate enthielten — manchmal über 1% — Asche.

Zur näheren Charakterisierung des Picens wurden noch einige Versuche gemacht. So wurde nach den Angaben von Bamberger und Chattaway das Chinon dargestellt. Es zeigte die von den ersten Darstellern angegebenen Eigenschaften. Es verbrennt schwer.

0·1763 g gaben (mit Kupferoxyd gemischt) 0·5464 g Kohlendioxyd und 0·0732 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	84·6	84·5
H	4·2	4·6

Als Nebenprodukt wurde Picenchinoncarbonsäure beobachtet.

Durch Destillation des Chinons über Zinkstaub wurden hellgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 337° erhalten, die sich durch Umkrystallisieren aus Toluol leicht ganz entfärben und auf den Schmelzpunkt 350° bringen ließen.

¹ B. 14, 176 (1881).

Reduzierende Acetylierung des Picenchinons.

2 g Picenchinon wurden mit Zinkstaub und 100 cm^3 Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht und das Reaktionsprodukt heiß filtriert. Aus der grünlichbraunen Lösung fiel beim Erkalten ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der gesammelt und zur Entfernung des Essigsäureanhydrids mit Wasser ausgekocht wurde.

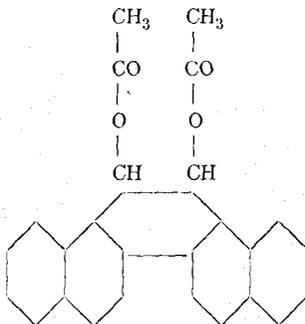
Die getrocknete Substanz schieden wir zweimal aus Cumol um. Die Farbe des Acetylderivats veränderte sich dabei von Dunkelbraun in Gelbbraun. Schmelzpunkt zeigte die Substanz nicht. Sie ist in Alkohol, Benzol, Chloroform, Xylol, Cumol, Nitrobenzol und Aceton leicht löslich. Zur Bestimmung der eingetretenen Acetylgruppen wurde die Methode von Wenzel angewendet. Für die Verseifung erwies sich das Verhältnis Schwefelsäure:Wasser 5:1 als am vorteilhaftesten. Nach $4\frac{1}{2}$ Stunden war die Verseifung vollendet.

0·1604 g verbrauchten 7·907 cm^3 $\frac{1}{10}$ norm. Lauge.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ CO.....	24·8	21·2

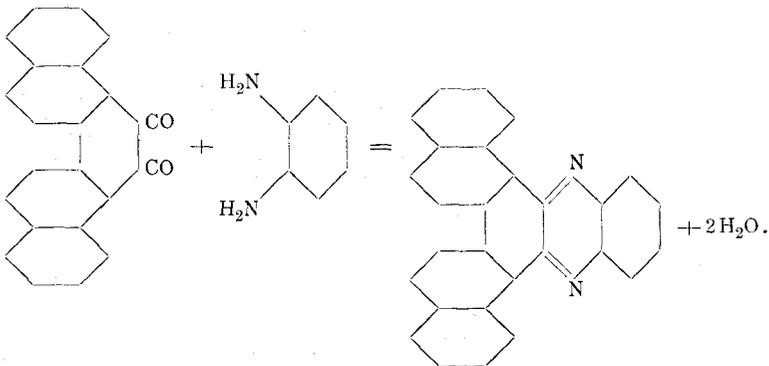
Das so dargestellte Acetylderivat



wurde mit 75 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 25 Teilen Wasser eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, nachdem die Substanz mit ein wenig Alkohol benetzbar gemacht

worden war, dann mit dem achtfachen Volumen Wasser verdünnt und filtriert. Das entstandene Hydroxylprodukt war ein dunkles Pulver. In Eisessiglösung mit Chromsäure ließ es sich glatt zu Chinon oxydieren.

Kondensation von Orthophenylendiamin und Picenchinon.



Eine konzentrierte Lösung von reinem Picenchinon in Eisessig wurde mit Orthophenylendiamin, ebenfalls in Eisessig gelöst, in der Siedehitze zusammengegossen und eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Filtrieren fiel ein amorpher, gelber Niederschlag aus, der nach dem Lösen in siedendem Cumol und Nitrobenzol kristallinisch wurde.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus diesen Lösungsmitteln bildet das Piceninoxalin mikroskopisch kleine Nadeln.

0.00402 g gaben 0.28 cm³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N	8.2	7.9

Es steht also fest, daß bei der fortgesetzten Reinigung des »Crackens« Picen entsteht. Auch aus den Mutterlaugen konnte immer nur wieder Picen isoliert werden. Wahrscheinlich ist also das Cracken mit dem »gelben Picen« früherer Forscher identisch und nichts anderes als durch hartnäckig anhaftende Verunreinigungen gefärbter und im Schmelzpunkt beeinflusster Kohlenwasserstoff C₂₂H₁₄.

Noch ein Wort über die

Schwefelsäurereaktion des Benzerythrens und Picens.

Beide Substanzen sollen sich mit grüner Farbe in konzentrierter Schwefelsäure lösen. Wie wir fanden, trifft dies nur für die ungenügend gereinigten Kohlenwasserstoffe zu. Ganz reines Dibiphenyl (Benzerythren) und Picen lösen sich farblos. Die Lösung des letzteren fluoresziert schwach bläulich.
