

Präparative Aufzeichnungen vermischten Inhalts

Von

Roland Scholl

k. M. K. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1918)

I. Dibrompyranthron und Versuche zur Darstellung von Dibenzpyranthronen.

1. Dibrompyranthron $C_{30}H_{12}O_2Br_2$.

Bearbeitet von W. Neuberger.

In der Hauptarbeit über Pyranthron findet sich die Angabe,¹ daß Pyranthron durch Brom bei 100° in ein Bromderivat übergeführt werde, das eine violette Küpe und rotstichigere Färbungen gibt als Pyranthron. Die Verbindung wurde von neuem bereitet, und es wurde festgestellt, daß in ihr ein Dibrompyranthron vorliegt.

1 g Pyranthron wurde mit einem großen Überschuß von Brom 7 Stunden in der Wasserbadkanone auf 100° erhitzt und das Produkt mit verdünnter Natronlauge gewaschen.

Analyse des Rohproduktes:

0·1255 g Substanz gaben 0·0822 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{12}O_2Br_2$ (564·01)
Br	27·87	28·35

¹ Scholl, B., 43, 352 (1910).

2. Versuche zur Darstellung von 3.4, 3'.4'-Dibenzpyranthronen.

Bearbeitet von W. Tritsch.

Während 5.6, 5'.6'- und 7.8, 7'.8'-Dibenzpyranthron, in denen die angegliederten Benzolkerne an den Enden der Pyranthronkette stehen, durch Aufbaureaktionen aus dem Pyren zugänglich geworden sind,¹ ist 3.4-3'.4'-Dibenzpyranthron (Formel II), in dem die Benzolkerne dem Pyrenkerne unmittelbar angegliedert sind, bisher nicht bekannt. Scholl und Tritsch,² sowie Scholl und Neuberger³ wollten diese Verbindung aus dem noch unbekanntem 3-Methyl-4-amino-1.2-benzanthrachinon über 2.2'-Dimethyl-3.4, 3'.4'-dibenz-1.1'-bianthrachinonyl (Formel I) aufbauen. Die Versuche scheiterten aber an der Unmöglichkeit der Beschaffung des 3-Methyl-4-amino-1.2-benzanthrachinons.

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht unternommen, von den noch unbekanntem 1.1'-Dimethyl-, beziehungsweise 1.1'-Dibenzyl-2.2'-binaphtylen nach den bekannten Methoden zur Einführung mehrerer Phtalsäurereste in aromatische Verbindungen⁴ zu den 2.2'-Dimethyl-, beziehungsweise 2.2'-Dibenzyl-3.4, 3'.4'-dibenz-1.1'-bianthrachinonylen (Formel I) zu gelangen, die sich zu 3.4, 3'.4'-Dibenzpyranthron (Formel II), beziehungsweise dessen meso-Diarylderivaten kondensieren lassen mußten.

Der Aufbau des 1.1'-Dimethyl-2.2'-binaphtyls aus 1-Methyl-2-naphtylamin über das bisher unbekanntem 1-Methyl-2-jodnaphtalin ist uns ohne Schwierigkeit gelungen. Bei den Versuchen zum Aufbau des dem Dimethylkörper entsprechenden Dibenzyl- und Di-*p*-chlorbenzyl-2.2'-binaphtyls erhielten wir durch Verschmelzen von 2.2'-Binaphtyl mit Benzylchlorid,

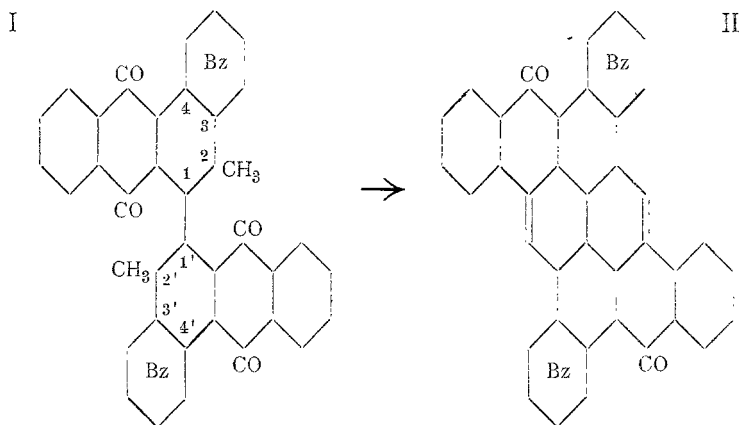
¹ Scholl und Seer, Monatshefte für Chemie, 33, 1 (1912); Liebig's Ann., 394, 111 (1912).

² Monatshefte für Chemie, 32, 997 (1911).

³ Monatshefte für Chemie, 33, 507 (1912).

⁴ Scholl und Mitarbeiter, Berl. Ber., 43, 512 (1910); 44, 1075, 1091, 1233, 1249 (1911). — Seer und Karl, Monatshefte für Chemie, 34, 638 (1913).

beziehungsweise *p*-Chlorbenzylchlorid und wasserfreiem Zinkchlorid zwar Produkte der gewünschten empirischen Zusammensetzung, sie zeigten aber nicht die Merkmale einheitlicher Verbindungen, und es ist fraglich, ob die gesuchten Isomeren überhaupt darin enthalten waren.



Die Einführung von Phtalsäureresten und Darstellung der Verbindungen vom Typus I haben wir trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht bewerkstelligen können. Die Versuche sind vor mehr als 10 Jahren und vor der oben erwähnten Arbeit von Scholl und Neuberger ausgeführt worden. Dort ist gezeigt worden, daß der Phtalsäurerest beim Eintritt in 1-Methyl-2-methoxy(oder 2-oxy)naphtalin den nicht substituierten Kern aufsucht. Ein gleiches würde wahrscheinlich der Fall gewesen sein, wenn es uns gelungen wäre, Phtalsäurereste in das 1.1'-Dimethyl-2.2'-binaphtyl einzuführen. Das Endziel, die Synthese von 3.4, 3'.4'-Dibenzpyranthronen, würde also schon aus diesem Grunde nicht haben erreicht werden können.

1-Methyl-2-jodnaphtalin.

Man löst 20 g salzsaures 1-Methyl-2-naphtylamin¹ in 30 cm³ konzentrierter Salzsäure und 60 cm³ Wasser und diazo-

¹ Dargestellt nach Scholl und Neuberger, Monatshefte für Chemie, 33, 507 (1912).

tiert bei 0° mit einer Lösung von 7.1 g Natriumnitrit. Die nötigenfalls filtrierte Lösung wird mit 35 g Jodkalium in Wasser versetzt und nach einigen Stunden verkocht. Das nach dem Erkalten erstarrte Einwirkungsprodukt wird nach Abgießen der wässerigen Lösung mit Äther aufgenommen, der Äther mit Natriumbisulfit, Natronlauge und Wasser gewaschen und der krystallinische Verdampfungsrückstand (24 g) des Äthers zur völligen Reinigung mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man fast farblose, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 51.5°. Ausbeute etwa 65% der Theorie.

Analyse (von R. Weitzenböck¹):

0.1359 g Substanz gaben 0.1194 g AgJ.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₁₁ H ₉ J (268)
J	47.49	47.88

1.1'-Dimethyl-2.2'-binaphtyl.

Man führt eine Mischung von 10 g 1-Methyl-2-jodnaphtalin mit 8 g »Naturkupfer C« in ein auf 220° geheiztes Metallbad ein, steigert die Temperatur langsam auf 260° und hält 10 Minuten auf dieser Höhe. Die erkaltete und gepulverte Masse wird mit heißem Benzol ausgezogen und die Lösung eingengt. Beim Erkalten scheidet sich das 1.1'-Dimethyl-2.2'-binaphtyl in farblosen Nadeln aus. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Benzol oder Eisessig gereinigt, schmilzt es bei 230°.

Analyse (von R. Weitzenböck):

3.386 mg Substanz gaben 11.59 mg CO₂ und 1.97 mg H₂O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₂₂ H ₁₈ (282.15)
C	93.35	93.57
H	6.51	6.43

¹ Gefallen 19. Dezember 1915 in Galizien.

Dibenzyl-2.2'-binaphtyl.

Wir verfahren wie Roux¹ bei der Darstellung von 2-Benzyl-naphtalin und erhitzen 1 g 2.2'-Binaphtyl mit 1 g Benzylchlorid und 0.25 g wasserfreiem Chlorzink unter Chlorcalciumverschluss 1 Stunde auf 125°. Die erkaltete Schmelze wurde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, der beim Erkalten erstarrende Rückstand getrocknet, in siedendem Eisessig gelöst und daraus durch Wasser wieder gefällt. Die Verbindung löst sich leicht in heißem Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Ligroin, so gut wie nicht in Alkohol. In deutlich krystalliner Form war sie nicht zu erhalten.

0.1888 g Substanz gaben 0.6504 g CO₂ und 0.1020 g H₂O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₃₄ H ₂₆ (434.2)
C	93.95	93.97
H	6.04	6.03

Über die Stellung der zwei Benzylreste läßt sich nichts Bestimmtes aussagen. Wahrscheinlich lag keine einheitliche Verbindung vor.

Di-*p*-chlorbenzyl-2.2'-binaphtyl.

Wurde wie die nicht gechlorte Verbindung bereitet, durch $\frac{3}{4}$ -ständiges Erhitzen von 3 g 2.2'-Binaphtyl mit 3.8 g *p*-Chlorbenzylchlorid und 1 g gepulvertem wasserfreiem Chlorzink und Auskochen der Schmelze mit verdünnter Salzsäure. Die Verbindung war nicht krystallisiert zu erhalten und wurde für die Analyse durch Eingießen ihrer acetonischen Lösung in Wasser umgefällt. Sie bildete ein gelbliches Pulver, das unter kochendem Wasser zusammenschmolz, unlöslich auch in der Hitze in Alkohol, schwer löslich in Eisessig und Ligroin, leicht in den übrigen gebräuchlichen Mitteln.

0.1387 g Substanz gaben 0.0799 g AgCl.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₃₄ H ₂₄ Cl ₂ (503.08)
Cl	14.24	14.09

¹ A. ch. (6), 12, 323 (1887).

Auch hier lag wahrscheinlich keine einheitliche Verbindung vor.

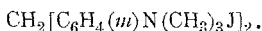
II. Über Tetramethyl-*m.m'*-diamino-diphenylmethan.

..Bearbeitet von Jos. Lenko.

Als Ausgangsmaterial diente *m.m'*-Dinitro-diphenylmethan, das wir nach den Angaben von Schöpf¹ aus Nitrobenzol, Formaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure darstellten. Wir fügten der Mischung, die 8 Tage bei 40 bis 50° gehalten werden soll, alle 36 Stunden etwas frischen Formaldehyd zu. Die Ausbeute stieg auch dabei nicht über 25%. Auch die Reduktion zum *m.m'*-Diaminodiphenylmethan vollführten wir nach Schöpf's Angaben, aber unter Zusatz von Alkohol, wodurch sie einen raschen und glatten Verlauf nimmt. Unser *m.m'*-Diamino-diphenylmethan schmolz bei 53 bis 54°.

Dijodmethylat

des Tetramethyl-*m.m'*-diamino-diphenylmethans.



1 Teil Diamino-Diphenylmethan wurde mit 6 Teilen Methyljodid und 6 Teilen acetonfreiem Methylalkohol im Rohre 11 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt, der Rohrinhalt zur Trockene gebracht und der feste Rückstand durch Krystallisation aus warmem Wasser gereinigt. Nadeln vom Schmelzpunkt 165°. Ausbeute etwa 40% der Theorie.

0.1507 g Substanz gaben 0.2347 g CO₂, 0.0810 g H₂O und 0.0710 g J (nach Dennstadt).

C₁₉H₂₈N₂J₂ ber. C 42.37, H 5.24, J 47.19;
gef. C 42.47, H 6.01, J 47.12.

Die Umwandlung des Jodmethylates in das

Tetramethyl-*m.m'*-diamino-diphenylmethan

führten wir nach zwei verschiedenen Methoden durch. Einmal durch Destillation mit Natronkalk im Wasserstoffstrom,² das

¹ Berl. Ber., 27, 2322 (1894).

² Methode von Michler und Pattinson, B., 14, 2161 (1881).

andere Mal durch Erhitzen mit konzentriertem Ammoniak im Einschmelzrohre während 20 Stunden auf 180 bis 190°. ¹ Es entstand in beiden Fällen ein dickes, braunes Öl, das durch Kochen seiner ätherischen Lösung mit Tierkohle gereinigt, gelbliche Farbe und grüne Fluoreszenz zeigte, aber nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Die Stickstoffbestimmung gab auf Tetramethyl-diamino-diphenylmethan stimmende Werte.

0.1128 g Substanz gaben 11.05 cm³ N (18°, 738 mm).

C₁₇H₂₂N₂ ber. N 11.03, gef. N 11.16.

Die Absicht, die neue Verbindung mit Formaldehyd zu Tetramethyl-2.7-diamino-dihydroanthracen zu kondensieren, konnte aus äußeren Gründen nicht zur Ausführung gebracht werden.

III. Über 2-Methylanthracen.

Bearbeitet von Jos. Lenko.

Man gewinnt diesen Kohlenwasserstoff außer nach den bekannten Verfahren auch durch Reduktion von 2-Methylanthrachinon mit Jodwasserstoff, indem man 6 g 2-Methylanthrachinon mit 50 g Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1.7 und 2 g rotem Phosphor 2½ Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird mit schwefeliger Säure gewaschen und durch Umkrystallisieren aus Benzol und Eisessig gereinigt. Schmelzpunkt 206 bis 207°.

Analyse:

0.1313 g Substanz gaben 0.4502 g CO₂ und 0.0766 g H₂O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₁₅ H ₁₂
C	93.51	93.75
H	6.53	6.25

Diese Bildungsweise ist deshalb bemerkenswert, weil Anthrachinon bei ähnlicher Behandlung — der Unterschied besteht nur in der Verwendung von weißem statt rotem Phos-

¹ Methode von Pinnow, B., 32, 1401 (1899).

phor — in meso-Dihydroanthracen übergeht,¹ sie wird aber mittelbar bestätigt durch die Angabe von O. Fischer,² daß 2-Methylanthracen von Jodwasserstoff in siedendem Eisessig nicht angegriffen wird.

IV. Über Dihydrophenazin und Dihydroacridin.

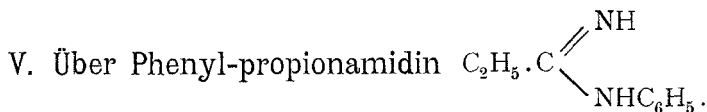
Bearbeitet von W. Neuberger.

Man kann diese Dihydrokörper in einfacher Weise gewinnen durch Behandeln von Phenazin und Acridin mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge bei Gegenwart von Alkohol. Für

Dihydrophenazin

verfährt man z. B. so, daß man eine auf 70° erwärmte Lösung von 35 g wasserfreiem Natriumhydrosulfit in 300 *cm*³ sechszwanzigprozentiger Natronlauge mit siedendem Alkohol versetzt, bis das Hydrosulfit sich eben auszuschcheiden beginnt und unter Schütteln allmählich von einer siedenden zehnpromzentigen alkoholischen Phenazinslösung so lange hinzufügt, als die zunächst entstehende blauviolette Verbindung (Phenazhydrin?) sich noch in wenigen Sekunden in fast farbloses Dihydrophenazin (mit schwach grünlichem Stich) verwandelt. Man erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, verdünnt dann mit 2 Raumteilen Wasser, filtriert und wäscht neutral. Die Dihydroverbindung ist so gut wie rein.

In derselben Weise gewinnt man leicht Dihydroacridin aus Acridin.



Bearbeitet von E. Bertsch.

Eine Verbindung $C_9H_{12}N_2$ vom Schmelzpunkt 68°, die offenbar unreines Phenylpropionamidin war, aber nicht als solches erkannt wurde, haben Michael und Wing³ durch

¹ Topf, Liebermann, Liebig's Annalen, 212, 5 (1882).

² Journ. f. prakt. Ch. (2), 92, 49 (1915).

³ Am. chem. J., 7, 72 (1886).

Vermischen kalter alkoholischer Lösungen von »salzsaurem Propionitril« (Propionchlorimid) und Anilin erhalten. Wir haben die in der Überschrift genannte Verbindung nach der allgemeinen Vorschrift von A. Bernthsen für Amidine dargestellt, durch zwölfstündiges Erhitzen von 5 g Propionitril mit 11·8 g salzsaurem Anilin -im Einschmelzrohr auf 170 bis 180°. Das Reaktionsprodukt, eine hellgelbe, zähe Flüssigkeit, wurde in Wasser aufgelöst, die Lösung ammoniakalisch gemacht und das freie Amidin mit Chloroform ausgeschüttelt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man es rein in Krystallen vom Schmelzpunkt 72 bis 73°, in einer Ausbeute von 5 g. Es ist schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in den übrigen organischen Mitteln, auch etwas in heißem Wasser.

0·1190 g Substanz gaben 0·3200 g CO₂ und 0·0907 g H₂O.

0·1900 g Substanz gaben 32·6 cm³ N (16°, 756 mm).

C₉H₁₂N₂ ber. C 72·97, H 8·10, N 18·92;
gef. C 73·33, H 8·54, N 19·18.

Salzsaures Salz C₉H₁₂N₂·HCl.

Fällt aus der absolut-ätherischen Lösung der Base beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff als hygroskopisches Salz und wird für die Analyse über gebranntem Kalk vom überschüssigen Chlorwasserstoff befreit.

0·1430 g Substanz gaben 0·1080 g AgCl.

C₉H₁₃N₂Cl ber. Cl 19·24, gef. 18·67.

Saures Oxalat C₉H₁₂N₂·C₂H₂O₄.

Wird erhalten durch Lösen molekularer Mengen von Phenylpropionamidin und Oxalsäure in Alkohol und Zugabe von Äther zu der auf 40° erwärmten Lösung bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten fällt das Salz krystallinisch aus. Es schmilzt bei 141 bis 142°, ist löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, so gut wie unlöslich in den übrigen gebräuchlichen organischen Mitteln.

0·1275 g Substanz gaben 0·2605 g CO₂ und 0·0682 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₄N₂ ber. C 55·72, H 5·96;
gef. C 55·49, H 5·88.

Pikrat $C_9H_{12}N_2 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Fällt beim Vermischen benzolischer Lösungen von Phenylpropionamidin und Pikrinsäure und zeigt nach dem UmkrySTALLISIEREN aus heißem Wasser den Schmelzpunkt 152 bis 153°. Ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser, Eisessig und Benzol, unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

0.1322 g Substanz gaben 21.5 cm^3 N (16°, 741 mm).

$C_{15}H_{15}O_7N_5$ ber. N 18.57, gef. 18.55.

VI. Über Acetylcyanid.

Bearbeitet von Josef Adler.

Man stellt diese Verbindung mit besserem Erfolge als nach dem Verfahren von Claisen und Manasse¹ (Erhitzen von Isonitrosoaceton mit Acetylchlorid) dar durch etwa dreiviertelstündiges Kochen einer Lösung von Isonitrosoaceton in Schwefelkohlenstoff mit wenig mehr als der berechneten Menge Phosphorpenoxyd und folgende Destillation. Nach dem Absieden des Schwefelkohlenstoffs geht das Acetylcyanid über in einer Ausbeute von gegen 40% der Theorie.

¹ Berl. Ber., 20, 2196 (1887).