

ist, anschmelzen kann, wie das früher<sup>1)</sup> schon angegeben wurde. Dieses Siederohr, das wir, wie gesagt, seit etwa einem Jahre in Gebrauch haben, hat sich durchaus bewährt und ersetzt uns in seiner Wirksamkeit die früher stets angewandten kleinen Platin-Colonnen vollständig. Diese gute Wirksamkeit ist leicht erklärlich dadurch, dass der Dampf zuerst das weitere äussere Rohr füllen muss und sich dort erheblich abkühlt, höher siedende Bestandtheile also nicht mit überführen wird. Es soll jedoch nicht mit dem Vorstehenden gesagt sein, dass der kleine Apparat die in der Laboratoriums-Grosstechnik zur Anwendung gelangenden grossen Platin-Colonnenapparate vollständig zu ersetzen im Stande sei.

Basel, am 24. December 1895.

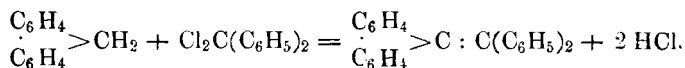
## 12. Victor Kaufmann: Ueber Biphenylendiphenyläthen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut Genf.]

(Eingeg. am 30. Decbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Angeregt von Hrn. Prof. Graebe unternahm ich die Synthese des bisher nicht bekannten Kohlenwasserstoffs,  $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} > \text{C} : (\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Biphenylendiphenyläthen. Die Darstellung desselben erschien von Interesse, um festzustellen, ob derselbe gefärbt sei oder nicht, da er der Constitution nach in der Mitte steht zwischen dem farblosen Tetraphenyläthen und dem intensiv rothen Dibiphenyläthen.

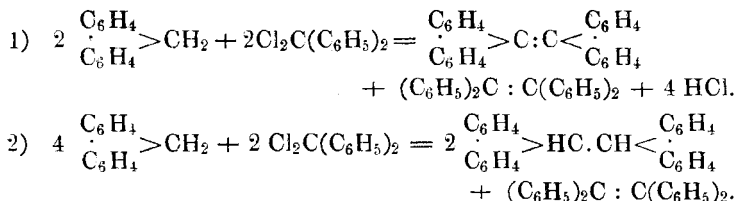
Versuche das Biphenylendiphenyläthen aus Benzophenon und Fluoren durch Condensation mit Hülfe von Natriumacetat zu erhalten, waren ohne Erfolg. Ebenso wenig gelang die Darstellung durch Behandeln gleicher Moleküle Fluoren und Diphenylmethan mit Schwefel bei 240—300°, durch Einwirkung von Fluorenonchlorid<sup>2)</sup> auf Diphenylmethan und durch Einwirkung von Natrium auf die gemischten Chloride des Fluorenon und Benzophenons. Zum Ziele führte allein die Condensation von Benzophenonchlorid und Fluoren, nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Kahlbaum, »Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen«, Leipzig, Barth, 1885, S. 54.

<sup>2)</sup> Erstmals zu diesem Zweck aus Diphenylketon und Phosphorpentachlorid dargestellt.

Trotzdem die Analysen des erhaltenen Productes der Theorie entsprachen, entstanden doch Zweifel an dessen Identität, da in dem Reaktionsgemisch auch die Bedingungen zur Bildung von Dibiphenyläthen, Dibiphenyläthan und Tetraphenyläthen gegeben sind:



Ein Reactionsverlauf nach Gleichung 1) war ausgeschlossen, da das erhaltene Product farblos war.

Bei geeignetem Mischungsverhältniss liess sich die Reaction nach Gleichung 2) leiten. Der bei normalem Verlauf gebildete Körper ist jedoch nicht identisch mit Dibiphenyläthan, da er sich nicht wie dieses zum rothen Dibiphenyläthen oxydiren lässt. Eine Verwechslung mit Tetraphenyläthen war dagegen nicht unbedingt ausgeschlossen. Das Biphenylendiphenyläthen unterscheidet sich von demselben nur um einen Mindergehalt von 2 H, was einer Differenz von  $\frac{1}{2}$  pCt. Wasserstoff entspricht. Die Analysen sprachen für Biphenylendiphenyläthen. Um jeden Zweifel zu beseitigen, wurde das Tetraphenyläthen zum Vergleich herangezogen. Dargestellt nach den Angaben von Boissien zeigte es nach mehrmaligem Umkrystallisiren einen constanten Schmp. von  $222^\circ$ . Der neue Kohlenwasserstoff zeigte den constanten Schmelzpunkt  $229\frac{1}{2}^\circ$ . Ausserdem liefert er im Gegensatz zu Tetraphenyläthen eine wohl charakterisirte Pikrinsäureverbindung.

Ein Bromadditionsproduct des Biphenylendiphenyläthens zu erhalten, gelang nicht, da sich analog wie beim Tetraphenyläthen Substitutionsproducte bildeten. Dagegen erhält man durch Reduction ein Wasserstoffadditionsproduct.

Bei der Reduction mit Zinkstaub im Rohr ging der grösste Theil des Körpers unverändert und als Wasserstoffadditionsproduct über. Beim Umkrystallisiren blieb in der Mutterlauge Fluoren zurück, das durch seinen Schmelzpunkt identificirt wurde, und, dem Geruch und Aussehen nach zu schliessen, auch etwas Diphenylmethan.

Es ist nunmehr festgestellt, dass dem Reactionsproduct die Constitution des Biphenylendiphenyläthens zukommt:

1. Da die noch in Betracht kommenden Körper nach Obigem ausgeschlossen sind, durch seine Bildungsweise.

2. Durch die Bildung eines Wasserstoffadditionsproductes und einer Pikrinsäureverbindung (Doppelbindung).

3. Durch die Bildung von Fluoren und (wahrscheinlich) Diphenylmethan bei der Reduction mit Zinkstaub.

Wie schon oben erwähnt, ist das Biphenylendiphenyläthen farblos. Ich habe andern Orts <sup>1)</sup> die Vermuthung ausgesprochen, dass dasselbe im Gegensatz zu Dibiphenylenäthen farblos sei, weil sein Molekül kein festes Gefüge mehr bildet, sondern die 2 Phenyle frei um ihre Axe rotiren können.

Ich behalte mir vor, auf diese Frage zurückzukommen.

#### Biphenylendiphenyläthen.

Benzophenonchlorid und Fluoren werden im Verhältniss ihrer Molekulargewichte gemengt und im Paraffinbad allmählich erhitzt, bis die Temperatur auf 320 — 330° gestiegen ist. (Thermometer im Reaktionsgemisch). Man hält die Schmelze noch ca. 5 — 10 Minuten auf dieser Temperatur; die Salzsäureentwicklung, die anfangs ziemlich heftig war, hat dann ganz aufgehört. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in wenig heissem Benzol. Aus der Lösung scheidet sich nach einiger Zeit das Biphenylendiphenyläthen ab, das nach 2 — 3 maligem Umkrystallisiren analysenrein ist. Es krystallisirt je nach Concentration der Lösung in völlig farblosen Blättchen oder krystallbenzolhaltigen Nadeln, die sehr rasch verwittern; Schmp. 229½°. Der Körper ist sehr schwer löslich in Aether, Ligroin und Alkohol, reichlich löslich in heissem Benzol und Chloroform.

Analyse: Ber. Procente: C 94.54, H 5.45.

Gef. » » 94.16, 94.22, » 5.59, 5.52.

Die Reaction verläuft am besten mit kleinen Mengen, je ca. 4 — 5 g Gemisch. Die Ausbeute beträgt ca. 50 — 60 pCt. der Theorie. Ein Ueberschuss von Fluoren führt, wie schon oben erwähnt, zur Bildung von Dibiphenylenäthan.

#### Biphenylendiphenyläthan.

Ungefähr 3 g Biphenylendiphenyläthen werden in so viel heissem Amylalkohol gelöst, dass eine gesättigte Lösung entsteht. Diese kocht man mit einem Ueberschuss von Natriumamalgam 3 — 4 Stunden lang am Rückflusskühler. Aus der erkalteten Lösung fällt das Reductionsproduct aus, das durch Zusatz von Aethylalkohol vollständig ausgefällt wird. Man krystallisirt es aus Benzol um und erhält es so in Gestalt von Blättchen, die 2 Moleküle Krystallbenzol enthalten. Schmp. 217 — 218°. Die Analyse des bei 140° getrockneten Products ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 93.97, H 6.03, Benzol 32.97.

Gef. » » 93.87, » 6.05, » 32.10.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1895, 1033.

**Pikrinsäureverbindung des Biphenylendiphenyläthens.**

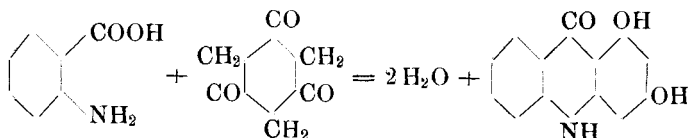
Zu einer heissen Lösung des Kohlenwasserstoffs in Benzol fügt man, in wenig Benzol gelöst, die berechnete Menge Pikrinsäure. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in schönen gelben Nadeln aus. Sie zeigt nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 198°.

Analyse: Ber. Procente: Pikrinsäure 40.95.  
Gef. » 40.72.

**13. St. Niementowski: Ueber das Chinaacridin.**

[Vorgelegt d. Akad. d. Wissensch. in Krakau in der Sitzung vom 2. Decbr. 1895.]  
(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

A. von Baeyer bewies im Jahre 1885, dass das Phloroglucin in zweierlei Arten als Trioxybenzol und Triketohexamethylen reagieren kann<sup>1)</sup>. Nach der zweiten Auffassung enthielt das Phloroglucin dreimal die Gruppierung  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2$ , es lag somit die Vermuthung nahe, dass ein derartig constituirter Körper mit Leichtigkeit mit Anthranilsäure reagieren wird. Gestützt auf meine in den letzten Jahren publicirten Erfahrungen auf dem Gebiete der Condensationsvorgänge der Anthranilsäure, schien es mir wahrscheinlich, dass die Reaction mit Phloroglucin nach dem Schema:



unter Bildung eines Acridonderivates verlaufen werde. Diese Annahme war um so mehr berechtigt, als nach einer Mittheilung von J. Eliasberg und P. Friedländer<sup>2)</sup> vom Jahre 1892 als Einwirkungsproduct des *o*-Amidobenzaldehyds auf Phloroglucin bei Gegenwart von Natronlauge nach ihrer mit gewisser Reserve ausgesprochenen Meinung ein Dioxyacridin entsteht.

Meine bei Temperaturen von ca. 150° mit Anthranilsäure und Phloroglucin angestellten Versuche bewiesen, dass diese Körper hauptsächlich einer lebhaft vor sich gehenden Condensation fähig sind, als deren Hauptproduct ein bei 360° noch nicht schmelzender, in sämtlichen öfters gebrauchten organischen Solventien völlig unlöslicher Körper resultirt. Ich glaubte vor mir das gesuchte Dioxyacridon zu

<sup>1)</sup> Adolf von Baeyer, diese Berichte 19, 159.

<sup>2)</sup> J. Eliasberg und P. Friedländer, diese Berichte 25, 1758.