

halten. Gelblich gefärbtes Krystallpulver aus Benzol vom Schmp. 111—112°, wie ihn H. Staudinger¹⁾ und H. Klinger²⁾ für das Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Diphenylen-glykolsäure angeben.

0.2642 g Sbst.: 0.2854 g AgCl.

$C_{14}H_8OCl_2$ (262.98). Ber. Cl 26.97. Gef. Cl 26.73.

Diphenylen-chlor-essigsäure-chlorid wurde als solches durch Verseifen zu Diphenylen-glykolsäure und andererseits durch Überführen in Diphenylen-chlor-essigsäure-anilid³⁾ — Schmp. 177° — gekennzeichnet.

Ob Bis-diphenylen-bernsteinsäure-chlorid durch unmittelbare Oxydation von Diphenylen-essigsäure-chlorid oder durch Umsetzung von Diphenylen-essigsäure-chlorid mit Diphenylen-chlor-essigsäure-chlorid, und letzteres durch Chlorierung von Diphenylen-essigsäure-chlorid oder durch Spaltung von zunächst gebildetem Bis-diphenylen-bernsteinsäure-chlorid entstanden sind, kann vielleicht durch weitere Versuche entschieden werden.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität, 20. Juni 1913.

291. O. Stark und O. Garben: Zur Frage der Metachinole. II.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 26. Juni 1913.)

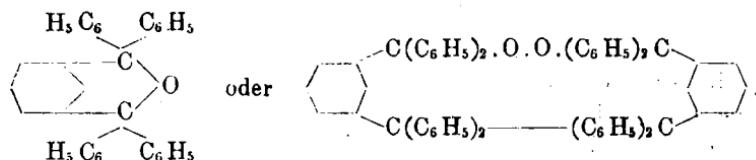
Wir haben in einer ersten Mitteilung⁴⁾ einen gelben Kohlenwasserstoff aus Isophthalsäureester und Phenylmagnesiumbromid beschrieben, den wir auf Grund seiner Bildung und seiner Eigenschaften als ein Metachinoid ansahen. Es bestanden für die Deutung der Konstitution des Körpers nur zwei Möglichkeiten: entweder lag ein Bis-triaryl-methyl vor oder aber ein Metachinoid. Die weitere Untersuchung des Kohlenwasserstoffs hat nun unsere in der ersten Arbeit vertretene Anschauung nach allen Richtungen hin weiter gestützt. Eine Wiederholung der Molekulargewichtsbestimmung hat unzweideutig ergeben, daß der Körper bei Siedetemperatur des Chloroforms in diesem Lösungsmittel monomolekular ist. Wir waren früher der Ansicht, daß der Körper bedeutend empfindlicher ist als

¹⁾ B. 39, 3063 [1906]. ²⁾ A. 389, 243 [1912].

³⁾ H. Staudinger, B. 39, 3063 [1906] und H. Klinger, A. 389, 245 [1912].

⁴⁾ B. 46, 659 [1913].

die entsprechende *para*-Verbindung von Thiele¹⁾). Das ist jedoch augenscheinlich nicht der Fall. Die Beständigkeit gegenüber Luft und Sauerstoff ist eine für ein Tri-arylmethyl-Derivat unmöglich große, und zwar nicht allein im festen Zustand, sondern auch in Lösungen reagiert der Körper mit trockner Luft oder Sauerstoff äußerst träge. Aus einer Benzollösung, die ca. acht Wochen lang in Berührung mit der Luft gestanden hatte, unter gelegentlichem Durchleiten von Sauerstoff, schied sich ein weißes Produkt ab, das seinen Analysen nach den folgenden Formeln entsprach: C₂₂H₂₄O oder C₆₄H₄₈O₂:



Die erstere Formel entspräche einem Oxyd, die zweite einem Superoxyd. Eine Entscheidung durch Molekulargewichtsbestimmung war unmöglich, da der Körper nur in Nitrobenzol löslich war, aus diesem Lösungsmittel aber nur unvollständig zurückgewonnen werden konnte.

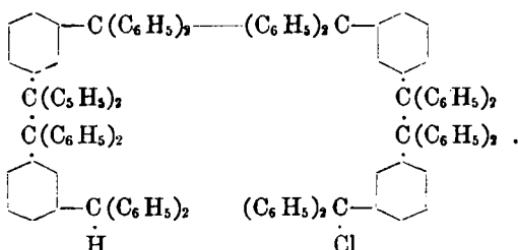
Während Triarylmethyle Benzol, Äther und Ester leicht addieren unter Bildung farbloser Verbindungen, läßt sich unser Kohlenwasserstoff mit Äther, Essigester, Benzol, Alkohol, Eisessig und Essigsäure-anhydrid²⁾ sogar ohne Ausschließung der Luft kochen, ohne daß der Körper seine charakteristisch gelbe Farbe ändert.

Auch das Verhalten gegenüber Halogenwasserstoffen weicht offenbar von dem der Triarylmethyle stark ab. Während man durch vorsichtiges Einleiten von Chlor das Dichlorid, aus dem der Kohlenwasserstoff dargestellt worden, zurückgewinnen kann, verläuft die Einwirkung von Chlorwasserstoff anders. Vermittels gasförmiger Salzsäure erhielten wir aus der Benzollösung ein farbloses Reaktionsprodukt, das nach der Analyse nur ein Molekül Salzsäure auf vier Molekel Kohlenwasserstoff enthielt. Der Körper erwies sich aber durch die Molekulargewichtsbestimmung bei Siedetemperatur des Benzols als dimolekular. Da sich hierbei der farblose feste Körper beim Kochen mit Benzol mit tiefgelber Farbe löst, soll unter allem Vorbehalt vorläufig die folgende Deutung gegeben werden: Bei Aufspaltung der Chinoidbindung durch Chlorwasserstoff bildet sich unter

¹⁾ B. 37, 1463 [1904].

²⁾ Über Löslichkeit hierin s. experimentellen Teil.

Aneinandertreten von vier Molekülen Kohlenwasserstoff das folgende Chlorwasserstoff-Additionsprodukt



Bei Siedetemperatur des Benzols dissoziiert dieser Körper an der Stelle der punktierten Linie in zwei Triaryl-methylreste, wodurch einerseits die gelbe Farbe der Benzollösung, andererseits das Resultat der Molekulargewichtsbestimmung erklärt wird.

Wir haben in unserer ersten Abhandlung ein höher schmelzendes Isomeres unserer Körper beschrieben. Wir vermuteten damals, daß dieses bei der Grignard-Reaktion durch eine Gruppenwanderung entstanden und mit den Derivaten der von Thiele dargestellten *para*-Verbindungen identisch sei. Die Identifizierung, die uns jedoch damals nicht gelang, ist inzwischen einwandfrei erfolgt (s. experim. Teil). Auch die vermutete Gruppenwanderung hat sich als irrig erwiesen. Das Auftreten der *para*-Verbindung beruht sehr einfach darauf, daß das von uns als rein angesehene Ausgangsmaterial, der Isophthalsäure-dimethylester, immer noch erhebliche Mengen an Terephthalsäure-ester enthielt. Der von uns verwandte Ester war aus Kahlbaumscher Isophthalsäure gewonnen und mehrfach umkristallisiert worden, wobei wir Schmelzpunkte von 63—64°, 66—67° und andre dazwischenliegende fanden. Die Literaturangaben über den Schmelzpunkt des Esters variieren sehr, auch für Ester, die ihrer Bildung nach unbedingt frei von Terephthalsäure sein müssen¹⁾.

Wir haben dann die Isophthalsäure über das Bariumsalz in absolut reiner Form hergestellt. Der hieraus gewonnene Ester lieferte bei der Grignardierung keine Spur von *para*-Verbindung. Damit ist die von uns, wie gezeigt, auf Grund von Analogie vermutete Gruppenwanderung als erledigt zu betrachten.

Die Untersuchungen über den Kohlenwasserstoff werden fortgesetzt. Vor allem sollen die Halogenwasserstoff-Additionsprodukte

¹⁾ Baeyer, A. 166, 340: 63—65°.; Ador und V. Meyer, B. 4, 262 [1871]: 64—65°; Baeyer, B. 31, 1404 [1898]: 67—68°; Wood, Spivey und Easterfield, Soc. 75, 35: 64°.

untersucht werden. Hr. Dr. R. Pummerer hat uns in liebenswürdiger Weise auch auf die charakteristischen Absorptionsspektren der Chinone und Triarylmethyle nach K. H. Meyer und Wieland¹⁾ aufmerksam gemacht²⁾. Mit Hrn. cand. chem. L. Klebahn untersucht der eine von uns die entsprechenden Diphenylverbindungen. Der resultierende Kohlenwasserstoff ist scheinbar orangerot.

Experimentelles.

1. Tetraphenyl-*m*-xylylen.

Trotz der relativ großen Sauerstoffbeständigkeit haben wir bei der Darstellung des Kohlenwasserstoffs selbstverständlich auch fernerhin die Luft ausgeschlossen. Wir hatten früher geglaubt, der Körper verliere seine Benzollöslichkeit durch rasches Altern, event. auf Grund von Polymerisation. Unsere Versuche zeigten jedoch, daß er, wenn er einmal aus der Reaktions-Benzollösung ausgeschieden ist, auch in frisch dargestelltem Zustand in Benzol schwer löslich ist. Der Körper ist in folgenden Lösungsmitteln äußerst schwer löslich: Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Benzol, Ligroin, Toluol, Eisessig, Essigsäure-anhydrid. Auch beim Aufkochen mit diesen Lösungsmitteln verändert der Körper seine Farbe nicht, er bleibt also offenbar unverändert. Er ist in der Wärme löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Anilin, Toluidin, Nitrobenzol, Brombenzol, Jodbenzol. In Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure verändert der Körper seine Farbe nicht; beim Erhitzen damit verkohlt er.

Eine Wiederholung der Molekulargewichtsbestimmung im Beckmannschen Apparat mit Chloroform als Lösungsmittel und in Kohlensäureatmosphäre lieferte zwar kein so genaues Resultat wie die frühere Bestimmung nach Landsberg-Ryiber, aber sie hat immerhin mit Sicherheit gezeigt, daß der Körper monomolekular ist:

29.82 g Chloroform, 0.2178 g Sbst., 0.060° Temperatur-Erhöhung.

$C_{32}H_{24}$. Mol.-Gew. Ber. 408. Gef. 437.

2. Oxyd des Tetraphenyl-*m*-xylylens.

Eine Benzollösung des Kohlenwasserstoffs wurde längere Zeit an der Luft stehen gelassen und gelegentlich Sauerstoff durch sie hindurchgeleitet. Es schied sich innerhalb ungefähr acht Wochen unter Aufhellung der Farbe ein weißes Produkt ab, das in sämtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich war. Löslich war der Körper nur in heißem Nitrobenzol, doch kam er beim Erkalten und beim Auställen mit Äther nur unvollständig wieder

¹⁾ B. 44, 2557 [1911].

²⁾ Über die Untersuchung der Spektren unserer Kohlenwasserstoffe wird später mitgeteilt werden.

aus der Lösung heraus. Schmelzpunktsbestimmung und Analysen mußten daher mit dem amorphen, mit Benzol ausgewaschenen Produkt ausgeführt werden.

Der Körper beginnt bei 200° sich zu verfärben, es tritt dann eine ganz langsam fortschreitende Zersetzung ein, die bei ca. 250° vollständig ist.

0.2236 g Sbst.: 0.7456 g CO₂, 0.1246 g H₂O. — 0.1949 g Sbst.: 0.6443 g CO₂, 0.1084 g H₂O.

C₃₂H₂₄O oder (C₃₂H₂₄O)₂. Ber. C 90.57, H 5.66.

Gef. » 90.94, 90.51, » 6.24, 6.22.

3. Tetraphenyl-*m*-xylylen und Salzsäure.

Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die Benzollösung des Kohlenwasserstoffs verschwindet langsam die typische gelbe Farbe. Die fast farblose, blaß gelbliche Lösung wird im Vakuum vollständig zur Trockne gebracht. Der amorphe, halbstarre Destillationsrückstand wird in siedendem Ligroin aufgenommen. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisiert er daraus in weißen, undeutlichen Nadelchen, die einen ziemlich scharfen Zersetzungspunkt haben. Verfärbung bei 275°, Schmelzen bei 286—287° unter vollständiger Zersetzung. Der Körper ist unlöslich in Ligroin, Alkohol und Äther, leicht löslich in Chloroform und Benzol.

Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte im Beckmannschen Apparat mit Chloroform als Lösungsmittel:

Chloroform 19.06 g, 0.1592 g Sbst., 0.027° Temperatur-Erhöhung.

$\frac{1}{2}(\text{C}_{32}\text{H}_{24})_4 \cdot \text{HCl}$. Ber. 834. Gef. 807.

0.1256 g Sbst.: 0.4234 g CO₂, 0.0704 g H₂O. — 0.1902 g Sbst.: 0.0154 g Ag Cl.

(C₃₂H₂₄)₄, HCl. Ber. C 92.18, H 5.81, Cl 2.13.

Gef. » 91.94, » 6.27, » 2.00.

4. Diäthyläther des Tetraphenyl-*m*-xylylenglykols.

Wird das Tetraphenyl-*m*-xylylendichlorid längere Zeit mit absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt, so tritt eine vollständige Alkoholyse ein unter Bildung des Di-äthyläthers. Da die Löslichkeit dieses Körpers in Alkohol nur sehr gering ist, geht bei dieser Umsetzung das Reaktionsprodukt nicht in Lösung. Zum Umkrystallisieren des Körpers aus Äthylalkohol werden deshalb auch größere Mengen Alkohol gebraucht, aus denen er sich aber beim Erkalten vollständig wieder abscheidet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren zeigte der Körper den Schmp. 116—117°. Er ist in Benzol, Ligroin, Äther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht löslich, schwer in Äthylalkohol und Eisessig.

0.1121 g Sbst.: 0.3552 g CO₂, 0.0691 g H₂O.
 $C_{36}H_{34}O_2$. Ber. C 86.75, H 6.83.
 Gef. » 86.42, » 6.89.

5. Dimethyläther des Tetraphenyl-*m*-xylylenglykols.

Auf analoge Weise erfolgte die Darstellung des Dimethyläthers durch Kochen des Dichlorides mit Methylalkohol. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben. Das durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigte Produkt zeigte den Schmp. 103—104°.

0.1206 g Sbst.: 0.3840 g CO₂, 0.0696 g H₂O.
 $C_{34}H_{30}O_2$. Ber. C 86.81, H 6.38.
 Gef. » 86.84, » 6.59.

6. Tetraphenyl-*m*-xylylenglykol-diacetat.

Zur Darstellung des Diacetats wurde aus Eisessig umkristallisiertes Glykol längere Zeit mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Aus dem Reaktionsgemenge schied sich beim Erkalten selbst nach längerem Stehen nichts aus. Zur Gewinnung des Körpers wurde deshalb die Lösung im Vakuum vollständig zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Eisessig heiß aufgenommen. Diese Lösung lieferte beim Erkalten ein schön ausgebildetes, nadelförmiges Krystallprodukt, das bei längerem Stehen langsam zunahm.

Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Äther und Alkoholen; in Eisessig und Ligroin löst er sich nur in der Wärme. Der im Vakuum über Ätzkali getrocknete Körper zeigte den Schmp. 90—91.5°. Die Analyse stimmte auf ein Diacetat:

0.2390 g Sbst.: 0.7179 g CO₂, 0.1284 g H₂O.
 $C_{36}H_{30}O_4$. Ber. C 82.18, H 5.70.
 Gef. » 82.38, » 5.89.

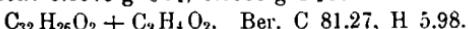
7. Derivate des Tetraphenyl-*p*-xylylenglykols.

Um das früher von uns aus den Mutterlaugen erhaltenen, höher schmelzende, isomere Dichlorid mit Sicherheit als das Dichlorid der Paraverbindung definieren zu können, haben wir die Derivate des Thieleschen Paraxylylens nochmals hergestellt und genauer untersucht. Hierbei gelang uns die Darstellung einiger Körper, die Thiele seinerzeit noch nicht beschrieben hat.

Tetraphenyl-*p*-xylylenglykol. Thiele hat bei der Aufarbeitung der Rohprodukte der Grignard-Reaktion den Dimethyläther des Paraxylylenglykols gewonnen. Indem wir die von uns für die Metaverbindung beschriebene Arbeitsweise auch hier verfolgten, fanden wir, daß man aus dem Rohprodukt durch Umkristallisieren aus Eisessig leicht das freie Glykol + 1 Mol. Krystallessig völlig rein erhalten kann. Es krystallisiert in weißen, gut ausgebildeten,

balkenförmigen Prismen vom Schmp. 168—169°. Die Abtreibung des Krystallessigs wurde vorgenommen im Vakuum bei 130—140° in einem Bad mit hochkonzentrierter Chlorcalciumlösung. Das von Essigsäure befreite Produkt schmilzt bei 171—171.5° scharf; es lässt sich aus Benzol umkristallisieren. Das Glykol ist schwer löslich in Ligroin und Äther; in der Wärme leicht löslich in Benzol und Eisessig.

0.2036 g Sbst.: 0.6076 g CO₂, 0.1088 g H₂O.



Gef. » 81.39, » 6.13.

Krystallessigsäure: 0.2818 g Sbst. verloren 0.0836 g.
1 Mol. C₂H₄O₂: C₃₂H₂₆O₂. Ber. Kryst.-Essig 11.95. Gef. Kryst.-Essig 11.93.

Tetraphenyl-p-xylylendichlorid. Aus der Eisessiglösung des Paraglykols wird durch Chlorwasserstoffgas das Dichlorid als dicker krystallinischer Brei ausgefällt. Es krystallisiert aus Benzol in feinen flachen Nadelchen vom Schmp. 239—240°, bei vorherigem Verfärbten und Sintern. Der Körper ist schwer löslich in Äther und Ligroin, mäßig in Benzol. Er erfährt durch Wasser und Alkohol eine Hydrolyse resp. Alkoholyse.

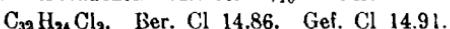
0.2103 g Sbst.: 0.6204 g CO₂, 0.0994 g H₂O.



Gef. » 80.46, » 5.29.

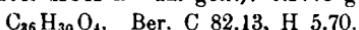
Die Halogenbestimmung geschah ähnlich wie beim Metachlorid angegeben. Die fein zerriebene Substanz wird mit Wasser und einer bestimmten Menge $\frac{1}{10}$ -Natronlauge eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann wird die unverbrauchte Natronlauge mit $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure zurücktitriert.

0.5900 g Sbst. verbrauchten 24.8 cem $\frac{1}{10}$ -NaOH.



Tetraphenyl-p-xylyenglykol-diacetat. Krystallisiertes Paraglykol wird mit Essigsäureanhydrid eine Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand in Eisessig heiß gelöst. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab, die allmählich wachsen und reines Diacetat darstellen. Schmp. 203—204°, nach Sintern bei 198°. Der Körper ist schwer löslich in Ligroin, Äther und Alkohol, in der Wärme ziemlich löslich in Benzol und Eisessig.

0.1259 g Sbst. (über KOH i. Vak. getr.): 0.3773 g CO₂, 0.0671 g H₂O.



Gef. » 81.78, » 5.96.

8. Identifizierung des isomeren Dichlorids mit dem Para-dichlorid von Thiele.

Nachdem uns durch obige Untersuchungen die Eigenschaften und Schmelzpunkte der Paraverbindungen genauer bekannt geworden waren, wurden zur näheren Vergleichung unseres Isomeren mit dem

Paradichlorid mit beiden Stoffen einige völlig parallele Umsetzungen gemacht und die resultierenden Produkte verglichen.

Zunächst wurde versucht, wie bei der Metaverbindung durch Kochen der Chloride mit Methylalkohol, diese in die entsprechenden Dimethyläther überzuführen. Dabei zeigten sich jedoch im Gegensatz zum Metachlorid sowohl die Chloride als auch die entstehenden Dimethyläther als in Methylalkohol nahezu unlöslich. Die Ätherifizierungen mußten deshalb im festen Zustand durch Aufschlemmen der Chloride in Methylalkohol und ca. $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen ausgeführt werden. Beide Äther wurden krystallinisch als kleine, balkenförmige Prismen erhalten, die unter dem Mikroskop völlig gleichartig aussahen. Die Schmelzpunktsuntersuchung ergab Folgendes:

| | |
|---------------------------------|----------|
| Para-dimethyläther | 182—184° |
| vermutliches Isomeres | 183—185° |
| Misch-Schmelzpunkt. | 182—185° |

Durch längeres Kochen mit verdünnter Natronlauge wurde das Dichlorid hydrolysiert und in das Glykol übergeführt. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig wurde durch die Schmelzpunktsbeobachtung dieses Produktes und des bekannten Paraglykols der definitive Identitätsnachweis erbracht:

| | |
|-----------------------------|----------|
| Paraglykol | 168—169° |
| Isomeres | 168—169° |
| Misch-Schmelzpunkt. | 168—169° |

Die Identifizierung der Dimethyläther war uns, wie wir früher mitgeteilt hatten, damals nicht gelungen. Erst als sich gezeigt hatte, daß der aus dem Chlorid hergestellte Dimethyläther einen etwas höheren Schmelzpunkt hat und vielleicht reiner ist als das aus dem Glykol erhaltbare Produkt, konnten wir bei beiden einen nahezu gleichen Schmelzpunkt feststellen. Die früher beobachtete Depression bleibt uns unverständlich. Das seinerzeit zum Vergleich mit herangezogene Bromid, das einen ganz andern Schmelzpunkt ergeben hatte, bedarf noch der Aufklärung.

292. W. Madelung: Über Indigo-imine.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Juni 1913.)

Durch die Mitteilung von A. Binz und K. R. Lange¹⁾) über Indigo-monimin im vorletzten Heft dieser Berichte sehe ich mich gezwungen, schon jetzt über einige Versuche zu berichten, Indigo in seine Imine überzuführen, die ursprünglich erst im Zusammenhang mit andren Untersuchungen veröffentlicht werden sollten.

¹⁾ B. 46, 1691 [1913].