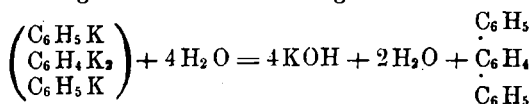


Reaktionsprodukt isolieren konnte und deren Auftreten er z. B. durch folgende Gleichung erklären zu müssen glaubte:



bilden sich also schon während des Erhitzens im Rohr, und die von Abeljanz beobachtete Wasserstoff-Entwicklung bei Einwirkung von Feuchtigkeit auf das blauschwarze Produkt rührt einfach von der Umsetzung des Wassers mit dem stets noch in reichlicher Menge vorhandenen metallischen Kalium her. Es würden übrigens die Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}$ und $\text{C}_6\text{H}_4\text{K}_2$ mit Wasser auch durchaus nicht in der formulierten Weise reagieren, sondern ganz einfach sich zu Benzol und Kaliumhydroxyd umsetzen.

Das vermeintliche »Benzolkalium« ist also aus der Literatur zu streichen.

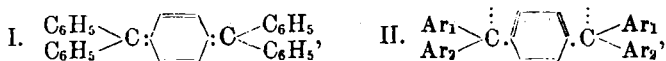
516. W. Schlenk und Max Brauns:
Zur Kenntnis der Tetraaryl-chinodimethane.
(11. Mitteilung über Triaryl-methyle.)

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1913.)

Verschiedene Untersuchungen, welche der eine von uns mit mehreren Mitarbeitern über die Triaryl-methyle ausgeführt hat, führten zur Erkenntnis, daß die Einführung von Biphenyl-Gruppen und ebenso von Naphthyl-Gruppen in das Hexaphenyl-äthan (»Triphenyl-methyl«) die Dissoziationsfähigkeit dieser Verbindung in die freien Radikale enorm steigert. Es wurde daraus der Schluß gezogen, daß der Biphenyl-Rest und der Naphthyl-Rest bei ihrer Bindung an ein Kohlenstoffatom ein wesentlich größeres Affinitätsquantum von demselben konsumiert, als der Phenyl-Rest.

Unter diesem Gesichtspunkt erschien es uns interessant, zu prüfen, ob beim Tetraphenyl-chinodimethan (I),



jenem interessanten, von J. Thiele entdeckten Kohlenwasserstoff, nicht ähnliche Verhältnisse zu finden sind, wie bei den Hexaaryl-

äthanen: d. h., ob durch Einführung von Biphenyl- oder Naphthyl-Gruppen in das Chinodimethan nicht auch hier die vierte Valenz der Methan-Kohlenstoffatome zur Auflösung zu bringen ist, ob also nicht Derivate der Konstitution II zu beobachten sind.

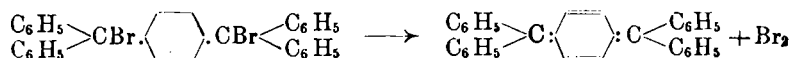
Wir stellten deshalb ein Analogon vom Tetraphenyl-chinodimethan dar, in welchem zwei Phenyl-Gruppen durch Biphenyl-Reste ersetzt sind, und ferner ein solches, welches zwei Biphenyl- und zwei Naphthyl-Gruppen enthält. Unsere Erwartung, dabei zu einem neuartigen Typus von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff zu kommen, erfüllten sich jedoch nicht. Unsere beiden Kohlenwasserstoffe, daß Diphenyl-dibiphenyl-chinodimethan (III) und das Dibiphenyl-di- α -naphthyl-chinodimethan (IV), erwiesen sich



nämlich ebenso wie Thieles Kohlenwasserstoff fast ganz unempfindlich gegen Sauerstoff und nicht additionsfähig gegenüber Jodlösung, so daß bei ihnen von dreiwertigem Kohlenstoff nicht die Rede sein kann.

Interessanterweise konnten wir aber auch auf diesem Arbeitsgebiet Beobachtungen machen, welche die Richtigkeit der oben ausinandergesetzten Annahme verschiedenen großen Valenz-Verbrauches der Phenyl-, Biphenyl- und Naphthyl-Gruppe erhärten.

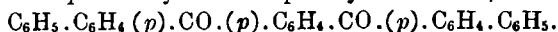
In den Tetraphenyl-*p*-xylylen-Halogeniden ist die Affinitäts-Banspruchung durch die Bindung der vielen Aryl-Gruppen jedenfalls eine ungewöhnlich starke. Damit steht in Übereinstimmung, daß, wie schon Thiele fand, bei längerem Kochen des Tetraphenyl-*p*-xylylenbromids bereits partieller Zerfall in das Chinodimethan und Brom, entsprechend:



eintritt. Diese Spaltung muß, wenn die oben ausgeführten Spekulationen — deren Bedeutung unserer Meinung nach durchaus nicht auf unser enges Gebiet begrenzt ist — richtig sind, bei den Halogeniden unserer Verbindungen noch viel leichter eintreten. Das ist tatsächlich der Fall. Denn von unseren Verbindungen werden bereits die Chloride leicht gespalten. So zeigt die Lösung unseres Diphenyl-dibiphenyl-*p*-xylylenchlorides in Toluol bereits nach kurzem Kochen die Färbung des entsprechenden Chinodimethans; und vollends das Dibiphenyl-dinaphthyl-*p*-xylylenchlorid zersetzt sich partiell bereits in ganz kurzer Zeit beim Kochen seiner Lösung in Benzol oder in Chloroform, also schon bei viel tieferer Temperatur.

Experimentelles.

p-Phenylen-dibiphenyl-diketon,

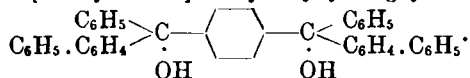


Die zur Darstellung der Tetraaryl-chinodimethane als Ausgangsmaterialien dienenden Carbinole stellten wir dar durch Einwirkung von Aryl-magnesiumbromiden auf *p*-Phenylen-dibiphenyl-diketon. Letztere Verbindung erhielten wir in folgender Weise:

30 g Terephthalylchlorid wurden mit 150 g Biphenyl und 50 g Aluminiumchlorid gemischt und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Chlorwasserstoff-Entwicklung erwärmt. Dann wurde die Substanz nach dem Erkalten mit Wasser und etwas Salzsäure versetzt, auf dem Wasserbad geschmolzen und bis zum Verschwinden der intensiven, fast schwarzen Färbung mit der heißen, wäßrigen Flüssigkeit durchgeschüttelt. Nach dem Erkalten wurde die wieder erstarrte Substanz vom Wasser getrennt, zerrieben und mit Benzol ausgekocht. Das ungelöst hinterbliebene Rohprodukt (ca. 50 g) krystallisierten wir aus viel siedendem Nitrobenzol um. Es enthielt dann noch eine geringe Menge von Phenyl-biphenylketon-carbonsäure, $C_6H_5 \cdot C_6H_4(p) \cdot CO \cdot C_6H_4(p) \cdot COOH$. Da, wie sich zeigte, das Material aber für die weitere Verarbeitung hinreichend rein war, und diese schwer lösliche Verunreinigung jedenfalls nur mit bedeutendem Materialverlust vollständig aus dem Diketon zu entfernen ist, verzichteten wir auf die Darstellung des letzteren in analysenreinem Zustand.

Das Diketon krystallisiert aus siedendem Nitrobenzol oder Äthyl-bromid in farblosen, flimmernden Krystallblättchen, welche in Benzol, Äther, Eisessig, Alkohol usw. äußerst schwer löslich sind. Unser nicht absolut reines Produkt sinterte bei 280° zusammen und schmolz bei 285°. Konzentrierte Schwefelsäure gibt mit der Verbindung eine intensive rotbraune Färbung.

Diphenyl-dibiphenyl-xylylenglykol,



12 g Brombenzol (3 Mol.) wurden in 100 ccm absolutem Äther mit der entsprechenden Menge Magnesium in die Grignardsche Verbindung übergeführt. Darauf wurden 100 ccm trocknes Benzol und 10 g des obigen Diketons (1 Mol.) zugesetzt. Trotz seiner großen Schwerlöslichkeit trat das Keton sofort in Reaktion und löste sich in wenigen Minuten unter intensiver Orange-Färbung der Flüssigkeit auf. Die Flüssigkeit wurde 2½ Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler im Sieden erhalten, dann mit Eis und verdünnter

Schwefelsäure zersetzt. Nach der Abtrennung der wäßrigen Schicht wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther und ein Teil des Benzols abdestilliert und die Flüssigkeit in der Kälte mit Gasolin versetzt, wobei sich das Bis-carbinol in guter Ausbeute abschied. Zur Reinigung wurde es aus hochsiedendem Benzin umkrystallisiert und bei 60° getrocknet. Es bildet dann ein feinkrystallinisches Pulver.

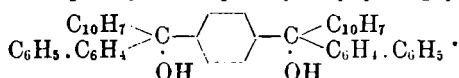
0.1216 g Sbst.: 0.3959 g CO₂, 0.0644 g H₂O.

C₄₄H₃₄O₂. Ber. C 88.84, H 5.77.

Gef. » 88.79, » 5.93.

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol und in Äther. Sie schmilzt nach vorausgehendem Sintern bei 105°. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt sie eine intensive Blaufärbung.

Di- α -naphthyl-dibiphenyl-xylylenglykol,

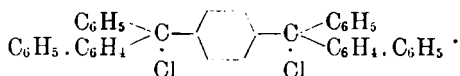


Die Darstellung dieser Verbindung geschah ganz analog derjenigen des obigen Bis-Carbinols, indem 14 g α -Naphthylbromid mit 10 g Diketon nach der Grignardschen Methode in Reaktion gebracht wurden. Die Reaktionsflüssigkeit färbte sich dabei tiefrot.

Gereinigt wurde die Substanz durch Lösen in wenig Benzol und Fällen mit Gasolin. Sie bildete dann ein feinkrystallinisches Pulver, das in Benzol und Äther leicht löslich ist. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht intensive Blaufärbung.

Das Bis-carbinol ist ziemlich unbeständig. Seine Lösung in Benzol färbt sich beim Kochen infolge von Zersetzung gelb.

Diphenyl-dibiphenyl-xylylenchlorid,

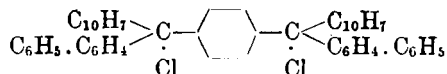


Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Diphenyl-dibiphenyl-xylylenglykols scheidet sich das Chlorid in weißen Krystallen aus.

0.1575 g Sbst. entsprechen bei der Titrierung 0.018025 g Chlor.

C₄₄H₃₂Cl₂. Ber. Cl 11.23. Gef. Cl 11.44.

Schmilzt bei ca. 254° unter vollständiger Zersetzung. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther. Bei längerem Kochen in Xylol tritt infolge freiwilliger Chlorabspaltung und Bildung des entsprechenden Chinodimethans Gelbfärbung und starke Fluorescenz der Lösung ein.

Di- α -naphthyl-dibiphenyl-xylylenchlorid,

Die Verbindung wurde erhalten durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine benzolhaltige, ätherische Lösung des entsprechenden Xylylenglykols. Sie krystallisiert mit 2 Molekülen Krystallbenzol.

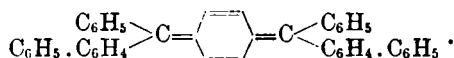
0.1274 g Sbst.: 0.4062 g CO_2 , 0.0628 g H_2O . — 0.3392 g Sbst. verbrauchten bei der Titration 7.59 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung.

$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{Cl}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_6$. Ber. C 86.56, H 5.45, Cl 7.98.

Gef. » 86.96, » 5.51, » 7.93.

Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther. Mit Phenol färbt sich die Verbindung tief violett. Sie zersetzt sich partiell schon beim Kochen in benzolischer Lösung unter Bildung des entsprechenden Chinodimethans. Entsprechend dieser Zersetzlichkeit bei erhöhter Temperatur zeigt die Substanz keinen scharfen Schmelzpunkt.

Diphenyl-dibiphenyl-chinodimethan,



2 g des entsprechenden Xylylenchlorids wurden mit 5 g Kupferbronze in 150 g Benzol in der bei der Darstellung der Triarylmethyle üblichen Weise 1 Stunde lang unter einer Kohlensäure-Atmosphäre gekocht, worauf die gebildete, intensiv orangerote Lösung heiß filtriert wurde. Beim Erkalten der Flüssigkeit trat Abscheidung leuchtend roter Krystalle des Chinodimethans ein.

Die Substanz enthält 1 Mol. Krystallbenzol, das im Vakuum bei 140° allmählich abgegeben wird.

0.1279 g Sbst.: 0.4396 g CO_2 , 0.0733 g H_2O .

$\text{C}_{44}\text{H}_{32} + \text{C}_6\text{H}_6$. Ber. C 93.99, H 6.01.

Gef. » 93.74, » 6.41.

Menningrote, feine Nadeln, welche bei ca. 200° unter Zersetzung ganz unscharf schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Äther und kaltem Benzol. Die intensiv orangerote Lösung zeigt (besonders in Äther) sehr starke gelbe Fluorescenz.

Die Substanz addiert in Lösung unter Entfärbung Chlor und Brom, nicht aber Jod. Sie ist gegen Luftsauerstoff sehr wenig empfindlich; dagegen erweist sich die Lösung (ebenso wie die des Tetraphenyl-chinodimethans) sehr lichtempfindlich, indem sie rasch unter Entfärbung zersetzt wird.

Di- α -naphthyl-dibiphenyl-chinodimethan,

Die Darstellung dieser Verbindung wurde ganz analog derjenigen des vorausgehenden Kohlenwasserstoffs ausgeführt. Da die Substanz aus der benzolischen Lösung nicht freiwillig auskristallisierte, wurde mit Äther versetzt, worauf beim Stehen im Eisschrank Abscheidung der Verbindung eintrat.

0.1232 g Sbst.: 0.4252 g CO₂, 0.0645 g H₂O.

C₃₂H₃₆. Ber. C 94.5, H 5.5.

Gef. » 94.13, » 5.85.

Orangefarbene, kleine Nadeln, welche oberhalb 290° schmelzen. Die Lösung der Verbindung in Benzol oder Äther ist orangerot (stark fluoreszierend) und gleicht im Aussehen, sowie im Verhalten gegen Chlor, Brom, Sauerstoff und Licht ganz derjenigen des Diphenyl-dibiphenyl-chinodimethans.

517. Frédéric Reverdin und Karl Widmer: Nitrierung der Acylderivate des *m*-Amino-phenols und des *m*-Anisidins.

(Eingegangen am 8. Dezember 1913.)

Der eine von uns hat sich mit verschiedenen Mitarbeitern¹⁾ seit einer Reihe von Jahren mit der Nitrierung der Derivate des *p*-Amino-phenols beschäftigt. Es schien uns von Interesse, diese Untersuchungen auch auf die Verbindungen der »meta«-Reihe auszudehnen. Wir hofften dadurch, die noch kleine Gruppe der bekannten Nitrokörper dieser Serie, wenn nicht zu vervollständigen, so doch zu vermehren.

Vorerst haben wir uns mit den Derivaten des *m*-Amino-phenols beschäftigt, das bekanntlich ein leicht zugängliches Produkt geworden ist, nachdem seine Anwendung in der Färberei patentiert wurde²⁾. Wir wollen bei dieser Gelegenheit nicht unterlassen, der Badischen Anilin- und Sodafabrik unseren verbindlichsten Dank auszusprechen für die Freundlichkeit, mit welcher sie uns das Ausgangsmaterial für unsere Untersuchungen zugestellt hat.

Nitrierung der Acylderivate des *m*-Amino-phenols.

Die diacylierten Verbindungen des *m*-Amino-phenols, die wir für unsere Versuche benötigten, waren teilweise bekannt. Wir werden

¹⁾ Siehe B. 1904, 1905, 1906, 1907, 1909, 1910, 1911, 1912, sowie Arch. des Sc. phys. et nat.-chim. 1904–1913.

²⁾ D. R.-P. 210643 vom 5. Mai 1908, Henri Schmid, Mülhausen i. E.