

naturgemäß mit den Fehlern behaftet sind, die sich aus der verschieden großen Empfindlichkeit des menschlichen Auges für die Lichtintensität der einzelnen Spektralfarben ergeben. So ist anzunehmen, daß bei der Kurve des Pinacyanols mit einem ersten Absorptionsminimum im Grüngelb (573μ) dieses Minimum relativ zu hoch liegend befunden wurde, gegenüber dem entsprechenden im Grünblau befindlichen Minimum des Pseudo-isocyanins. Wäre das Auge gleich empfindlich für diese Bezirke des Spektrums (während es in Wirklichkeit seine größte Empfindlichkeit für Licht von der ungefähren Wellenlänge 560μ besitzt), so würden die an und für sich schon sehr ähnlichen Kurven der beiden Farbstoffe sicher noch etwas besser übereinstimmen.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, die angenehme Pflicht des Dankes gegenüber der Direktion der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Leverkusen zu erfüllen, die mich mit wertvollem Material unterstützt hat.

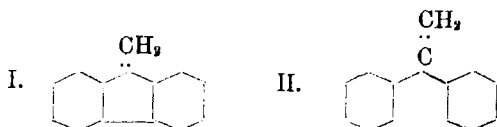
Dresden, den 24. August 1922.

362. Heinrich Wieland, Fritz Reindel und Juan Ferrer: Über Biphenylen-äthylen¹⁾.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu München
u. aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 5. August 1922.)

Zur Beschäftigung mit dem in der Überschrift genannten Kohlenwasserstoff (I.) führte die Absicht, seine Reaktionsweise mit der des *asymm.* Diphenyl-äthylens (II.) zu vergleichen.



Zuerst war an die Addition von Salpetersäure gedacht, die beim Diphenyl-äthylen²⁾ besonders glatt verläuft. Biphenylen-äthylen

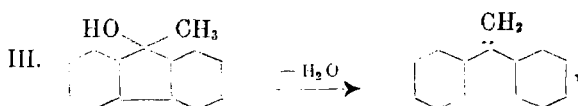
¹⁾ Nach der Niederschrift des Manuskripts entnehme ich dem heute (3. Aug.) erschienenen Heft 7 dieser Zeitschrift S. 2032 die Kenntnis einer Arbeit von Sieglitz u. Jassoy über den gleichen Gegenstand. Ihre Ergebnisse, die dem Ziel der Reindarstellung des Kohlenwasserstoffs fern geblieben sind, konnten hier nicht mehr berücksichtigt werden.

H. Wieland.

²⁾ B. 54, 1770, 1854 [1921].

(9-Methylen-fluoren, Dibenzofulven) ist in der Literatur¹⁾ als orangeroter Stoff vom unscharfen Schm. 95–104° beschrieben. Er soll in einer Menge von 80% beim Überleiten von Fluoren über erhitztes Bleioxyd entstehen. Eine solche Ausbeute ist unmöglich; auch wenn man die Unwahrscheinlichkeit der Bildungsweise in Kauf nimmt, können höchstens 54% des Äthylen-Derivates entstehen. Auch die Färbung erweckt Bedenken. Homologe vom Biphenylen-äthylen sind bekannt, aber alle, sogar die Diphenylverbindung, sind in festem Zustand farblos. So haben sich zwar die experimentellen Angaben der vermeintlichen Darstellungsmethode bei der Anwendung als richtig erwiesen, aber das Reaktionsprodukt ist nicht Biphenylen-äthylen, sondern ein Gemenge von Fluoren und Di-biphenylen-äthylen (Kohlenwasserstoff von Gräbe), das ungefähr die erwartete Zusammensetzung zeigt.

Versuche von Daufresnes²⁾, das einfache Fulven-Derivat der Fluoren-Reihe durch Wasserabspaltung aus dem aus Fluorenon und Methyl-magnesiumjodid gut zugänglichen Carbinol³⁾, dem 9-Methylfluorenol (III.) darzustellen:



haben auch nicht zum Ziel geführt. Wir konnten den Kohlenwasserstoff, der wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit ein gewisses Interesse verdient, nach Überwindung erheblicher Schwierigkeiten in reinem Zustand gewinnen. Zur Wasserabspaltung haben wir zuerst Phosphorpentoxyd und später mit besonders gutem Erfolg Aluminiumphosphat nach Mailhe benutzt. Mit ihm gemischt, wurde das Carbinol im Vakuum erhitzt, der gebildete Kohlenwasserstoff ließ sich aber nur zum geringen Teil herausdestillieren, da er sich bei erhöhter Temperatur außerordentlich leicht polymerisiert. Das isolierte Polymere konnte in der Hitze erneut gespalten werden, aber die Isolierung des sehr empfindlichen einfachen Kohlenwasserstoffs ließ sich auch durch Destillation im Hochvakuum nicht erreichen. Sein Auftreten war mit Hilfe des schön krystallisierten Dibromids festgestellt. Durch Entbromung mit Zinkstaub und Alkohol wurde aus dem Dibromid der Kohlenwasserstoff zurückgebildet, der aber nur beim Arbeiten unter künstlichem Licht zu fassen war. Schon im diffusen Tageslicht wird

¹⁾ Manchot u. Krische, A. 337, 170 [1904]; vergl. auch Ch. Courtot, C. 1916, I 1242; Sieglitz u. Jassoy, B. 54, 2133 [1921].

²⁾ Bl. [4] 1, 1233 [1907].

³⁾ Ullmann u. Wursterberger, B. 38, 4107 [1905].

er in ganz kurzer Zeit polymerisiert, während er im Dunkeln wenigstens einige Stunden unverändert haltbar ist. Biphenylen-äthylen krystallisiert außerordentlich schön, schmilzt bei 53°, riecht angenehm blütenartig, ähnlich dem Diphenyl-äthylen. Es ist in Substanz und in Lösung vollkommen farblos. In Lösung ist die Polymerisation auch bei Belichtung gehemmt.

Brom wird sofort addiert, ebenso Salpetersäure. Beim Erhitzen im Reagensglas tritt unter rascher Autoxydation Zerfall ein in Fluorenon und Formaldehyd. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Palladiumschwarz unter Wasserstoff wird fast augenblicklich 9-Methyl-fluoren gebildet.

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs

werden jeweils 2 g 9-Methyl-fluorenol mit 3 g scharf getrocknetem Aluminiumphosphat in der Reibschale innig gemischt, das Gemenge wird in einem kleinen Schwertkolben mit tiefem Ansatz im Vakuum erhitzt (Metallbad). Gegen 250° setzt die Destillation des Kohlenwasserstoffs ein, zum Teil geht er als gelb gefärbtes, bald erstarrendes Öl in die Vorlage, zum Teil polymerisiert er sich schon auf dem kurzen Weg. Man beendet den Prozeß durch Erhitzen mit freier Flamme und löst dann aus dem Destillat mit wenig gereinigtem, niedrig siedendem Petroläther den Anteil des Reaktionsprodukts, der noch monomolekular ist, heraus. Was ungelöst bleibt, wird erneuter Destillation mit freier Flamme unterworfen. Dazu kommt eine erhebliche Menge an Polymerem, das zu Anfang gebildet, durch den Wärmeschutz des Aluminiumphosphats unter der Zersetzungstemperatur gehalten, in der Kontaktmasse steckt und von ihr durch verd. Schwefelsäure befreit wird. Obwohl so der polymere Kohlenwasserstoff zu Biphenylen-äthylen depolymerisiert werden kann, ist die Ausbeute dennoch keineswegs befriedigend.

Die direkte Reindarstellung der Verbindung ist unmöglich. Man isoliert zuerst das Dibromid, indem man die klaren Petrolätherlösungen solange mit Brom im gleichen Lösungsmittel versetzt, als Entfärbung eintritt; Bromwasserstoff wird dabei nicht entwickelt. Das gut krystallisierte Dibromid, das sich bald und bei einigem Stehen der Lösung in Eis fast vollständig ausscheidet, kann aus Ligroin, in dem es auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, oder aus Alkohol umkrystallisiert werden; die alkoholische Lösung darf aber nur kurze Zeit gekocht werden. Breite, glänzende Nadeln vom Schmp. 143° (unt. Zers.). Leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, schwer in Petroläther.

7.622 mg Sbst.: 13.922m g CO₂, 2.082 mg H₂O.

C₁₄H₁₀Br₂. Ber. C 49.70, H 2.96.

Gef. » 49.85, » 3.05.

Die Ausbeute an Dibromid beträgt im Durchschnitt nicht mehr als 25 % des eingesetzten Methyl-fluorens.

Im Petroläther von der Isolierung des Dibromids bleibt gelöst ein gesättigter Kohlenwasserstoff, der, mehrmals aus verd. Alkohol umkrystallisiert, auf den scharfen Schmp. 58° gebracht wurde. Die Analysen (Reindel) stimmen auf 9-Methyl-fluoren:

C₁₄H₁₂. Ber. C 93.33, H 6.66.

Gef. » 93.16, 93.22, » 6.51, 6.58.

Der Schmp. liegt jedoch um 12° zu hoch. Außer dieser vorläufig nicht aufgeklärten Verbindung entstehen noch andere gesättigte Substanzen bei der Hauptreaktion, was sich bei der quantitativen Titration der Petroläther-Rohlösungen mit Brom ergeben hat.

Die Entbromung des Dibromids wird wie folgt ausgeführt. In Mengen von etwa 0.2 g wird die ganz reine, fein gepulverte Substanz mit 3—4 ccm Alkohol übergossen. Dann erwärmt man auf 30—40°, trägt 0.5 g Zinkstaub und unter Umschütteln langsam, tropfenweise 6 Tropfen Eisessig ein. Wenn die Hauptreaktion vorüber ist, kocht man nach Zugabe der gleichen Menge Zinkstaub und Eisessig kurz auf, verdünnt nach dem Erkalten mit 20 ccm reinen Äthers, filtriert ab, spielt mit wenig Äther nach, schüttelt zweimal mit Wasser und bis zur völligen Entsäuerung mit verd. Sodalösung aus und trocknet die wasserhelle Ätherlösung mit geglühtem Natriumsulfat. Es ist zweckmäßig, schon diese Operation bei künstlichem Licht auszuführen, für die Isolierung des Biphenylen-äthylens ist dies unerlässlich. Die Ätherlösung wird dabei in einer kleinen Glasschale im Vakuum-Exiccator zur Trochue verdampft; der Rückstand krystallisiert sofort zu glänzenden, zugespitzten Prismen, die zu Rosetten angeordnet sind. Durch Überströmen mit Ätherdampf läßt sich die schon völlig reine Verbindung leicht umkrystallisieren. Vor Tageslicht geschützt, löst sie sich noch einige Stunden nach der Isolierung klar in Äther. 10 Min. dem Licht der Quecksilberlampe oder auch nur diffusem Tageslicht ausgesetzt, ist sie zum großen Teil polymerisiert. Äther läßt jetzt kreibige Massen des polymeren Kohlenwasserstoffs ungelöst zurück. In Ätherlösung ist der neue Kohlenwasserstoff weit weniger lichtempfindlich. Eine Probe, 20 Min. im Quarzrohr dem Licht der Quecksilberlampe ausgesetzt, hinterließ ihn nach dem Verdunsten des Äthers vollkommen unverändert. Auch durch ätherische Salzsäure wird die Polymerisation nicht beschleunigt.

Biphenylen-äthyl, wie es bei sorgfältigem Arbeiten nach der

beschriebenen Methode erhalten wird, schmilzt scharf bei 53° , die Schmelze erstarrt beim Abkühlen sofort wieder krystallinisch.

3.420 mg Subst.: 11.790 mg CO_2 , 1.695 mg H_2O .
 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$. Ber. C 94.38, H 5.62.
 Gef. > 94.05, > 5.55.

Die Löslichkeit ist überall, außer in Wasser, sehr groß, die Lösungen sind, ebenso wie die feste Substanz, vollkommen farblos. Brom wird sofort unter Rückbildung des Dibromids aufgenommen. Ein Teil der Ätherlösung, in einer dicht abschließenden, mit Wasserstoff gefüllten Flasche zusammen mit 0.1 g Palladiumschwarz einige Minuten kräftig geschüttelt, hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers reines 9-Methyl-fluoren. Schmp. aus Alkohol $45-46^{\circ}$, wie der eines Präparats, das nach der Vorschrift von W. Wislicenus und Mocker¹⁾ aus Biphenylen-essigester zum Vergleich dargestellt worden war. Der Misch-Schmelzpunkt lag bei der gleichen Temperatur.

Der polymere Kohlenwasserstoff $(\text{C}_{14}\text{H}_{10})_n$ entsteht immer sehr rasch, wenn man bei Tageslicht arbeitet, auch beim Aufbewahren der monomeren Verbindung beginnt er nach einigen Stunden sich zu bilden. Erwärmung beschleunigt die Polymerisation. Man erhält das Polymere leicht rein, wenn man die spontan gebildeten Produkte mit Äther digeriert, als kreibiges, amorphes, vollkommen farbloses Pulver, das bei etwa 270° unter beginnender Depolymerisation zu erweichen anfängt.

2.010 mg Subst.: 6.923 mg CO_2 , 1.058 mg H_2O .
 $(\text{C}_{14}\text{H}_{10})_n$. Ber. C 94.38, H 5.62.
 Gef. > 93.96, > 5.89.

Das Polymere, das möglicherweise als Tri-biphenylen-cyclohexan aufzufassen ist, löst sich in den üblichen Mitteln sehr schwer und ist gesättigt. Da der polymere Verband in der Hitze wieder gelöst werden kann, stellt der polymere Kohlenwasserstoff eine haltbare, zur Aufbewahrung geeignete Form des Biphenylen-äthylens dar.

Zur Destillation von Fluoren über Bleioxyd.

Das nach den Angaben von Manchot und Krische²⁾ dargestellte Reaktionsprodukt schmilzt zwar nicht scharf, macht aber nach der Krystallisation aus Eisessig den Eindruck einer einheitlichen Substanz. Im Vakuum läßt sich jedoch unverändertes Fluoren in großer Menge heraus sublimieren. Der davon befreite Rückstand wurde auf ziemlich umständliche Weise in den Kohlenwasserstoff von Gräbe (Schmp. 184° ; Analysen: C 94.82, H 5.06, statt C 95.12, H 4.88), Di-biphenylen-athan (Schmp. 240°) und in einen krystallisierten, braungelben Körper vom Schmp. 260° zerlegt. Er ist wohl identisch mit der von de la Harpe und van Dorp³⁾ auch nur spurenweise angetroffenen Verbindung vom Schmp. 270° . Damit istargetan, daß bei der Destillation von Fluoren über Bleioxyd Biphenylen-äthylen nicht entsteht.

¹⁾ B. 46, 2772 [1913]. ²⁾ A. 387, 199 [1904]. ³⁾ B. 8, 1048 [1875].