

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1934, Nr. 4.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

11. April.

101. W. Dilthey und G. Hurtig: Hocharylierte aromatische Verbindungen (II. Mitteil.¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 16. Februar 1934.)

Unlängst¹⁾ wurde mitgeteilt, daß die tieffarbigten Ketone der Cyclopentadienon-Reihe, z. B. Tetraphenyl-cyclopentadienon, sehr leicht Äthylen-, sowie Acetylen-Körper addieren und dabei schließlich in hochphenylierte Benzol-Derivate übergehen. Mit Tolan ergab sich das bisher noch unbekannte Hexaphenyl-benzol, das den Schmp. 422° aufwies. Dieser Schmelzpunkt wurde gefunden an einem Quecksilber-Quarz-Einschluß-Thermometer im Berl-Block. Eine Nachprüfung an verschiedenen Stab-Thermometern aus Hartglas ergab übereinstimmend einen Schmp. von 426–427° (unkorr). Die Korrektur des Schmp. nach Berl-Kullmann beträgt 23°, so daß der korr. Schmp. des Hexaphenyl-benzols bei 449–450° liegt mit einem geschätzten Fehler von etwa 1° nach oben und unten.

0.4676, 1.0301, 0.5575 g Hexaphenyl-benzol, in je 36 g Nitro-benzol: Sdp.-Erhöh. 0.124, 0.262, 0.148°.

C₄₂H₃₀. Ber. Mol.-Gew. 534. Gef. Mol.-Gew. 525, 547, 524.

Es handelt sich also hier sicher um Hexaphenyl-benzol. Der von J. F. Durand und Lai Wai Hsun²⁾ als Hexaphenyl-benzol angesprochene Kohlenwasserstoff wurde nach Vorschrift erhalten; er schmolz bei 268° (korr.). Die Analyse³⁾ ergab die auf Hexaphenyl-benzol (ber. C 94.34, H 5.66) gut stimmenden Werte C 94.19, H 5.71%. Da diese Werte aber auch von denen anderer Kohlenwasserstoffe, wie Penta- oder Tetraphenyl-benzol nicht weit abweichen, konnte nur die Mol.-Gew.-Bestimmung die Entscheidung bringen. Im Gegensatz zu Durand und Hsun, die in schmelzendem Phenanthren den gut stimmenden Wert 539 ermittelten, wurden kryoskopisch in Phenanthren und ebullioskopisch in Nitro-benzol Werte gefunden:

0.3275, 0.5963 g Sbst. in 24.4 g Phenanthren: Gefrierpkt.-Erniedrig. 0.428, 0.839°. — 0.5190, 0.6119 g Sbst. in 36 g Nitro-benzol: Sdp.-Erhöh. 0.201, 0.229°. Mol.-Gew. ber. für C₄₂H₃₀ = 534, für C₃₀H₂₂ = 382; gef. 376, 349 (in Phenanthren), 359, 372 (in Nitro-benzol),

¹⁾ I. Mitteil.: B. 66, 1627 [1933].

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 191, 1460 [1931].

³⁾ Die Analysen verdanken wir Hrn. W. Christeleit.

die nicht auf Hexaphenyl-benzol, sondern auf einen Kohlenwasserstoff mit fünf Benzolkernen, z. B. Tetraphenyl-benzol, passen würden. Und zwar käme hier der Höhe des Schmelzpunkts wegen das 1.2.4.5-Tetraphenyl-benzol in Frage, welches von Wislicenus und Lehmann⁴⁾, allerdings nach einem etwas undurchsichtigen Verfahren, erhalten wurde. Es ist zu hoffen, daß die Natur dieser Kohlenwasserstoffe, falls sie in die Reihe der phenylierten Benzole gehören, durch Synthese sichergestellt werden kann.

Daß die Mol.-Gew.-Bestimmungen in siedendem Nitro-benzol bei derartigen Kohlenwasserstoffen einwandfrei arbeiten, ergab sich aus den bei Pentaphenyl- und Tetraphenyl-benzol erhaltenen Werten.

0.5441, 0.5992 g Pentaphenyl-benzol (Schmp. 252—253°, korrr.) in je 36 g Nitro-benzol: Sdp.-Erhöh. 0.166, 0.180°.

$C_{36}H_{26}$. Ber. Mol.-Gew. 458, gef. 456, 463.

0.5836, 0.2807 g 1.2.3.4-Tetraphenyl-benzol (Schmp. 193—194°, korrr.) in je 36 g Nitro-benzol: Sdp.-Erhöh. 0.218, 0.106°.

$C_{36}H_{22}$. Ber. Mol.-Gew. 382, gef. 372, 368.

Wenn die Höhe des Schmelzpunktes des Hexaphenyl-benzols (426—427°, unkorrr.) gegenüber demjenigen des Pentaphenyl-benzols (246—247°) Bedenken erregen sollte, so schwinden diese, wenn man die Schmelzpunkte anderer pentasubstituierter Benzole und gleichartig hexasubstituierter vergleicht. So schmilzt Pentamethyl-benzol bei 53°, Hexamethyl-benzol bei 164°, Pentaäthyl-benzol ist bei -20° noch flüssig, Hexaäthyl-benzol schmilzt bei 126°. Derselbe starke Sprung nach oben ist auch bei den entsprechenden Chlor- und Brom-Derivaten vorhanden. Pentachlor- bzw. -brom-benzol schmelzen bei 86° und 160°, die Hexasubstitutionsprodukte jedoch bei 226° und 316°.

Daß diese Schmelzpunkts-Steigerung durch die Erhöhung der Molekel-Gleichmäßigkeit bedingt sein kann, geht besonders klar hervor, wenn man zum Vergleich die Tetrasubstitutionsprodukte heranzieht. Von den drei bekannten Tetramethyl-benzolen sind die 1.2.3.4- und 1.2.3.5-Abkömmlinge bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, Durol (1.2.4.5-) jedoch schmilzt erst bei 79—80°. In der Reihe der Chlor-benzole schmelzen 1.2.3.4- und 1.2.3.5-Tetrachlor-benzol bei 45—46° und 50—51°, das 1.2.4.5-Derivat jedoch bei 138°. So erklärt es sich auch, daß diese symmetrischen 1.2.4.5-Tetrasubstitutionsprodukte meist höher schmelzen als die Pentaderivate!

⁴⁾ A. 302, 196 [1898]; s. a. V. Bogdanowska, B. 25, 1274 [1892].