

zwischen 180 und 200° unter 0.03 mm Druck eine krystallisierende Substanz, die sich aus viel Alkohol und aus Eisessig umkrystallisieren läßt. Schmp. 99°.

10.10 mg Sbst.: 4.075 mg AgBr.

$C_{25}H_{33}O_3Br$. Ber. Br 17.35. Gef. Br 17.17.

4.4'-Dioxy-benzophenon-dodecamethylenäther (IV).

Darstellung aus 7.1 g des vorstehenden Halbäthers. Im Reaktionskolben befanden sich 750 ccm Amylalkohol und 20 g Pottasche. Die Einlaufzeit betrug 22 Stdn. Da der Halbäther in Amylalkohol sehr schwer löslich war, mußte die einlaufende Lösung stark verdünnt und warm gehalten werden. Nach Beendigung des Versuches fielen aus der verd. Lösung bereits 4.9 g schwerlöslicher höhermolekularer Produkte an. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt lieferte bei etwa 170° und 0.02 mm Druck 680 mg eines krystallinen Sublimates, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol und Petroläther bei 139° schmolz. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 11.5%.

5.273 mg Sbst.: 15.225 mg CO_2 , 3.97 mg H_2O . — 6.2 mg Sbst.: 59.8 mg Campher, Δ : 11.3°.

$C_{22}H_{32}O_3$. Ber. C 78.88, H 8.48, Mol.-Gew. 380.3. Gef. C. 78.75, H 8.43, Mol.-Gew. 378.

26. Arthur Lüttringhaus und Kurt Hauschild: Valenzwinkelstudien, VII. Mittell.: Über Beziehungen zwischen Bindungswinkel und isomorpher Vertretbarkeit bei einigen zweiwertigen Atomen und Pseudoatomen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 10. Januar 1940.)

Schon in der I. Mitteilung dieser Reihe¹⁾, gelegentlich der Auffindung starker Differenzen in den Bindungswinkeln am Sauerstoffatom bzw. an der Methylengruppe bei gleichartiger Substitution durch Phenylreste, haben wir die Vermutung ausgesprochen, daß durch diesen Effekt in einer Reihe von Fällen das Ausbleiben der nach dem Grimmschen Hydridverschiebungssatz zu erwartenden isomorphen Vertretbarkeit solcher Gruppen bestimmt wird. Für die Richtigkeit dieser Vermutung haben wir bereits damals einige Belege an Verbindungspaaren geeigneter Struktur mittels der Rheinboldtschen Taupunktmethode beibringen können.

Wir zeigten nämlich, daß die beiden offenen Verbindungen Diphenyläther und Diphenylmethan (I, X = O bzw. CH_2 , s. S. 150), in denen der Valenzwinkel an dem zentralen Atom die Gesamtmolekülgestalt maßgeblich bestimmt, lediglich ein Eutektikum ohne jede Anzeichen von Mischkrystallbildung liefern. Sind dagegen die beiden Benzolkerne in *o*-Stellung miteinander verknüpft, so ist in diesen starren Systemen (IV) der Einfluß des Winkels an O bzw. CH_2 weitgehend ausgeschaltet. Tatsächlich fanden wir auch, daß Diphenylenoxyd und Fluoren eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bilden. Damit war die isomorphe Vertretbarkeit von Sauerstoff und Methylengruppe erstmalig an einem Beispiel ohne Mischungslücke nachgewiesen.

¹⁾ A. 528, 223 [1937].

Wir haben inzwischen diese Untersuchungen mit einer verbesserten Versuchstechnik fortgesetzt und, nachdem wir auf präparativem, ring-synthetischem Wege auch Rückschlüsse auf den Bindungswinkel am Schwefelatom in Diphenylsulfid-Derivaten ziehen konnten²⁾, entsprechende schwefelhaltige Verbindungen miteinbezogen. Als Beispiele für offen gebaute Verbindungen wählten wir der geeignet liegenden Schmelzpunkte halber die *p, p'*-Dimethoxy-Derivate des Diphenyläthers, Diphenylmethans und Diphenylsulfids. (III, X = O, CH₂ und S). Von einer weiteren Untersuchung der *p, p'*-Dioxy-Verbindungen haben wir Abstand genommen, weil das Dioxydiphenylsulfid beim Schmelzpunkt zersetzlich ist. Dioxydiphenyläther und Dioxydiphenylmethan (II) geben, wie wir schon feststellten, ein Eutektikum. Bei den Dimethoxy-Verbindungen bildet der Äther sowohl mit der CH₂-Verbindung (Tafel 4, Abbild. 3) als auch mit dem Sulfid (Tafel 6) ein einfaches Eutektikum ohne Anzeichen von Mischkrystallbildung. Dagegen zeigt das Sulfid mit dem Methanderivat (Tafel 5, Abbild. 4) eine beschränkte Mischbarkeit; zwischen etwa 30 und 75% Sulfidgehalt liegt eine Mischungslücke. Dieses Ergebnis stimmt mit den ringsynthetisch erhaltenen Werten für die Bindungswinkel überein, die für S und CH₂ in derartig gebauten Verbindungen sehr ähnlich (um 110°) liegen³⁾. Daß keine lückenlose Mischarbeit vorliegt, hängt vielleicht mit dem größeren Bindungsradius des Schwefelatoms zusammen. Der von uns zu $129 \pm 4^\circ$ gefundene Winkel am Sauerstoff⁴⁾ verleiht den Diphenylätherderivaten eine abweichende Struktur; es leuchtet ein, daß hier die Mischkrystallbildung mit den entsprechenden S- bzw. CH₂-Verbindungen völlig ausbleibt.

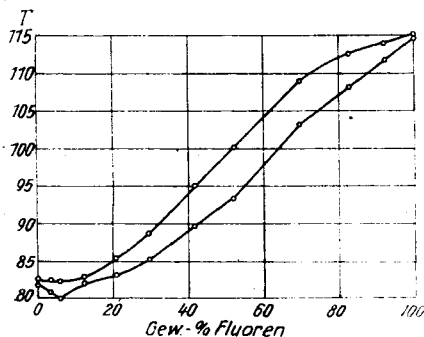


Abbildung 1.
System Fluoren-Diphenylenoxyd.

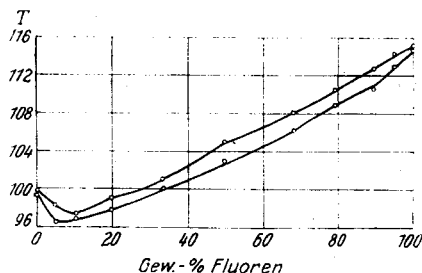


Abbildung 2.
System Fluoren-Diphenylsulfid.

Tafel 1.

Fluoren-Diphenylenoxyd.

Gew.-% Fluoren	0	3.6	6	12.2	21	30	41.5	52	69.8	82.5	92	100
Schmp.	82.8	82.5	82.4	83.5	86	88.7	95	100.2	108.8	112.5	114	115.
Taup.		80.6	79.8	82	83.1	85.2	89.5	93.4	103	108	111.8	

Lückenlose Mischkrystallreihe mit sehr schwachem Minimum bei ~7%.

²⁾ B. 72, 887 [1939].

³⁾ Vergl. vorstehende Mitteilung.

⁴⁾ B. 72, 907 [1939].

Tafel 2.

Fluoren-Diphenylsulfid.

Gew.-% Fluoren	0	5.3	10.4	20	33.5	49.5	68	79	89.5	95	100
Schmp.	99.7	98.1	97.2	99	101	105	108.1	110.5	112.7	114.2	115.1
Taup.		96.4	96.8	97.7	100	102.8	106	108.8	111.6	113	

Lückenlose Mischkristallreihe mit schwachem Minimum bei $\sim 10\%$.

Tafel 3.

Diphenylsulfid-Diphenylenoxyd.

Gew.-% Sulfid ..	0	5.6	10	20	36.6	54	67.5	82	90	95	100
Schmp.	32.8	82.2	81.7	81.2	81.6	83.5	87.5	90.5	94	96.9	99.7
Taup.		81.7	81.5	80.9	80.9	82.5	84.7	87.8	89.0	93.8	

Lückenlose Mischkristallreihe mit schwachem Minimum bei $\sim 25\%$.

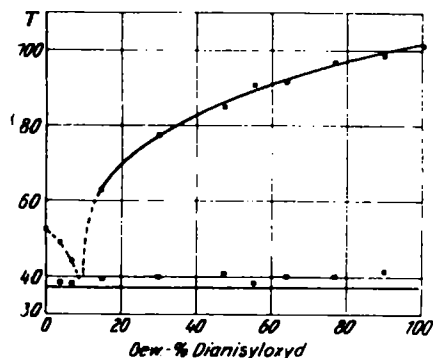


Abbildung 3.

System Dianisylmethan-Dianisylsulfid.

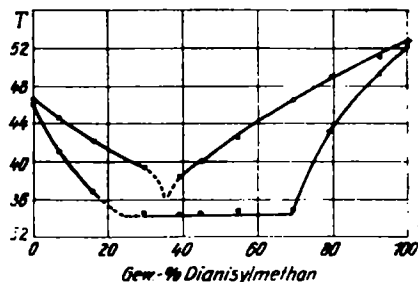


Abbildung 4.

System Dianisylmethan-Dianisylsulfid.

Tafel 4.

Dianisylmethan-Dianisylsulfid.

Gew.-% Oxyd ..	0	4	6.9	15.3	30.2	47.5	55.5	64	77	90	100
Schmp.	32.6	49.1	44.5	63	70.5	85	90.6	91.5	97	98.5	100.7
Taup.		38.5	37.9	39.4	40.1	41	38.3	40	40.4	41.5	

Eutektikum.

Tafel 5.

Dianisylmethan-Dianisylsulfid.

Gew.-% Methan.	0	7.1	16	29.8	38.8	45	54.5	69.5	79.5	92.5	100
Schmp.	46.3	44.7	42.2	39.5	38.5	40	42.5	46.5	49	51.5	52.6
Taup.		41	37	34.5	34.3	34.5	34.8	35	43.2	49.5	

Mischungslücke von 25—70 %.

Tafel 6.

Dianisylsulfid-Dianisylsulfid.

Gew.-% Oxyd ..	0	4	7	14.7	30.7	45	54.5	64.5	78.5	90	100
Schmp.	46.3	45.5	46.1	72	79.5	88	90.5	94.5	97.5	99.5	100.7
Taup.		41.5	41.9	43.5	44.5	46	45	42.5	45.5	48.5	

Eutektikum.

Bei den Verbindungen IV mit O, CH₂ und S als Ringatom ist das Bild völlig anders. Diese drei Substanzen bilden in allen drei möglichen binären Kombinationen: Fluoren-Diphenylenoxyd (Tafel 1, Abbild. 1), Fluoren-Diphenylensulfid (Tafel 2, Abbild. 2) sowie Diphenylenoxyd-Diphenylensulfid (Tafel 3) lückenlose Reihen von Mischkrystallen, und zwar gehören alle drei Systeme dem gleichen Roozeboomschen Typ III mit Minimum an; allerdings ist dieses in allen drei Fällen äußerst schwach ausgeprägt. Es zeigt sich also, daß die drei Atome bzw. Pseudoatome O, CH₂ und S sich isomorph vertreten können, wenn sie, wie hier, zur Annahme eines angenähert gleichen Bindungswinkels „gezwungen“ werden. Natürlich kommt noch hinzu, daß die Verbindungen IV gleicherweise eine starre und damit eindeutige Struktur besitzen, im Gegensatz zu den offenen Verbindungen vom Typ des Diphenylmethans, bei denen die freie Drehbarkeit der Benzolkerne lediglich durch deren Abstoßungskräfte aufeinander eingeschränkt wird und immerhin eine ziemliche Vielgestaltigkeit zuläßt. Bekanntlich bringen manche Autoren⁵⁾ diese Vielgestaltigkeit mit der beispielsweise beim Benzophenon auftretenden Polymorphie in Verbindung.

Das System Diphenylenoxyd-Diphenylensulfid wurde bereits von Cullinane und Plummer⁶⁾ gelegentlich von Untersuchungen über Isomorphiebeziehungen innerhalb der Atome der 6. Gruppe des periodischen Systems mit dem gleichen Ergebnis untersucht. Das Ausbleiben der isomorphen Vertretbarkeit von O und S bei offenen Verbindungen führen diese Autoren ebenfalls auf die Verschiedenheit der Bindungswinkel am Sauerstoff- und Schwefelatom zurück. Die gleiche Ansicht drückten wir¹⁾ bereits ein Jahr vor diesen Autoren für die Verhältnisse an Sauerstoff und Methylengruppe aus und haben damit u. W. erstmalig auf Beziehungen zwischen Valenzwinkel und isomorpher Vertretbarkeit aufmerksam gemacht.

Gelegentlich der Wiederholung der Untersuchung des Systems Fluoren-Diphenylenoxyd fiel uns auf, daß wir jetzt ein wenn auch schwaches, so doch deutliches Minimum bei etwa 6 % Fluorengehalt fanden, während wir früher eine mit zunehmendem Fluorengehalt von 0 % an unmittelbar ansteigende Schmelzpunktskurve festgestellt hatten. Dieser Befund ist nicht auf Beobachtungsfehler zurückzuführen, denn auch die früher angewandte Bestimmungsmethode im Schmelzpunktapparat gestattete immerhin ein zuverlässiges Erkennen des Endpunktes beim Schmelzvorgang; zudem hatten wir gerade in der fraglichen Gegend zwischen 0 und 10 % Fluorengehalt eine große Anzahl von Mischungen untersucht. Nun hatten wir bei der neuen Bestimmung ein Diphenylenoxydpräparat verwandt, das aus gereinigtem *o*-Diphenol durch Destillation mit Chlorzink im eigenen Laboratorium hergestellt und sorgfältig gereinigt worden war. Es zeigte den Schmp. 82,8°, der bei weiterem Umkrystallisieren konstant blieb. Bei der älteren Bestimmung hatten wir ein „Diphenylenoxyd reinst“ des Handels verwandt, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 84,5° schmolz. Die Tatsache der lückenlosen Mischkrystallbildung von Fluoren und Diphenylenoxyd einerseits und deren gemeinsames Vorkommen in der gleichen Teerfraktion andererseits legte den Verdacht nahe, daß dem deutlich höher, aber unschärfer schmelzenden, käuflich erworbenen Diphenylenoxydpräparat Fluoren beigemischt war. Aus dem Schmp. dieses Präparates und dem neuen, mit reinem Diphenylenoxyd erhaltenen Diagramm läßt sich der für ein Präparat „reinst“ immerhin erstaunlich hohe Beimengungsgrad von nahezu 20 % abschätzen! Daß es sich tatsächlich um einen so hohen Grad von Verunreinigung, und zwar durch Fluoren, handelt, geht daraus hervor, daß das höher

⁵⁾ Vergl. z. B. Schaum, A. 542, 77 [1939].

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1938, 63.

schmelzende Präparat beim Erwärmen mit Schwefelsäure die Farbreaktion ungefähr gleicher, eher noch stärkerer Intensität wie eine Mischung aus reinem Diphenylenoxyd mit 15 % Fluoren liefert, während das reine Oxyd unter gleichen Bedingungen farblos bleibt. Außerdem zeigt das hochschmelzende Produkt im Gegensatz zu dem selbsthergestellten Präparat unter der Analysenquarzlampe deutlich die für Fluoren charakteristische Fluoreszenz. Der eindeutige Fluorennachweis auf präparativem Wege ist noch zu erbringen; eine quantitative Bestimmung an Hand der erwähnten oder anderer Farbreaktionen auf colorimetrischer Basis wäre sicher leicht möglich. Infolge der besonderen Mischkristallverhältnisse ist den Herstellerfirmen vielleicht kein Vorwurf für die Lieferung derartiger Präparate zu machen; nachdem aber für Diphenylenoxyd Schmelzpunktangaben bis zu 87° existieren, möchten wir doch darauf hinweisen, daß die höchst schmelzenden Präparate die unreinsten sein werden, und daß ein mit Sicherheit fluorenfrees Diphenylenoxyd zweckmäßig über gereinigtes *o*-Diphenol gewonnen wird.

Um zu prüfen, wie weit in der 9-Stellung des Fluorens befindliche Substituenten zu isomorpher Vertretbarkeit befähigt sind, haben wir das System 9,9'-Dimethylfluoren und 9,9'-Dichlorfluoren (Tafel 10) untersucht. Die Mischung liefert ein Eutektikum: Lediglich auf der Seite des Dimethylfluorens (zwischen 0 und 28 % Gehalt an Dichlorid) zeigt sich eine beschränkte Mischbarkeit. Ob auf der anderen Seite des Systems bei Mischungen mit mehr als 90 % Dichloridgehalt auch noch eine Mischbarkeit existiert, können wir nicht mit Sicherheit ausschließen. Bei Derivaten der Benzoesäure gilt nach Lettré, zum Teil auch nach früheren Arbeiten anderer Autoren, die Regel, daß Chlor und Methyl sich allgemein isomorph vertreten können.

Weiterhin untersuchten wir die drei möglichen binären Mischungen der drei früher von uns dargestellten⁷⁾ cyclischen Decamethylenäther der Formel V, wobei als X Sauerstoff, Schwefel und CH_2 einzusetzen ist. In diesen ungespannten großen Ringsystemen ist zu erwarten, daß der Bindungswinkel anders als bei IV die Molekülgestalt wiederum ungehemmt bestimmt. Tatsächlich liegt auch bei keinem der drei Paare eine lückenlose Mischkristallreihe vor, wie es bei den Systemen vom Fluorentyp der Fall ist. Immerhin macht sich gegenüber den Verhältnissen bei den offenen Dimethoxyverbindungen (III) die Vergrößerung des Moleküls durch das Bauelement der Decamethylenbrücke in einer engeren Verwandtschaft bemerkbar: alle drei Kombinationen weisen eine beschränkte Mischkristallbildung auf. Sie ist vielleicht teilweise durch die Verstärkung der Gitteraffinität durch die Decamethylenkette bedingt. Bemerkenswerterweise zeigt sich auch hier, daß bei dem System *p,p'*-Dioxydiphenylmethan- bzw. Dioxy-diphenylsulfid-decamethylenäther (Tafel 8, Abbild. 6), also bei $\text{X} = \text{CH}_2$ und S, die Mischungslücke am kleinsten ist (zwischen 25 und 50 % Gehalt an der CH_2 -Verbindung).

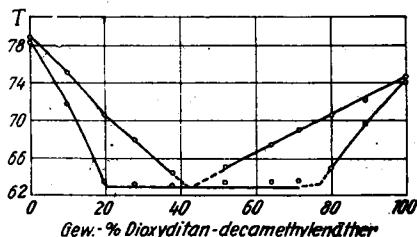


Abbildung 5. System Dioxyditan- bzw. Dioxydiphenyloxyd-decamethylenäther

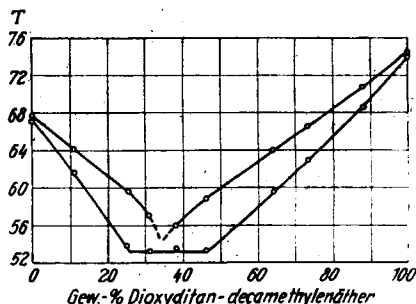


Abbildung 6. System Dioxyditan- bzw. Dioxydiphenylsulfid-decamethylenäther.

⁷⁾ A. 528, 211, 223 [1937]; B. 72, 887 [1939]

Tafel 7.

Dioxyditan- bzw. Dioxydiphenyloxyd-decamethylenäther*).

Gew.-% Ditan ..	0	10.2	19.7	27.6	37.4	52	54	71.3	80	89.2	100
Schmp.	78.8	75.1	70.5	68	64.3	65	67.5	69	70.6	72.1	74.4
Taup.		72	63.6	63.3	63.2	63.5	63.3	63.5	65	69.6	

Mischungslücke von 20—75 %.

*) Dieses System wurde schon früher (l. c. 1) untersucht, jedoch vermochten wir seinerzeit nicht zu entscheiden, ob ein einfaches Eutektikum oder beschränkte Mischbarkeit vorlag.

Tafel 8.

Dioxyditan- bzw. Dioxydiphenylsulfid-decamethylenäther.

Gew.-% Ditan	0	10.8	25.2	30.8	38	46	64	73	88	100
Schmp.	67.8	64.1	59.5	57.1	56	58.8	64	66.5	70.5	74.3
Taup.		61.7	54	53.3	53.7	53.5	59.6	63	68.5	

Mischungslücke von 25—50 %.

Tafel 9.

Dioxydiphenyloxyd- bzw. -sulfid-decamethylenäther.

Gew.-% Oxyd	0	11.4	24	31.7	48.5	65.3	73.5	87.5	100
Schmp.	67.8	64	59.5	56.3	56.5	67.3	69	74.5	78.3
Taup.		61	56	51	51	51.5	60.3	70.5	

Mischungslücke von 30—65 %.

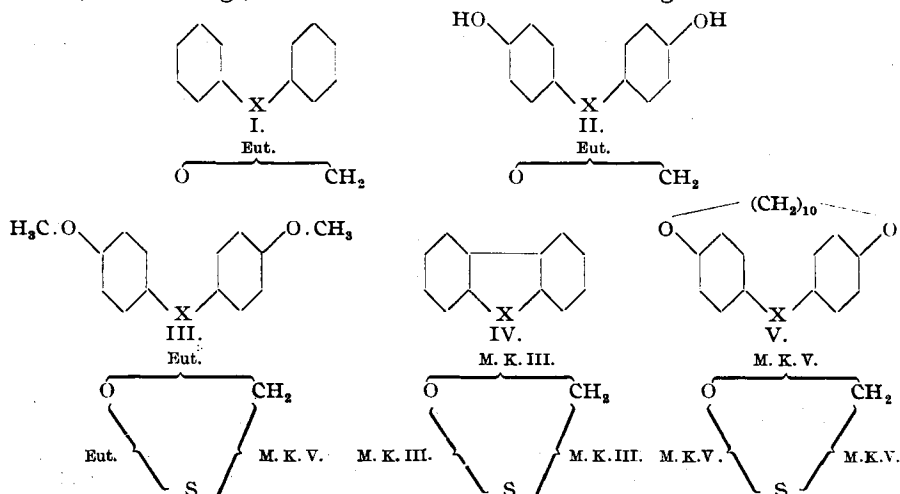
Tafel 10.

9,9'-Dichlorfluoren-9,9'-Dimethylfluoren.

Gew.-% Dichlorid	0	11	25	35	49	59.5	75.5	88.5	100
Schmp.	96.2	93	90	80.5	73.5	75	89	96	102.5
Taup.		86.5	70.5	66.5	67.5	67.5	67.6	68.5	

Mischungslücke von 28 bis angenähert 100 %.

Wir stellen nachfolgend die Ergebnisse nochmals zusammen. Unter den Formeln I—V für die verschiedenen Verbindungstypen befinden sich jeweils die Angaben, welche Art von binärem System die Verbindungen des entsprechenden Typs bei $X = O, CH_2$ oder S bilden. Die Angaben beziehen sich auf die Roozeboomsche Systematik³⁾. M. K. III bedeutet also: lückenlose Mischkristallreihe mit Minimum; M. K. V: Mischkristallbildung mit Lücke; Eut. besagt, daß ein reines Eutektikum vorliegt.



³⁾ Ztschr. physik. Chem. 30, 385 [1899].

Über die isomorphe Vertretbarkeit einer Reihe von Atomen und Pseudoatomen in organischen Verbindungen sind zahlreiche Untersuchungen angestellt worden, von denen wir nur die eingehende Arbeit von Grimm⁹⁾ sowie die neueren Mitteilungen von Lettré¹⁰⁾ nennen. Für eine Reihe von einwertigen Atomen oder Resten konnten diese und andere Autoren zahlreiche Beispiele von isomorpher Vertretbarkeit angeben und Gesetzmäßigkeiten herausarbeiten, die innerhalb bestimmter Stoffklassen weitgehende Gültigkeit haben. Bei zweiwertigen Atomen dagegen sind nach Grimm, der auch eine Übersicht über die ältere Literatur gibt, die Fälle isomorpher Vertretbarkeit ungleich seltener. Er schreibt: „Bei einer Anzahl von Beispielen blieb die Mischkrystallbildung jedoch aus unbekannten Gründen aus“. Wir glauben, in den vorstehenden Ausführungen nachgewiesen zu haben, daß einer dieser Gründe in differierenden Bindungswinkeln zu suchen ist.

Zusammenfassung.

1) Es wird an der Mischkrystallbildung aus dem Schmelzfluß an binären Gemischen geeigneter organischer Verbindungen gezeigt, daß die zweiwertigen Atome bzw. Pseudoatome CH_2 , O und S sich isomorph vertreten können. Möglicherweise liegt in einigen Fällen Isodimorphie vor.

2) Es wird nachgewiesen, daß an einem Ausbleiben dieser isomorphen Vertretbarkeit eine Verschiedenheit der Bindungswinkel maßgeblich beteiligt sein kann.

3) Im Falle der Substitution durch Phenylreste steht das Schwefelatom der CH_2 -Gruppe sterisch näher als das Sauerstoffatom.

4) Die vorliegenden Untersuchungen über Isomorphiebeziehungen stehen in Übereinstimmung mit Valenzwinkelbestimmungen anderer Autoren auf Grund physikalischer Messungen sowie mit eigenen, mittels chemischer Verfahren erhaltenen Ergebnissen.

5) Die einfache Prüfung von Isomorphiebeziehungen kann die meist schwierige Bestimmung von Bindungswinkeln vorteilhaft ergänzen.

Dem Institutsdirektor, Hrn. Prof. Dr. P. A. Thiessen, sind wir für die Förderung der ganzen Arbeits-Serie zu großem Dank verpflichtet. Ebenfalls danken wir der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für apparative Unterstützung.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Substanzen:

Fluoren (reinst, Schering-Kahlbaum), wiederholt aus Eisessig und Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 115.1°.

Diphenylenoxyd: *o*-Diphenol lösten wir in verd. Kalilauge, wuschen etwa vorhandene Neutralteile mit Äther-Benzol heraus, fällten mit Salzsäure und krystallisierten aus Wasser und aus Xylol um. Das so gereinigte *o*-Diphenol vom Schmp. 109.5° erhitzen wir mit 3 Tln. reinen Chlorzinks allmählich auf 250° und destillierten zuletzt langsam unter gewöhnlichem Druck¹¹⁾. Das durch Waschen mit Natronlauge, Vakuumdestillation (Sdp._{12} 142°) und

⁹⁾ Grimm, Günther u. Tittus, Ztschr. physik. Chem. B. 14, 169 [1931].

¹⁰⁾ Lettré, Barnbeck, Lege u. Lehmann, B. 69, 1151 [1936]; 71, 416, 1225 [1938].

¹¹⁾ Kraemer u. Weissgerber, B. 34, 1662 [1901].

3-maliges Umkrystallisieren aus Methanol erhaltene reine Diphenylenoxyd schmolz bei 82.8° und veränderte bei weiterem Umkrystallisieren seinen Schmelzpunkt nicht.

Diphenylensulfid: Die Darstellung nach Tschunkur u. Himmen¹²⁾ aus Diphenyl, Schwefel und Aluminiumchlorid erwies sich als am geeignetsten. Bei der Vakuumdestillation geht unverändert gebliebenes Diphenyl in den Vorlauf. Der Hauptlauf liefert, 4-mal umkrystallisiert, lange nadel-förmige Prismen vom Schmp. 99.7°.

Di-*p*-anisylmethan: Reines 4,4'-Dioxy-diphenylmethan vom Schmp. 160°¹³⁾ wurde in üblicher Weise mit Dimethylsulfat methyliert. Der durch Vakuumdestillation und wiederholtes Umkrystallisieren aus 95-proz. Methanol gereinigte Äther bildet perlmutterglänzende Blätter vom Schmp. 52.6°.

4,4'-Dimethoxy-diphenyläther: Darstellung aus der reinen, nach unserer früher gegebenen Vorschrift¹⁴⁾ gewonnenen Dioxy-Verbindung auf analoge Weise. Aus Alkohol: Tafeln vom Schmp. 101°, Sdp._{0.4} 145—146°.

Di-*p*-anisylsulfid: Darstellung analog aus *p*, *p'*-Dioxy-diphenylsulfid vom Schmp. 150°. Aus Methanol (unter Eiskühlung): Blättchen vom Schmp. 46.3°.

Die Decamethylenäther von Dioxy-diphenylmethan, Dioxydiphenyläther und Dioxydiphenylsulfid waren nach unseren früheren Angaben hergestellt und kamen in analysenreinem Zustand zur Anwendung.

9,9'-Dimethyl-fluoren: Darstellung durch Methylierung von Fluorendinatrium. Zur Gewinnung der Dinatriumverbindung fanden wir die Umsetzung von Fluoren mit Phenylnatrium geeigneter als früher beschriebene Verfahren: Zu einer aus 4.8 g Natriumpulver und 13.8 g Chlorbenzol in 50 ccm Benzol hergestellten und durch mehrfaches Dekantieren mit Benzol diphenylfrei gewaschenen Natriumphenylsuspension fügte man in Stickstoffatmosphäre 10 g Fluoren, worauf beim Umschütteln unter geringer Selbsterwärmung die gelbe Farbe des Fluorennatriums auftrat. Die Umsetzung wurde durch Erwärmen auf 60°, zuletzt kurzes Aufkochen, vervollständigt. Nach Abkühlen fügte man tropfenweise unter Umschütteln 10 g Methyljodid, mit wenig Benzol verdünnt, zu, wobei heftige Reaktion erfolgte. Nach schwachem Erwärmen vertrieb man überschüssiges Jodmethyl im Vak. und wiederholte, um etwa vorhandenes Monomethylfluoren durchzumethylieren, die gleiche Operation nochmals. Nach Zersetzung mit Methanol und Waschen mit Wasser gingen nach üblicher Aufarbeitung bei der Vakuumdestillation nach geringfügigem Vorlauf 9.4 g einer bei 157—159° (17 mm) siedenden Fraktion über, die alsbald erstarrte. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methanol und Alkohol Prismen von konstantem Schmp. 96.2° in ungefährer Übereinstimmung mit den Angaben von Lebeau und Picon¹⁵⁾. Im Gegensatz hierzu stehen Angaben von O. Blum-Bergmann¹⁶⁾, die für die Verbindung mit richtigen analytischen Daten den Schmp. 70° fand. Wir beobachteten auch, daß das nur einmal umkrystallisierte Material trotz schöner

¹²⁾ I.-G. Farbenindustrie, A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 579917, C. 1933 II, 2457.

¹³⁾ A. 528, 211 [1937].

¹⁴⁾ A. 528, 223 [1937].

¹⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 173, 85 [1921].

¹⁶⁾ A. 484, 26 [1930].

Krystallbildung von völlig einheitlichem Aussehen zunächst unscharf von 66—70° schmolz; es sei dahingestellt, ob es sich um eine geringfügige Beimengung von Methylfluoren oder um eine labile Modifikation handelt.

4.881 mg Subst.: 16.585 mg CO₂, 3.11 mg H₂O.

C₁₆H₁₄ (194.1). Ber. C 92.73, H 7.27. Gef. C 92.67, H 7.13.

9.9'-Dichlor-fluoren: Die Darstellung aus Fluorenon und PCl₅¹⁷⁾ verläuft sehr glatt. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Petroläther: Spieß vom Schmp. 102.5°.

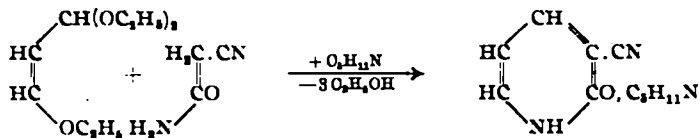
Die Tau- und Schmelzpunkte bestimmte man an vorher geschmolzenen, gut geschüttelten und nach Erstarren nochmals fein verriebenen Mischungen zwischen Objektträger und Deckglas unter dem Polarisationsmikroskop mit Projektion auf Mattscheibe und Mikroskop-Heiztisch nach Weygand. Die Temperatureichung geschah jeweils an den reinen Komponenten im normalen Schmelzpunktsapparat. Die gleiche Apparatur haben Thiessen und Stüber¹⁸⁾ bei der heiklen Ermittlung von Umwandlungspunkten an Paraffinderivaten mit Erfolg benutzt.

27. Alfred Dornow: Über eine direkte Synthese von 3-Cyan-pyridon-(2) und seinem 6-Methyl-Derivat.

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

(Eingegangen am 24. Januar 1940.)

Im Verlauf von weiteren Untersuchungen über die Kondensationsfähigkeit¹⁾ des β-Äthoxy-acrolein-diäthylacetals, C₂H₅O.CH:CH.CH(OC₂H₅)₂, das als ein funktionelles Derivat des in der Oxyaldehyd-Form reagierenden Malondialdehyds aufzufassen ist, wurde sein Verhalten gegen Cyanacetamid untersucht. Auch hierbei tritt Kondensation unter Ringbildung²⁾ ein, und zwar entsteht in Gegenwart von Piperidin nach dem Schema:



ein ziemlich beständiges Anlagerungsprodukt von Piperidin an 3-Cyan-pyridon-(2), das aber durch Erhitzen mit Alkalilauge in die piperidinfreie Verbindung übergeführt werden kann. Aus dem in dieser Weise leicht zugänglichen 3-Cyan-pyridon-(2) kann die bereits auf anderem Wege³⁾ gewonnene

¹⁷⁾ Schmidt u. Wagner, B. **48**, 1798 [1910]; Schlenk u. Bergmann, A. **468**, 199 [1928]. ¹⁸⁾ B. **71**, 2103 [1938].

¹⁾ P. Baumgarten u. A. Dornow, B. **72**, 563 [1939].

²⁾ Vergl. hierzu die Kondensation von Diketonen mit Cyanacetamid, Bardhan, Journ. chem. Soc. London **1929**, 2223—2232.

³⁾ Weidel u. Strache, Monatsh. Chem. **7**, 295 [1886]; Philipps, A. **288**, 257 [1895]; Weidel u. Georgievics, Monatsh. Chem. **9**, 144—145 [1888].