JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

291. Band.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Genf.

Ueber Dibiphenylenäthen und Dibiphenyläthan;
von C. Graebe und H. Stindt.

I. Dibiphenylenäthen.

Anschliessend an die vorläufige Mittheilung des Einen von uns haben wir weitere Versuche über den rothen Kohlenwasserstoff,

ausgeführt, welche in erster Linie die Darstellung betreffen. Dieselbe beruht darauf, dass dem Fluoren die Methylenwasserstoffe entzogen werden. De la Harpe und van Dorp hatten dies durch Ueberleiten von Fluoren über zum schwachen Glühen erhitztes Bleioxyd bewirkt, Graebe und von Mantz hatten gefunden, dass es auch durch Brom, Chlor und Schwefel bei 250—300° erfolgt. Der Eine von uns hatte dann schon angegeben, dass die Darstellung am Einfachsten durch Erhitzen eines Gemenges von Fluoren und Bleioxyd auf 300—360° auszuführen ist. Wir haben dies Verfahren weiter ausgearbeitet und sind so zu einer ganz befriedigenden Gewinnungsweise gelangt. Hierbei wurde gefunden, dass die Bildung des rothen Kohlenwasserstoffs in zwei Phasen verläuft, indem zuerst Dibiphenylenäthan entsteht, welches dann weiter oxydirt wird:

Es lässt sich dies recht gut beim Erhitzen im Reagensrohr beobachten. Da nun die erste Reaction unterhalb des Siedepunkts des Fluorens eintritt, so kann man die ganze Darstellung sehr gut in einem offenen Gefässe durchführen. Zuletzt steigert man dann die Temperatur bis 360°. Am geeignetsten ist ein Metalltiegel, der gut in ein Oelbad einpasst, aber so dass ein Stück aus dem Bade herausragt. Das Thermometer befindet sich in Oel. 25 g Fluoren und 100 g Bleioxyd werden gemengt und dann rasch auf 250° erhitzt. Jetzt lässt man die Temperatur langsam bis auf 310° steigern, so dass diese nach einer Stunde erreicht wird. Man erhält das Oel dann während 1—1½ Stunde auf 310°, indem man die Schmelze von Zeit zu Zeit umrührt. Den Tiegel kann man zweckmässig mit einem durchlöcherten Uhrglas bedecken. Dann lässt man die Temperatur wieder steigen und erhält sie noch eine halbe Stunde auf 350 bis 360°. Nach dem Abkühlen auf etwa 150° taucht man den Tiegel in kaltes Wasser, wodurch ein leichtes Ablösen der erstarrten Schmelze bewirkt wird. Dieselbe bildet eine grünlich schillernde, schwarze Masse. Verflüchtigung von Fluoren darf bei richtig geleiteter Operation kaum eintreten. Das Gewicht der Schmelze betrug 121 g. Man zieht dieselbe mit Schwefelkohlenstoff aus, indem der organische Antheil sehr leicht löslich ist und destillirt den Schwefelkohlenstoff ab. Man löst dann heiss in möglichst wenig Benzol, filtrirt wenn nöthig nochmals und setzt dann 15 g in der eben genügenden Menge Benzol gelöste Pikrinsäure hinzu. Man kann auch die Schmelze sofort mit siedendem Benzol ausziehen und die Benzollösung vor dem Pikrinsäurezusatz concentriren. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat des rothen Kohlenwasserstoffs aus, welches man mit wenig kaltem Benzol auswäscht. Das Pikrat durch

Ammoniak zerlegt liefert sofort den rothen Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 184—185°. Die Ausbeute betrug bis 15 g. Um ihn ganz rein zu erhalten, kann man ihn aus Eisessig unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisiren; es erfordert dies nur grosse Flüssigkeitsmengen. Ebenso gut kann man die Pikrinsäureverbindung vor dem Zerlegen aus Benzol umkrystallisiren und dann den in Freiheit gesetzten Kohlenwasserstoff aus einem Gemenge von Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform und Alkohol krystallisiren. Man erhält das Dibiphenylenäthen in prachtvoll rothen Säulen oder Nadeln, welche grosse Aehnlichkeit mit dicken und daher dunkelgefärbten Alizarinkrystallen haben. Der Schmelzpunkt des ganz reinen Kohlenwasserstoffs wurde in Uebereinstimmung mit Graebe und v. Mantz bei 188° (corr.) gefunden.

Beim *Schmelzen des Dibiphenylenäthens mit Kalihydrat* wird o-Biphenylcarbonsäure erhalten; es erfolgt also gleichzeitig Spaltung und Oxydation. 2 g des rothen Kohlenwasserstoffs wurden in 5 g Aetzkali, welche bis auf 180° erhitzt waren, eingetragen, dann wurde unter gutem Umrühren die Temperatur bis auf 240° gesteigert. Die dunkel gefärbte Schmelze wurde in Wasser gelöst, durch Salzsäure zum grössten Theil neutralisirt und darauf das Filtrat angesäuert. Die ausgeschiedene gelbbraun gefärbte Säure wurde nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol rein weiss und vom Schmelzp. 110° erhalten. In Schwefelsäure löst sie sich mit rother Farbe und aus dieser einige Zeit auf 100° erwärmten Lösung scheidet Wasser Fluorenon aus. Die in der Schmelze enthaltene Säure ist daher zweifellos o-Biphenylcarbonsäure.

Die *Einwirkung von Salpetersäure* wurde untersucht, um Nitroderivate darzustellen, welche dann als Ausgangsproduct zu einer Reihe von Substitutionsproducten des rothen Kohlenwasserstoffs dienen sollten. Es zeigte sich aber, dass ein Additionsproduct entsteht. In der Kälte wirkt concentrirte Salpetersäure nicht ein, beim Erwärmen bildet sich ein hellgelber Körper. Man erhält ihn am besten durch kurzes Kochen

4 Graebe und Stindt, Dibiphenylenäthen und -äthan.

($\frac{1}{4}$ Stunde) des Dibiphenylenäthens mit Eisessig und etwas über zwei Moleküle concentrirter Salpetersäure. Beim Erkalten scheiden sich lange gelbe Nadeln aus. Dieselben sind leicht zersetzbar und lassen sich daher nur schwierig umkrystallisiren. Am besten krystallisirt man sie aus Toluol und wäscht mit Aether aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 184° bis 185° ; beim Schmelzen tritt Zersetzung und Rothfärbung ein. Kocht man diese Verbindung mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge, so wird der rothe Kohlenwasserstoff regenerirt, der vollkommen stickstofffrei und vom Schmelzpt. 188° erhalten wurde. Auch die Analysen stimmen mit der Bildung eines Additionsproducts überein:

	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}(\text{NO}_2) - \text{C}(\text{NO}_2) \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$		
	Berechnet	Gefunden	
C	74,29	74,65	74,00
H	3,81	4,00	3,92
N	6,67	6,23	—

Bromid des Dibiphenylenäthens.

In der vorstehenden Abhandlung ist die Bildung dieses Additionsproducts, sowie seine Rückverwandlung in den rothen Kohlenwasserstoff durch Natrium und seine Umwandlung in das farblose Dibiphenylenäthan beim Erhitzen mit alkoholischem Kalihydrat angegeben. Es hat sich nun gezeigt, dass wenn man das *alkoholische Kali* genügend lange einwirken lässt, auch schon beim Kochen Reaction nachweisbar ist. Etwa nach sechs Stunden konnte an der Rothfärbung Beginn einer Umwandlung beobachtet werden. Es wurde dann das Erhitzen noch während vier bis sechs Stunden fortgesetzt und es zeigte sich, dass unter diesen Bedingungen nicht der weisse Kohlenwasserstoff sondern das rothe Dibiphenylenäthen gebildet wird. Es ist dies ein neuer Beweis, dass dieser Kohlenwasserstoff wirklich roth gefärbt ist.

Beim *Erhitzen* des Bromids tritt Zersetzung unter Rothfärbung ein. Es lag die Idee nahe, dass unter Abspalten des

Broms entweder reines Dibiphenylenäthan regenerirt werde oder dass ein Bromsubstitutionsproduct sich bilde. Der erhaltene Körper liess sich aber nicht krystallisiren; er wurde aus Toluol, in dem er leicht löslich ist, durch Fällen mit Alkohol als dunkel-rother Körper erhalten, der über 350° schmilzt. Die Analyse ergab 81,56 und 81,96 C; 4,15 und 3,99 H; 12,94 und 13,69 Br. Einem Bromdibiphenylenäthen $C_{26}H_{15}Br$ würden 19,6 pC. Brom entsprechen. Es hat sich demnach ein Gemenge oder ein hochmolekularer Körper gebildet.

Beim *Kochen mit Wasser* wird das Bromid nicht verändert, auch nicht beim Kochen mit verdünnter Natronlauge oder einer Natriumcarbonatlösung. Erwärmt man aber das Bromid mit Wasser auf 150° , so tritt Zersetzung ein, das Aussehen der Substanz hat sich geändert und in der Lösung ist Bromwasserstoff, aber kein freies Brom oder unterbromige Säure vorhanden. Es wurde während acht Stunden erhitzt. Das in Wasser unlösliche Product wurde mit etwas Aether behandelt, welcher eine geringe Menge einer roth gefärbten Substanz aufnahm. Der Rückstand wurde aus Tetrachlorkohlensstoff umkrystallisirt und vollkommen farblose Krystalle erhalten, welche bromfrei sind, bei 258° schmelzen, aber schon vorher sich etwas zu färben beginnen. Die Analysen zeigen, dass sich an Stelle eines Glycols der Aether

Dibiphenylenäthenoxyd, gebildet hat.

	Berechnet	Gefunden	
C	90,69	90,34	90,81
H	4,65	4,68	4,67

Das Acetat des *Dibiphenylenäthanglycols* (Dibiphenylen-äthandiol)

wurde durch Erhitzen des in Benzol gelösten Dibromids mit der berechneten Menge Silberacetat am Rückflusskühler erhalten.

Es wurde so lange erhitzt, bis in dem ungelösten Silbersalz kein essigsäures Silber mehr vorhanden war. Beim Erkalten der Benzollösung schieden sich gelblich gefärbte Krystalle aus, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig farblos und bromfrei waren. Dieselben schmelzen bei 230° unter Rothfärbung und Zersetzung. Sie sind in Benzol, Alkohol und Eisessig gut löslich. Die Ausbeute war keine gute.

0,1442 g gaben 0,4246 CO_2 und 0,0624 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	80,72	80,30
H	4,93	4,79

Dieser Ester wurde beim Kochen mit Aetzbarylösung nicht verändert. In zugeschmolzener Röhre mit Barylösung auf ungefähr 140° erhitzt, trat Verseifung ein. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden farblose Nadeln erhalten, welche bei 237° schmelzen, der Analyse nach aber aus dem entsprechenden Glycol bestanden, dem noch etwas Acetat beigemischt war.

Dibiphenylenäthan,

De la Harpe und van Dorp hatten diesen vollkommen farblosen Kohlenwasserstoff bei der Reduction des rothen Kohlenwasserstoffs mit Natriumamalgam entdeckt. Graebe und von Mantz hatten ihn aus dem Dibromid und alkoholischem Kalihydrat, sowie beim Erhitzen von zwei Molekülen Fluoren mit einem Atom Schwefel erhalten. Wir hatten beobachtet, dass er das erste Einwirkungsproduct von Bleioxyd auf Fluoren ist. Hierauf beruht nun eine bequeme Darstellungsweise desselben. 10 g Fluoren und 20 g Bleioxyd werden in einem Metalltiegel unter Umrühren langsam von $250-280^{\circ}$ erhitzt und die Temperatur (im Oelbade gemessen) während zwei Stunden auf dieser Höhe erhalten. Die Schmelze darf nicht dunkel gefärbt sein. Dieselbe wird siedend mit Benzol ausgezogen. Man

concentrirt die filtrirte Lösung und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch mehrmaliges Krystallisiren aus Benzol unter Zusatz von Thierkohle. Schön krystallisirt erhält man es auch aus Eisessig. Es wurden 5 g vollkommen reines Dibiphenylenäthan erhalten. Die Mutterlaugen enthalten noch unverändertes Fluoren, welches bei weiteren Darstellungen benutzt werden kann.

0,1036 g gaben 0,3578 CO₂ und 0,0506 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	94,54	94,21
H	5,45	5,59

Das Dibiphenylenäthan schmilzt bei 246° (corr.), ist in Alkohol und Aether sehr schwer löslich; Benzol und Eisessig lösen es wenig in der Kälte, reichlicher beim Erwärmen. Es liefert mit Pikrinsäure kein Pikrat. Erhitzt man das Dibiphenylenäthan mit zwei Theilen Bleioxyd auf 320—360°, so wird es, wie schon aus dem oben Angeführten hervorgeht, in den rothen Kohlenwasserstoff verwandelt. Zur Controle haben wir das so erhaltene Dibiphenylenäthan mittelst des Pikrats gereinigt und die rothen bei 188° schmelzenden Nadeln analysirt.

0,1421 g gaben 0,4939 CO₂ und 0,0621 H₂O.

	Berechnet für C ₂₆ H ₁₆	Gefunden
C	95,12	94,80
H	4,88	4,93

Als Dibiphenylenäthan mit der zur Bildung des rothen Kohlenwasserstoffs berechneten Menge Natriumbichromat in Eisessiglösung erhitzt wurde, entstand kein rother Kohlenwasserstoff, sondern neben unveränderter Substanz konnte nur Fluorenon isolirt werden.

Das Dibiphenylenäthan wurde noch durch Condensation von Fluoren und Fluorenon erhalten. Wir hatten diese beiden Körper mit geschmolzenem essigsaurem Natron während einer Stunde in einem Rundkolben anfangs auf 310° und dann auf 340—350° erhitzt. Zur Entfernung des Natriumacetats wurde

die Schmelze mit Wasser ausgezogen und der Rückstand aus Toluol krystallisirt; es wurde reines Dibiphenylenäthan an Stelle des rothen Kohlenwasserstoffs, dessen Bildung wir erwartet hatten, erhalten. Vermuthlich wird hierbei gleichzeitig ein Theil des Fluorenon's reducirt.

Ueber o-Aminobenzophenon;
von C. Graebe und F. Ullmann¹⁾.

Die Hofmann'sche Methode, Amide in Amine zu verwandeln, hat in der letzten Zeit erfolgreiche Anwendung gefunden, um früher schwer zugängliche Aminoderivate darzustellen. Sie schien uns daher auch geeignet, um auf leichtere Weise wie bisher das o-Aminobenzophenon zu erhalten. Von der o-Benzoylbenzoë Säure ausgehend haben wir zuerst das Amid dargestellt und dieses dann in o-Aminobenzophenon verwandelt. Man erhält aus 50 g Phtalsäureanhydrid 60—65 g o-Benzoylbenzoë Säure, aus letzterer über 90 pC. Amid. Dieses liefert zwar direct nur 40 pC. Aminobenzophenon vom angewandten Amid, aber man gewinnt reichlich 40 pC. Amid und o-Benzoylbenzoë Säure zurück. Von 50 g Phtalsäureanhydrid ausgehend würde man demnach etwa 24 g Aminobenzophenon und 24 g Amid und o-Benzoylbenzoë Säure zurückerhalten, also 24 g des Amins aus 25—30 g verbrauchter Phtalsäure. Die wesentlichste Bedingung, um gute Resultate zu erhalten, ist die Anwendung des Amids in krystallinischer und fein vertheilter Form und ohne es zu trocknen, damit es sich in dem alkalischen Hypobromit löst. Es ist dies die Hauptschwierigkeit bei den sämtlichen Operationen.

¹⁾ Eine kurze vorläufige Notiz befindet sich Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3483.