

# Über Tetrahydrobiphenylenoxyd

von

stud. phil. **Otto Hönigschmid.**

Aus dem Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1901.)

Das Biphenylenoxyd hat sich, wie Hoffmeister<sup>1</sup> gezeigt hat, als eine äußerst beständige Verbindung erwiesen. Phosphorpentachlorid wirkt auf dasselbe erst bei 220° C. und dann chlorierend ein. Jodwasserstoff bleibt selbst bei zehnstündigem Erhitzen bis auf 250° ohne alle Einwirkung. Auch durch Destillation über Zinkstaub wird es nicht verändert und ebenso wenig, wie ich im Laufe meiner Untersuchungen gefunden habe, durch die Kalischmelze. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt unternahm ich es, Hydroproducte des Biphenylenoxydes darzustellen und deren Verhalten gegen verschiedene Agentien zu untersuchen, in der Erwartung, dass, wenn die Hydrierung so verlaufen sollte, dass einer oder beide Benzolkkerne zu einer hydroaromatischen Seitenkette des Furanringes reducirt würden, die Aufspaltung des Furanringes eher möglich sein werde, da ja bekanntlich die substituierten Furan- und Hydrofurankörper einer Ringsprengung keinen besonderen Widerstand entgegensetzen. Es sei da nur auf die diesbezüglichen Arbeiten von Marckwald,<sup>2</sup> Kehler und Igler,<sup>3</sup> Harries<sup>4</sup> und anderen hingewiesen.

---

<sup>1</sup> Ann. 159, 212.

<sup>2</sup> Ber., 20, 2811; 21, 1398.

<sup>3</sup> Ber., 32, 1176.

<sup>4</sup> Ber., 31, 37.

Da in dem soeben ausgegebenen Hefte<sup>1</sup> der Berliner Berichte eine Arbeit<sup>2</sup> von G. Krämer und R. Weissgerber »Über Biphenylenoxyd aus Steinkohlentheer und das daraus erhältliche Biphenol« angekündigt wird, so sehe ich mich veranlasst, meine im folgenden näher beschriebenen Untersuchungen, obwohl sie noch nicht ganz zum Abschlusse gelangt sind, jetzt schon zu publicieren.

Ich habe größere Mengen Diphenylenoxyd nach der Vorschrift von Galewsky<sup>3</sup> durch Destillation von Phenol mit Bleioxyd dargestellt. Die Destillation wurde in mit Bildhauerthon beschlagenen Retorten vorgenommen, welche sich bei dieser Gelegenheit sehr bewährten;<sup>4</sup> sie vertragen selbst die höchsten, mit dreifachem Bunsenbrenner erreichbaren Temperaturen, ohne zu springen und gestatten die Beobachtung der Reaction, was wegen des unvermeidlichen Schäumens in diesem Falle sehr wichtig ist. Vom Rohdestillate wurde der bis circa 200° siedende Antheil, der zum größten Theile aus Phenol bestand, dem nur geringe Mengen von Diphenylenoxyd beigemischt waren, abdestilliert. Von 200° steigt die Temperatur rasch auf 280° und es destilliert fast reines Biphenylenoxyd bis gegen 300° C. Von da an bis zur Thermometergrenze geht beinahe nichts über, dann ein dickflüssiges Öl, welches nicht zum Festwerden zu bringen war. Aus diesem Öl ließ sich durch Extraction mit Alkohol ein Körper in geringer Menge isolieren, der

<sup>1</sup> Ber., 34, Heft 7, S. I.

<sup>2</sup> In der oben erwähnten Arbeit von Krämer und Weissgerber, welche während der Correctur dieser Abhandlung erschienen ist (Bd. 34, 1662), zeigen die genannten Autoren, dass Biphenylenoxyd in der Kalischmelze bei 280–300° *o-o*-Biphenol liefert. Es heißt bezüglich dieser Reaction: »Anfangs begegnete diese Aufgabe den größten Schwierigkeiten«. Da ich den eingangs erwähnten Versuch der Einwirkung von schmelzendem Ätzkali auf Biphenylenoxyd nur einmal mit 5 g Substanz ausgeführt habe, ist es wohl zu entschuldigen, dass ich die Bildung von Biphenol nicht zu constatiren imstande war.

<sup>3</sup> Ann., 264, 189.

<sup>4</sup> Zu diesem Zwecke werden die Retorten in mit Wasser aufgeschlemmtem Bildhauerthon etwa bis zur Hälfte des Retortenbauches eingetaucht und dann so viel als möglich von dem anhaftenden Schlamm befreit, so dass sie nach dem Trocknen mit einer dünnen, gleichmäßigen Thonschichte bedeckt erscheinen, welche die directe Berührung des Glases mit der Flamme verhindert und doch wieder nicht viel Wärme absorbiert.

nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen weißen Nadeln erhalten wurde und den Schmelzpunkt von  $174^{\circ}$  C. zeigte, außerdem ein zweiter, der bei  $270^{\circ}$  schmilzt, vorläufig aber noch nicht untersucht wurde.

Der bei  $174^{\circ}$  schmelzende Körper wurde zuerst von Behr und van Dorp<sup>1</sup> und gleichzeitig von Graebe<sup>2</sup> bei der Darstellung von Biphenylenoxyd aus Phenol und Bleioxyd beobachtet. Die beiden erstgenannten Forscher analysierten den Körper und gelangten zur Formel  $C_{18}H_{10}O_2$  für denselben; sie stellten daraus auch ein bei  $212^{\circ}$  schmelzendes Dibromproduct dar. Die Übereinstimmung des Schmelzpunktes sowie der übrigen Eigenschaften des fraglichen Körpers und seines Bromproductes mit denen des Xanthons, respective des später von Perkin<sup>3</sup> dargestellten Dibromxanthons, veranlassten vermuthlich Richter,<sup>4</sup> denselben als Xanthon anzusprechen, mit welchem er auch zweifellos identisch ist.

Die bei der fractionierten Destillation des Rohdestillates unter  $200^{\circ}$  C. siedenden Antheile wurden von neuem mit Bleioxyd destilliert und so, obwohl die Ausbeute, welche Galewsky zu 15% vom angewendeten Phenol angibt, zwar erreicht, aber nicht überschritten wurde, doch aus 1 kg Phenol thatsächlich circa 250 g Biphenylenoxyd gewonnen. Dieses wurde aus Alkohol umkrystallisiert und sofort rein vom Schmelzpunkte  $81^{\circ}$  C. erhalten. Der Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung wurde in Übereinstimmung mit Goldschmiedt und Schmidt<sup>5</sup> zu  $94^{\circ}$  C. gefunden.

### Reduction des Biphenylenoxydes.

20 g der Substanz wurden in circa 120 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst. In die siedende Lösung wurden 60 g in Stücke geschnittenes Natrium ziemlich rasch eingetragen. Sobald die Reaction träge zu werden begann oder die Natriumstücke sich mit einer Kruste von Äthylat bedeckten, wurde siedender

<sup>1</sup> Ber., 7., 398.

<sup>2</sup> Ann., 174, 190.

<sup>3</sup> Soc., 43, 193.

<sup>4</sup> J. pr., 28, 274.

<sup>5</sup> Monatshefte für Chemie, 2, 14.

absoluter Alkohol zugesetzt. Nachdem die Operation rasch zu Ende geführt worden war, wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und über Nacht stehen gelassen. Es setzte sich ein schweres, farbloses Öl ab, von welchem jetzt decantiert werden konnte. Das Öl wurde in Äther aufgenommen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers destilliert. Es gieng constant bei 268 bis 269° C. über; in der Retorte blieb ein minimaler Rückstand. Die Analyse dieses Öles, welches selbst bei  $-16^{\circ}$  C. nicht erstarrte, ergab folgende Zahlen, aus welchen sich die Procentzahlen berechnen, die der Formel eines Tetrahydrobiphenylenoxydes entsprechen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

- I. 0·1654 g Substanz lieferten 0·1051 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0·5055 g  $\text{CO}_2$ .  
 II. 0·2282 g Substanz lieferten 0·1436 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0·6973 g  $\text{CO}_2$ .  
 III. 0·1663 g Substanz lieferten 0·1058 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0·5079 g  $\text{CO}_2$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$
	I	II	III	
C .....	83·35	83·33	83·30	83·74
H .....	7·06	6·99	7·06	6·97

Verwendet man zur Reduction geringere Mengen Natrium, etwa auf 20 g Oxyd nur 30 g des Metalles, so erhält man ein Öl, das nicht ganz constant siedet. Es steigt vielmehr der Siedepunkt allmählich von 269 bis 277°. In einer Kältemischung erstarrt dieses Product zu einem dicken Krystallbrei, von welchem ein Öl abgesaugt werden kann, das nach nochmaligem Ausfrieren und Absaugen nicht mehr erstarrt, sondern nur eine minimale Trübung zeigt, bei der Siedetemperatur des Tetrahydrobiphenylenoxydes übergeht und im wesentlichen auch als solches anzusehen ist. Die am Filter zurückbleibenden Krystalle schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem sie sehr leicht löslich sind, bei 43° C. Dieser Schmelzpunkt ändert sich selbst bei wiederholtem Umkrystallisieren nicht mehr. Hingegen kann durch mehr als zwanzigmaliges Umkrystallisieren der Pikrinsäureverbindung, deren Schmelzpunkt zuerst bei 68° beobachtet wurde, ein kleiner

Antheil derselben, und zwar der schwerst lösliche bis auf die Schmelztemperatur von  $91^{\circ}$  C. gebracht werden, und das daraus durch Zersetzung mit Ammoniak gewonnene Product schmilzt dann bei  $65^{\circ}$  C. Auch die Sublimation der Substanz führt nicht zu einer weiteren Erhöhung des Schmelzpunktes. Es erscheint daher nicht ausgeschlossen, dass hier neben Diphenylenoxyd ein festes Dihydroproduct vorliegt, worauf ja auch die Analyse der bei  $43^{\circ}$  schmelzenden Substanz hinweisen würde, welche ergab:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{12}H_8O$	$C_{12}H_{10}O$
C.....	85.1	85.7	84.7
H.....	5.76	4.7	5.9

Das reine Tetrahydrobiphenylenoxyd löst sich sehr leicht in den meisten gebräuchlichen Solventien, so in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin u. s. w., nicht aber in Wasser. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe, und bei Wasserzusatz scheidet sich ein blauviolettcs Öl ab. Diese Reaction ist sehr charakteristisch, da selbst geringe Mengen des Reductionsproductes dadurch agnoscirt werden können.

Die Pikrinsäureverbindung des Tetrahydrobiphenylenoxydes, welche man durch Vereinigung concentrirter Lösungen von 1 Molecül des Hydrokörpers mit 1 Molecül Pikrinsäure erhält, krystallisiert in schönen orangegelben Nadeln. Der Schmelzpunkt des bis zur Constanz desselben umkrystallisierten Präparates liegt bei  $91^{\circ}$  C. Die Analyse zeigt, dass die Verbindung aus 1 Molecül Kohlenwasserstoff und 1 Molecül Pikrinsäure besteht.

I. 0.2058 g Substanz gaben 0.409 g  $CO_2$  und 0.0741 g  $H_2O$ .

II. 0.1640 g Substanz gaben 16  $cm^3$  N,  $t = 21^{\circ}$ ,  $B = 744$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{15}O_8N_3$
	I	II	
C.....	54.50	—	53.86
H.....	4.00	—	3.73
N.....	—	10.58	10.47

### Verhalten des Tetrahydrobiphenylenoxydes gegen oxydierende Agentien.

Oxydation durch Kaliumpermanganat. Bei Behandlung des Tetrahydrobiphenylenoxydes mit überschüssiger 5%<sub>0</sub>-Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur wird Diphenylenoxyd regeneriert.

Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat. 50 g Ätzkali wurden in einem Silberkolben geschmolzen und zur Entfernung der Hauptmenge des enthaltenen Wassers einige Zeit erhitzt. Darauf wurden in die etwas abgekühlte Masse 5 g Tetrahydrobiphenylenoxyd eingetragen und unter Rückflusskühlung circa eine Stunde lang über freier Flamme vorsichtig erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Schmelze in Wasser gelöst, wobei sie mit brauner Farbe, bis auf geringe Mengen eines Öles, in Lösung geht, welches sich als unverändertes Reductionsproduct erwies. Dasselbe wurde in Äther aufgenommen und zu seiner vollständigen Entfernung Wasserdampf durch die alkalische Lösung geleitet. Diese schied beim Ansäuern ein braunes Öl ab, welches bei Abkühlung erstarrte.

Die Substanz geht bei der Destillation mit Wasserdampf vollkommen farblos über, während in der sauren Lösung geringe Mengen einer dunkelgefärbten harzigen Masse zurückbleiben. Das ölige Destillationsproduct wurde im Vacuum destilliert und gieng bei 14 mm Druck constant bei 145° C. über. Bei gewöhnlichem Barometerstande siedet es bei 275° C. Es krystallisiert aus niedrig siedendem Petroläther in schönen, harten, farblosen Nadeln und schmilzt bei 56° C. Ausbeute circa 20% vom angewendeten Reductionsproducte.

Die Analyse deutet auf die Formel  $C_{12}H_{10}O$  hin:

0.2220 g Substanz liefern 0.6875 g  $CO_2$  und 0.1193 g  $H_2O$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O$
C .....	84.4	84.7
H .....	5.97	5.9

Das Ergebnis der Analyse, sowie die beobachtete Löslichkeit der Substanz in KOH legte die Vermuthung nahe, dass man es im vorliegenden Falle mit einem Oxybiphenyl zu thun habe. Der Körper zeigt auch in der That die Liebermann'sche Phenolreaction. Der niedrige Schmelzpunkt ließ von den drei Isomeren nur die Orthoverbindung als möglich erscheinen. *o*-Oxybiphenyl wurde von Graebe<sup>1</sup> und von Hirsch<sup>2</sup> auf zwei verschiedenen Wegen erhalten. Graebe erhielt es beim Erhitzen der Salze der 2, 2'-Oxybiphenylcarbonsäure mit Kalkhydrat und führt an, dass es in seinem Laboratorium auch aus dem *o*-Aminobiphenyl<sup>3</sup> dargestellt worden sei. Vermuthlich kam hierbei *o*-Aminobiphenyl zur Verwendung, welches Graebe durch Hoffmann'schen Abbau aus dem Amide der *o*-Biphenylcarbonsäure bereitet hatte.<sup>4</sup> In beiden Fällen fand er den Schmelzpunkt des Oxybiphenyls bei 53° C. Hirsch gieng ebenfalls vom *o*-Aminobiphenyl aus, für dessen Darstellung er an einem anderen Orte<sup>5</sup> eine eigene Vorschrift angibt. Den Schmelzpunkt des Oxybiphenyls gibt er zu 67° C. an. Diese große Schmelzpunktsdifferenz lässt sich durch eine Verunreinigung des *o*-Productes mit einem *m*- oder *p*-Isomeren erklären, was umso wahrscheinlicher erscheint, als die Firma Dr. F. v. Heyden Nachfolger<sup>6</sup> in einer Patentbeschreibung von der Anwendung von *o*-Oxybiphenyl spricht, dessen Schmelzpunkt sogar zu 80° C. angegeben wird.

Um diese weit auseinandergehenden Angaben zu prüfen, stellte ich *o*-Aminobiphenyl nach den zwei vorliegenden Vorschriften dar. Ich schlug zunächst denselben Weg ein wie Graebe, gelangte aber zu dem Amide der *o*-Biphenylcarbonsäure, indem ich in folgender Weise verfuhr:

17 g *o*-Biphenylcarbonsäure wurden nach dem Verfahren, welches Meyer<sup>7</sup> im hiesigen Laboratorium so vorzügliche

<sup>1</sup> Ann., 284, 319.

<sup>2</sup> D. R. P. Kl. 22, Nr. 58001.

<sup>3</sup> Nähere Angaben finden sich in der Literatur nicht vor.

<sup>4</sup> Ann., 279, 266.

<sup>5</sup> Ber., 23, 3705.

<sup>6</sup> D. R. P. Kl. 12, Nr. 61125.

<sup>7</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 109 (1901).

Dienste bei der Darstellung der Chloride der Pyridincarbon-säuren geleistet hat, und von welchem er dann auch zeigte, dass es in allen Körperclassen vortheilhafte Verwendung finden kann,<sup>1</sup> durch Erhitzen mit der gleichen Menge Thionylchlorid in das Chlorid übergeführt. Graebe<sup>2</sup> gibt an, dass sich das Chlorid dieser Säure schon bei 60 bis 70° C. zersetze, doch verträgt die Substanz das Erhitzen mit Thionylchlorid bis auf die Siedetemperatur desselben, i. e. 78° C., ohne sich zu zersetzen, was daraus hervorgeht, dass beim Eingießen des Rohproductes in mit Eis und Kochsalz gekühltes, concentrirtes, wässeriges Ammoniak das Säureamid in quantitativer Ausbeute gewonnen wird. Dieses, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol sofort rein erhalten wurde, wurde weiter zum Amin abgebaut und letzteres durch Diazotierung in das entsprechende Phenol übergeführt. Das so erhaltene *o*-Oxybiphenyl hatte einen Stich ins Gelbliche; es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Petroleumäther thatsächlich bei 52 bis 53°, wie Graebe angibt. Doch zeigte es sich, dass diese Schmelzpunktsdifferenz veranlasst werde durch die Anwesenheit eines bromhaltigen Körpers, welcher weder durch wiederholtes Umkrystallisieren, noch durch Destillation von dem Phenol zu entfernen ist. Das Oxybiphenyl wurde deshalb in Alkali gelöst, wobei ein Öl zurückbleibt, welches durch Destillation mit Wasserdampf von dem Phenol getrennt wurde. Aus der alkalischen Lösung wurde das *o*-Oxybiphenyl nunmehr rein weiß erhalten, und es schmolz auch thatsächlich bei 56° C. Auch ein Gemisch meines und des nach Graebe bereiteten Präparates zeigte denselben Schmelzpunkt.

Sodann wurde nach der Vorschrift von Hirsch *o*-Aminobiphenyl dargestellt und dieses durch Diazotierung in das entsprechende *o*-Oxybiphenyl verwandelt, welches nach mehrmaliger Reinigung durch Destillieren mit Wasserdampf und Umkrystallisieren aus Petroleumäther gleichfalls den Schmelzpunkt 56° C. zeigte.

---

<sup>1</sup> Anzeiger der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Jahrgang 1901, Heft X, S. 102.

<sup>2</sup> L. c.



Zur weiteren Identificierung wurde noch das übrigens nicht bekannte Acetylproduct aus beiden Präparaten dargestellt.

*o*-Oxybiphenylacetat. 1 Theil *o*-Biphenylol und 1 Theil geschmolzenes Natriumacetat werden mit Essigsäureanhydrid unter Rückflusskühlung solange erhitzt, bis sich alles gelöst hat, was nach einigen Minuten der Fall ist. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in Wasser gelöst, wobei sich das Acetylproduct als bald erstarrendes Öl abscheidet. Es ist in allen Solventien sehr leicht löslich und wird am besten aus Petroleumäther umkrystallisiert und dadurch sofort analysenrein erhalten. Es krystallisiert in schönen, weichen und farblosen Nadeln, welche zu Krystalldrusen angeordnet sind. Die Beobachtungen bei den Acetaten verschiedener Provenienz stimmten vollkommen überein.

Acetylbestimmung (Verseifungsmethode):

0.4960 g Substanz verbrauchten zur Verseifung 0.12978 g KOH.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2$
$C_2H_4O_2$ . . . . .	28.0	28.3

### Äther des *o*-Oxybiphenyls.

Äthyläther. 2 g *o*-Biphenylol werden unter Druck einer circa 8 cm langen Quecksilbersäule so lange am Wasserbade mit Jodäthyl und Natriumäthylat zum Sieden erhitzt, bis die Lösung nicht mehr alkalisch reagiert. Durch Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser wird der gebildete Äther zur Abscheidung gebracht, in Äthyläther aufgenommen, getrocknet und destilliert. Er siedet bei 276° C. und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Petroleumäther bei 34° C. Man erhält ihn aus diesem Lösungsmittel in kurzen glasglänzenden Prismen. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin, unlöslich in Wasser.

0.2091 g Substanz gaben 0.2455 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5C_6H_4OC_2H_5$
$C_2H_5O$ . . .	22.44	22.73

Methyläther. Derselbe wird in gleicher Weise wie der Äthyläther bereitet. Er siedet bei  $274^{\circ}$  C. und schmilzt nach Umkrystallisieren aus Petroleumäther bei  $29^{\circ}$  C. Er scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in kleinen glasglänzenden Prismen ab. Die geschmolzene Substanz erstarrt in über Centimeter langen, flachen Tafeln von rhombischem Querschnitte.  $0.3038\text{ g}$  Substanz gaben  $0.3683\text{ g}$  AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$
$\text{CH}_3\text{O}$ . . . .	16.03	16.85

### Verhalten des Tetrahydrobiphenylenoxydes gegen Brom.

Bamberger und Lodter<sup>1</sup> haben das Verhalten des Tetrahydrobiphenyls und anderer hydrierter Kohlenwasserstoffe gegen Brom studiert und dabei gefunden, dass diese durch leichte Bromadditionsfähigkeit ausgezeichnet sind und bei Abspaltung von Bromwasserstoff durch Behandlung mit alcoholischem Kali, in weniger hydrierte übergehen. Die beiden genannten Forscher glauben in diesem Vorgange eine allgemeine Reaction auf partiell hydrierte Kohlenwasserstoffe gefunden zu haben. Es erschien nun interessant, auch das Verhalten meines Hydroproductes gegen Brom zu untersuchen. Ich mache jedoch darauf aufmerksam, dass die im folgendem beschriebenen Versuche noch nicht abgeschlossen sind und sobald mir größere Quantitäten des Tetrahydrobiphenylenoxydes zur Verfügung stehen werden, im größeren Maßstabe fortgesetzt werden sollen. Ich verfuhr genau nach der von Bamberger und Lodter l. c. angegebenen Vorschrift.

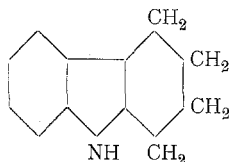
7 g (1 Molecül) Hydroproduct wurden in Chloroform gelöst und zu der Lösung unter Kühlung mit Eis und Kochsalz 7 g (1 Molecül) Brom, gelöst in Chloroform, zutropfen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich sofort veilchenblau, und diese Färbung vertiefte sich, je mehr Brom zugesetzt wurde. Gegen Schluss der Reaction entweicht Bromwasserstoff, ein Zeichen, dass auch hier, wie bei den meisten von Bamberger und Lodter untersuchten partiell hydrierten Kohlenwasserstoffen, Substitutions-

<sup>1</sup> Ber., 21, 843.

vorgänge mit der Addition Hand in Hand gehen. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wurde das ölige Product, welches leider nicht analysiert werden konnte, da es bei der Destillation Bromwasserstoff abspaltet und auch nicht in einer Kältemischung zum Erstarren zu bringen war, in Äther aufgenommen und zur Entfernung des etwa noch vorhandenen Broms mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl wurde mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, wobei sich fast augenblicklich ziemlich bedeutende Mengen Bromkalium abscheiden. In die alkoholische Lösung wurde Wasserdampf eingeleitet, welcher das Reactionsproduct in schwach gelblichen Öltropfen fortführt. Dasselbe wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers destilliert. Unter Entweichen von etwas Bromwasserstoff destilliert bei circa  $278^{\circ}$  ein farbloses Öl, welches wahrscheinlich als Dihydrodiphenylenoxyd anzusehen sein wird. Da die Ausbeute sehr schlecht ist, so konnte bisher keine genügende Menge analysenrein von ganz constantem Siedepunkte erhalten werden. Über  $280^{\circ}$  geht ein Product über, welches bald erstarrt und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt  $81^{\circ}$  C. hat; es ist unzweifelhaft als Biphenylenoxyd anzusprechen, dessen Entstehung bei der Destillation durch die Zersetzung der Bromsubstitutionsproducte, auf deren Bildung bei der Bromierung schon oben hingewiesen wurde, leicht verständlich ist.

Über die Structur des Tetrahydrobiphenylenoxydes ist es vorläufig kaum möglich, Bestimmtes zu sagen.

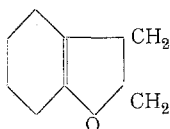
Das Tetrahydrocarbazol, dem die Structurformel



zukommt, geht bei der Behandlung mit schmelzendem Kali in  $\alpha$ -Indolcarbonsäure, wie Zanetti<sup>1</sup> gezeigt hat, über. Wollte

<sup>1</sup> Ber., 26, 2006.

man diese Erfahrung ohneweiteres auf meinen Fall anwenden, so wäre der Schluss zu ziehen, dass in dem Tetrahydrobiphenylenoxyd die Hydrierung in anderer Weise erfolgt sei, denn hier wird bei der gleichen Reaction nicht unter Bildung von Cumaryl-di- oder mono-carbonsäure ein Benzolring, sondern der Furfuranring gespalten. Andererseits scheint aber gerade die Hydrierung an jenen Kohlenstoffatomen, welche zwei Ringen gemeinschaftlich sind, nicht leicht vor sich zu gehen. Das Cumaron z. B. addiert nach den Versuchen Alexanders<sup>1</sup> zunächst zwei Wasserstoffatome unter Bildung von Dihydrocumaron,



daneben bildet sich durch Aufnahme von noch zwei Wasserstoffatomen *o*-Äthylphenol; es scheint sich also der Reduction unter Sprengung des dihydrierten Furfuranringes ein geringerer Widerstand darzubieten, als der einfachen Addition von zwei Wasserstoffatomen an eine doppelte Bindung des Benzol-, beziehungsweise Furfuranringes. Auf Grund dieser Thatsachen müsste man es für wenig wahrscheinlich halten, dass die doppelten Bindungen des Furfuranringes im Biphenylenoxyd bei der Hydrierung betheiligt sind und die Ansicht, dass die Reduction in analoger Weise erfolgt, wie beim Carbazol, gewinnt einigermaßen an Wahrscheinlichkeit. Weitere Versuche werden hoffentlich über diesen Punkt die gewünschte Aufklärung verschaffen.

---

Im Anschlusse an die vorstehende Arbeit begann ich auch bereits mit dem Studium der dem Diphenylenoxyd analogen Dinaphtylen- und Phenylennaphtylenoxyde und ihrer Reductionsproducte.

---

<sup>1</sup> Ber., 25, 2409.

Zu diesem Zwecke gieng ich zunächst daran, einige der zuerst von v. Arx,<sup>1</sup> Knecht und Unzeitig<sup>2</sup> in Gemeinschaft mit Graebe<sup>3</sup> bereiteten Oxyde darzustellen. Dabei machte ich einige Beobachtungen, welche nicht mit den Angaben in der Literatur übereinstimmen, was zunächst aufgeklärt werden musste.

Als ich nämlich zur Darstellung des  $\alpha$ -Naphtylenphenylenoxydes genau nach den Angaben von v. Arx<sup>4</sup> verfuhr, erhielt ich in etwa fünf- bis sechsprocentiger Ausbeute der angewandten Phenole ein in Alkohol unlösliches und trotz mehrmaligen Umkrystallisierens aus Benzol, unter Behandlung mit Thierkohle, noch ganz schwach gelblich gefärbtes krystallinisches Product, bei welchem der von v. Arx für  $\alpha$ -Naphtylenphenylenoxyd angegebene Schmelzpunkt 178 bis 179° beobachtet wurde. Die Substanz zeigte in ihrem Verhalten völlige Übereinstimmung mit dem vom genannten Autor beschriebenen  $\alpha$ -Naphtylenphenylenoxyd, und ich habe sie daher, ohne sie zu analysieren, in amyalkoholischer Lösung mit Natrium reducirt, wobei ich in folgender Weise vorgieng:

15 g des Oxydes wurden in 250 g absolutem Amylalkohol gelöst und in die siedende Lösung 25 g Natrium rasch eingetragen. Die ganze Operation wurde bei der Siedetemperatur des Amylalkohols ausgeführt. Nach Beendigung der Reaction, die nicht ganz dreiviertel Stunden in Anspruch nahm, wurde die etwas abgekühlte Lösung zur Zersetzung des Natriumamylats mit Wasser versetzt. Die alkalische, wässrige Flüssigkeit wurde durch den Scheidetrichter getrennt und der aus dem Amylalkohol sich ausscheidende krystallinische Körper konnte aus Äthylalkohol, in welchem er ziemlich schwer löslich ist, in schönen, farblosen und schwach bläulich fluorescierenden Nadeln erhalten werden, deren Schmelzpunkt 128° C. auch bei wiederholtem Umkrystallisieren nicht verändert wurde.

Mehrere Analysen dieses Körpers gaben untereinander ganz übereinstimmende Zahlen, welche aber nicht der Zu-

<sup>1</sup> Ber., 13, 1726.

<sup>2</sup> Ber., 13, 1724.

<sup>3</sup> Ann., 209, 141.

<sup>4</sup> L. c.

sammensetzung eines Hydronaphtylenphenylenoxydes entsprachen.

Die Resultate seien im folgenden angeführt:

- I. 0·2231 g Substanz gaben 0·7074 g CO<sub>2</sub> und 0·1464 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·2671 g Substanz gaben 0·8500 g CO<sub>2</sub> und 0·1711 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0·2055 g Substanz gaben 0·6554 g CO<sub>2</sub> und 0·1344 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O
C .....	86·47	86·7	86·98	86·9	85·7
H .....	7·29	7·12	7·26	7·2	7·1

Die gefundenen Zahlen wiesen vielmehr insgesamt auf die Formel C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O hin, welche einem Octohydrodinaptylenoxyde entsprechen würde. Ich hätte demnach bei der Destillation des Phenolgemisches hauptsächlich Dinaphtylenoxyd, neben geringen Mengen Diphenylenoxyd, aber kein Phenylenaphtylenoxyd erhalten. Diphenylenoxyd konnte ich nach dem Auskochen des Naphtylenoxydes mit Alkohol aus der alkoholischen Lösung isolieren und durch Sublimation bei Wasserbadtemperatur und durch den Schmelzpunkt 81° C. thatsächlich als solches agnoscieren, während v. Arx<sup>1</sup> ausdrücklich sagt: »Diphenylenoxyd und Dinaphtylenoxyd entstehen bei dieser Reaction nicht oder nur in sehr geringer Menge; es gelang mir nicht, dieselben nachzuweisen.«

Dieser Befund veranlasste mich, auf die Untersuchung des erhaltenen Oxydes näher einzugehen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·2200 g Substanz gaben 0·7222 g CO<sub>2</sub> und 0·0918 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O
C .....	89·53	89·55	88·07
H .....	4·63	4·48	4·58

<sup>1</sup> Ann., 209, 142.

Ich stellte auch die Pikrinsäureverbindung dar und fand deren Schmelzpunkt zu 172 bis 173° C., während Knecht und Unzeitig ihn in ihrer ersten<sup>1</sup> Publication für das Pikrat des  $\alpha$ -Dinaphtylenoxydes mit 167°, in der zweiten<sup>2</sup> hingegen mit 171° angeben, ohne diese Differenz aufzuklären, nachdem inzwischen Merz und Weith als Schmelztemperatur für denselben Körper 172 bis 173° C. beobachtet hatten.

Die Analyse des Pikrates bestätigt meine Vermuthung, dass ich in dem vorliegenden Falle  $\alpha$ -Dinaphtylenoxyd in den Händen hatte.

I. 0·2063 g Substanz gaben 0·4009 g CO<sub>2</sub> und 0·0467 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·0537 g Substanz gaben 5·8 cm<sup>3</sup> N bei  $t = 22^\circ$  und  $B = 741$  mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{20}H_{12}O \cdot 2(C_6H_3O_7N_3)$
C .....	53·00	—	52·89
H .....	2·52	—	2·48
N .....	—	11·90	11·57

Weiter versuchte ich noch nachzuweisen, dass das erhaltene Reductionsproduct thatsächlich ein Octohydroderivat des  $\alpha$ -Dinaphtylenoxydes sei, indem ich reines  $\alpha$ -Dinaphtylenoxyd der Reduction unterwarf. Zu diesem Zwecke bereitete ich letzteres durch Destillation von  $\alpha$ -Naphtol mit Bleioxyd unter Ausschluss von Phenol und reducierte es in der oben angegebenen Weise. Ich erhielt auch hier einen Körper, der in allen seinen Eigenschaften mit dem zuerst erhaltenen Hydroproducte übereinstimmte und ebenfalls bei 128° C. schmolz, welche Schmelztemperatur auch für ein Gemisch der beiden Präparate beobachtet worden ist.

Da ich aber bei der Darstellung des angeblichen  $\alpha$ -Naphtylenphenylenoxydes in einem Punkte von der von v. Arx angegebenen Vorschrift abweichend statt aus Kupferretorten

<sup>1</sup> Ber., 13, 1724.

<sup>2</sup> Ann., 209, 136 Ber., 14, 195.

aus Glasretorten destillierte, so brachte ich später ebenfalls Kupferretorten zur Anwendung, ohne zu einem anderen Resultate zu gelangen.

Die früher genannten Autoren haben ursprünglich für Naphtylenphenylenoxyd und Dinaphtylenoxyd, sowie für deren Pikrate Schmelzpunkte angegeben, die nur um  $2^{\circ}$  differierten; später wurden für Dinaphtylenoxyd und dessen Pikrat höhere Schmelzpunkte constatirt, während Naphtylenphenylenoxyd nicht mehr Gegenstand der Untersuchung gewesen zu sein scheint.

Ich muss daher annehmen, dass das angebliche  $\alpha$ -Naphtylenphenylenoxyd nichts anderes gewesen sei, als  $\alpha$ -Dinaphtylenoxyd, wobei es allerdings nicht recht verständlich wäre, dass die Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsproducte bei der Analyse für Derivate des Naphtylenphenylenoxydes gut stimmende Zahlen lieferten. Ich bin jetzt mit der Untersuchung dieser Verhältnisse beschäftigt und hoffe in Kürze darüber Aufklärung verschaffen zu können.

Anfügen möchte ich noch, dass ich bereits mit dem Studium des Verhaltens meines Octohydro- $\alpha$ -Dinaphtylenoxydes in der Kalischmelze begonnen und gefunden habe, dass, wenn man in gleicher Weise wie beim Tetrahydrodiphenylenoxyd arbeitet, keine Einwirkung stattfindet. Die weitere Bearbeitung dieses Themas behalte ich mir für die nächste Zeit vor.

---

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt für die Liebenswürdigkeit, mit der er mich bei meinen Arbeiten durch Rath und That unterstützte, sowie auch der »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen«, welche mir die Ausführung der vorliegenden Arbeit durch Gewährung einer Subvention ermöglichte, meinen innigsten Dank auszusprechen.

---