Synthese des Anthracens und des Dimethylanthracens;

von *W. A. van Dorp*.

(Eingelaufen den 9. Juli 1873.)

Die Kohlenwasserstoffe, welche sich zum Anthracen verhalten wie das Toluol, Xylol u. s. w. zum Benzol, sind noch nicht bekannt. Es war wenig Hoffnung vorhanden, sie aus dem Steinkohlentheer, in dem sie wahrscheinlich enthalten sind, zu isoliren, ehe man wenigstens ihre Haupteigenschaften kannte. Indem ich mich entschloß, zu versuchen, zu denselben zu gelangen, mußte ich synthetisch zu Werke gehen, und zwar wählte ich den Weg, der Limpricht *) zur Synthese des Anthracens geführt hatte. Bekanntlich hat dieser Chemiker durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 190° einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}$ und Anthracen erhalten nach der Gleichung :

Wenn die Reaction bei dem Xylylchlorid C_8H_9Cl analog verlief, müßte neben einem Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ Dimethylanthracen $C_{16}H_{14}$ auftreten :

Die Untersuchung der Verbindung $C_{16}H_{14}$ hatte für mich noch ein besonderes Interesse; Liebermann und ich hatten aus dem Ruficoccin **), einem Derivat des Cochenillefarbstoffs, indem wir es über erhitzten Zinkstaub leiteten, einen Kohlenwasserstoff erhalten, der, obwohl unzweifelhaft zum Anthracen in naher Beziehung stehend, doch im Verhalten gewisse Unter-

*) Diese Annalen **139**, 307.

) Daselbst **163, 97.

schiede zeigte. Obwohl nach unseren Versuchen wenig wahrscheinlich, blieb doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß dieser Kohlenwasserstoff ein Dimethylanthracen sei: ein Vergleich dieses Körpers mit einem auf anderem Wege gewonnenen Dimethylanthracen konnte daher zu interessanten Resultaten führen. Ich will hier gleich bemerken, daß der aus der Cochenille erhaltene Kohlenwasserstoff und der Körper $C_{16}H_{14}$, der beim Erhitzen von Xylylchlorid mit Wasser entsteht, nicht identisch sind.

Das Studium dieser letzteren Reaction führte mich dazu, die Untersuchung weiter auszudehnen; der besseren Uebersicht wegen will ich die erhaltenen Resultate hier kurz zusammenstellen.

Es zeigte sich bald, daß die Versuche in der Xylylreihe mit viel größeren Schwierigkeiten verknüpft sind, als die mit dem Benzylchlorid. Die Menge Dimethylanthracen, welche isolirt werden kann, ist sehr klein. Ich hätte die Versuche denn auch nicht weiter fortgesetzt, wenn ich nicht die merkwürdige Beobachtung gemacht hätte, daß ein bei dieser Reaction entstehendes, niedriger als das Dimethylanthracen siedendes Oel, das freilich in reinem Zustande darzustellen mir nicht gelang, in schwacher Rothgluth unter Wasserstoffentwicklung in anscheinend dasselbe Dimethylanthracen überging, das ich direct aus dem Xylylchlorid erhalten hatte. Dieses führte mich dazu, die Versuche von Limpricht über die Bildung von Anthracen und einem Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$ aus Benzylchlorid zu wiederholen. Ich vermuthete nämlich, daß dieser Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$ und das Oel, von dem oben die Rede war, welches mir das Dimethylanthracen in ziemlich reichlicher Menge gegeben hatte, homolog seien, und in diesem Fall war zu erwarten, daß der Limpricht'sche Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$ in der Rothgluth unter Wasserstoffentwicklung Anthracen geben würde. Dieses hat sich be-

stätigt; dann stellte sich aber auch durch die Bildung von Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$ bei der Oxydation heraus, daß der Körper $C_{14}H_{14}$ Benzyltoluol sei, welches durch Zincke's Untersuchung *) bekannt geworden ist. Die Richtigkeit dieses Schlusses wurde dann in der Weise geprüft, daß das nach Zincke's Verfahren dargestellte Benzyltoluol auf sein Verhalten in der Rothgluth untersucht wurde, wobei es sich ergab, daß man auf diesem Wege leicht zu reinem Anthracen gelangen kann.

Ich wende mich jetzt zur Beschreibung meiner Versuche.

Verhalten des Xylylchlorids gegen Wasser bei 210°.

So wünschenswerth es auch gewesen wäre ein einheitliches Xylol zum Ausgangspunkt dieser Untersuchung zu wählen, so glaubte ich doch bei diesen Versuchen, welche ich, wenn die Reaction günstig verlief, nur als vorläufige betrachtete, vom Steinkohlentheerxylol ausgehen zu dürfen, da die Beschaffung irgendwie erheblicher Mengen einheitlichen Materials in diesem Falle sehr mühsam gewesen wäre.

Das Xylol war von Herrn Trommsdorff in Erfurt bezogen und siedete constant zwischen 136 und 139°. Bei der Oxydation lieferte es Iso- und Terephtalsäure, erstere in vorwiegender Menge.

Zur Darstellung des Xylylchlorids $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2Cl \\ CH_3 \end{smallmatrix}$, das Lauth und Grimaux **) beschrieben haben, wurde trockenes Chlor an die Oberfläche von siedendem Xylol geleitet und das erhaltene Product verschiedentlich fractionirt. Das zwischen 190 und 200° Siedende bestand zum größten Theil aus dem gesuchten Chlorid und wurde mit dem doppelten Volum

*) Diese Annalen **161**, 93.

) Daselbst **145, 115.

Wasser in zugeschmolzenen Röhren 12 Stunden auf 210 bis 220° erhitzt. Ungefähr 800 Grm. Xylylchlorid wurden in dieser Weise verarbeitet.

In den Röhren ist nach dem Erkalten kein Druck vorhanden, während das farblose Xylylchlorid sich in ein braunes, dickflüssiges, angenehm aromatisch riechendes Oel verwandelt hat. Dieser Geruch rührt wohl von Toluylaldehyd $\text{C}_6\text{H}_4\frac{\text{CH}_3}{\text{COH}}$ her, welcher der Einwirkung des Wassers auf beigemengtes $\text{C}_6\text{H}_4\frac{\text{CH}_3}{\text{CHCl}_2}$ seine Entstehung verdankt. — Das Oel wurde vom Wasser getrennt und der fractionirten Destillation unterworfen. Unter 300° geht nur wenig über, dann fängt ein gelbes Oel zu destilliren an, während die Temperatur fortwährend steigt, so dafs das Thermometer entfernt werden mufs. Nach dem Oel destillirt eine gelbliche, halbfeste Masse, welche das gebildete Dimethylantracen enthält, später gehen theerartige Producte über. Eine erhebliche Menge Kohle bleibt in der Retorte zurück.

Wie schon im Anfang erwähnt, ist die Ausbeute an Dimethylantracen nicht grofs. Dazu ist seine Reindarstellung mit erheblichen Schwierigkeiten und grofsen Verlusten verbunden. Die besten Dienste leistet noch wiederholtes Pressen, Sublimiren im Kohlensäurestrom und Umkrystallisiren aus Eisessig.

Das Dimethylantracen ist in seinem Aeufseren und in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem Anthracen sehr ähnlich: es bildet grofse, glänzende Blätter, denen eine Gelbfärbung hartnäckig anhaftet. Der Schmelzpunkt variirte etwas bei Producten verschiedener Darstellungen, er scheint ungefähr bei 200° zu liegen. Eine Pikrinsäureverbindung zu erhalten ist mir nicht gelungen. Uebergiefst man ein Gemenge von Dimethylantracen und Pikrinsäure mit Benzol oder absolutem

Alkohol, so färbt sich zwar die Flüssigkeit beim Erwärmen roth, beim Erkalten aber scheiden sich Kohlenwasserstoff und Pikrinsäure unverändert wieder ab. — Bei der Oxydation der in Eisessig gelösten Substanz mittelst Chromsäure scheinen zwei chinonartige Körper zu entstehen: der eine ist in Eisessig leicht löslich, schmilzt bei 153° und sublimirt in dünnen, oft gezackten Blättchen. Er gab bei der Analyse Zahlen, welche ungefähr mit denen übereinstimmen, die das Dimethylanthrachinon verlangt *). Die andere Substanz ist in Eisessig schwer löslich, besitzt einen höheren Schmelzpunkt und sublimirt in gelben Nadeln. — Durch Verwandeln dieser Oxydationsproducte in die Sulfosäuren und nachheriges Schmelzen mit Kali ist es mir nicht gelungen, einen dem Alizarin entsprechenden Farbstoff zu erzeugen. Zwar färbt die Schmelze sich vorübergehend violett, der Farbstoff wird aber gleich wieder zerstört. — Löst man das Dimethylantracen in Schwefelkohlenstoff und läßt langsam die berechnete Menge Brom zutropfeln, so erhält man ein Dibromdimethylantracen, auf das ich weiter unten zurückkomme.

Wie vorhin erwähnt geht vor dem Dimethylantracen ein Oel über; alle Versuche, letzteres durch Destillation zu reinigen, scheiterten. Der Siedepunkt stieg von etwa 320° an allmähig bis über den Siedepunkt des Quecksilbers. Die verschiedenen Fractionen setzten beim Stehen immer von Neuem Krystalle ab, die aus Dimethylantracen bestehen. In einer Kältemischung vermehrte sich zwar deren Menge, die Hauptmenge des Oels war aber nicht zum Erstarren zu bringen. Außerdem liefs sich kein chlorfreies Product erhalten (gefunden wurde 1 bis 2 pC. Chlor). Insofern jedoch gaben die Analysen über die Natur des flüssigen Körpers Auf-

*) Gefunden 80,47 C; 5,03 H. Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2$ 81,4 C; 5,1 H.

schlufs, als sie zeigten, dafs er ein noch unreiner Kohlenwasserstoff sei. Wie das Benzylchlorid mit überhitztem Wasser neben Anthracen $C_{14}H_{10}$ einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$ liefert, so scheint das Xylylchlorid in derselben Weise behandelt ganz analog neben Dimethylanthracen $C_{16}H_{14}$ einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ zu geben. — Bei einer Prüfung auf Chlor wurde die Beobachtung gemacht, dafs in dem aus dem Ofen ragenden Theil des mit CaO gefüllten Rohrs sich Krystalle ansetzten. Hierdurch veranlafst untersuchte ich das Verhalten des Oels in der Rothgluth: es geht dann unter Wasserstoffentwicklung gröfstentheils in einen krystallinischen Körper über. Zur besseren Vertheilung der Hitze füllt man die Röhren am Besten mit Bimsstein oder Glasscherben; eine mäfsige Rothgluth genügt für diese Reaction.

Der erhaltene feste Körper erwies sich, nachdem er durch Pressen von etwas Oel befreit und schliefslich durch Sublimation und Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt war, als identisch mit dem oben beschriebenen Dimethylanthracen, das jedoch leider nicht so scharf charakterisirt ist, um die Thatsache mit völliger Sicherheit begründen zu können. Die im nächsten Abschnitt zu beschreibenden Versuche beweisen aber die Richtigkeit dieser Ansicht.

Trotz vieler angewandten Mühe ist es mir nicht gelungen, das Dimethylanthracen ganz rein zu erhalten. Von den vielen Analysen, die ausgeführt wurden, will ich blofs die folgenden anführen: die zu 1. dienende Substanz war direct aus dem Reactionsproduct des Xylylchlorids mit überhitztem Wasser gewonnen, 2. und 3. waren Proben von Dimethylanthracen, das aus dem oben beschriebenen Oel in der Rothgluth erhalten war; die zu 3. verwandte Substanz war in der Weise gereinigt, dafs ein Product, welches 91,9 pC. Kohlenstoff und 7 pC. Wasserstoff gegeben hatte, über schwach glühenden Zinkstaub geleitet wurde.

1. 0,1865 Grm. gaben 0,6319 CO_2 und 0,1269 H_2O .
2. 0,2113 Grm. gaben 0,7179 CO_2 und 0,1294 H_2O .
3. 0,1983 Grm. gaben 0,6730 CO_2 und 0,1194 H_2O .

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$
	1.	2.	3.	
C	92,41	92,66	92,56	93,2
H	7,56	6,80	6,69	6,8.

Dibromdimethylanthracen. — Löst man das Dimethylanthracen in CS_2 und läßt langsam in CS_2 gelöstes Brom zutropfeln, so verschwindet die rothe Farbe des Broms sofort, während Bromwasserstoff entweicht. Hat man zwei Molecule Brom auf ein Molecule $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ angewandt, so erhält man nach dem Verdampfen des CS_2 eine gelbe krystallinische Masse, die in Benzol, Toluol, Aether und absolutem Alkohol leicht, in Spiritus etwas weniger löslich ist. Man krystallisirt das Product am Besten aus heißem Eisessig um und erhält dann bei 154° schmelzende gelbe Nadeln, die bei der Analyse die für das Dibromdimethylanthracen geforderten Zahlen lieferten.

1. 0,2092 Grm. gaben 0,4006 CO_2 und 0,061 H_2O .
2. 0,2157 Grm. gaben mit CaO geglüht 0,2218 AgBr .

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Br}_2$
	1.	2.	
C	52,22	—	52,7
H	3,24	—	3,3
Br	—	43,76	44,0.

Wird das Dibromdimethylanthracen über glühenden Kalk geleitet, so entstehen ziemlich beträchtliche Mengen Dimethylanthracen, ganz analog dem Verhalten des Dibromanthracens, das mit CaO in einer Verbrennungsröhre geglüht bedeutende Mengen Anthracen liefert.

So unvollständig diese Angaben auch sind, so habe ich sie doch nicht zu vervollständigen gesucht, weil sich inzwischen, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, ein Weg gezeigt hat, der voraussichtlich nicht nur das Dimethylanthracen, sondern überhaupt die höheren Homologen des Anthra-

cens auf viel bequemere Art und in einem Zustande der Reinheit darzustellen erlauben wird, wie es nach der Limpricht'schen Reaction wohl kaum möglich ist.

Verhalten des Benzylchlorids gegen Wasser bei 200°.

Der Grund, der mich veranlafte die Untersuchungen Limpricht's über das Verhalten des Benzylchlorids gegen überhitztes Wasser zu wiederholen, ist durch die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche angedeutet. Die merkwürdige Bildung von Dimethylanthracen aus einem flüssigen Kohlenwasserstoff, der wahrscheinlich mit dem Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$ von Limpricht homolog war, liefs mich hoffen aus letzterem Anthracen erhalten zu können.

Bei der Ausführung der Versuche hielt ich mich genau an die von Limpricht gegebene Vorschrift: das Benzylchlorid wurde mit Wasser 8 bis 10 Stunden auf 190 bis 200° erhitzt und das gebildete dickflüssige Oel dann wiederholt fractionirt.

Aufser Bittermandelöl, das wohl beigemengtem Benzolchlorid seine Entstehung verdankt, konnte ich eine bei 275 bis 280° siedende Flüssigkeit, für welche Limpricht die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}$ fand, und Anthracen abscheiden, dieselben Producte also, welche Limpricht erhielt. Destillirt man noch weiter, so gehen schmierige Producte über.

Die bei 275 bis 280° siedende Fraction enthielt noch Spuren von Chlor; nach den Resultaten von Limpricht leistete ich aber auf die Reindarstellung Verzicht, um die geringe Menge Material, welche mir zu Gebote stand, zu anderen Versuchen verwenden zu können.

Leitet man diesen flüssigen Kohlenwasserstoff durch schwach rothglühende Röhren, so wird er unter Wasserstoffentwicklung in Anthracen verwandelt. Dasselbe wurde durch den Schmelzpunkt und durch die in rothen Nadeln krystalli-

sirende Pikrinsäureverbindung als solches erkannt. Ich habe es bei diesen qualitativen Reactionen bewenden lassen, weil ich mittlerweile von anderer Seite her den stricten Beweis erhielt, daß der gebildete feste Kohlenwasserstoff wirklich Anthracen ist.

Um über die Constitution des Oels $C_{14}H_{14}$ Aufschluß zu erlangen, wurde dasselbe mit $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter H_2SO_4 oxydirt; auf je 5 Grm. Kohlenwasserstoff wurden 30 Grm. Kaliumbichromat, 45 Grm. Schwefelsäure und 135 Grm. Wasser angewandt. Nach zweitägigem Kochen war eine feste, graugrüne Masse entstanden, welche auf dem Wasserbade mit verdünnter Natronlauge digerirt wurde, bis alles Unge- löste zu fein vertheiltem Chromoxyd zergangen war; aus dem Filtrat wurde die gebildete Säure durch Salzsäure gefällt. Da dieselbe noch keinen constanten Schmelzpunkt zeigte, wurde sie wiederholt aus heifsem, mit etwas Alkohol versetztem Wasser umkrystallisirt, schließlicly durch Kochen mit kohlen- saurem Baryt in das Barytsalz übergeführt und aus der Lösung durch Salzsäure wieder gefällt. Sie schmolz dann bei 193° und zeigte in ihren Eigenschaften vollständige Ueberein- stimmung mit der Benzoylbenzoësäure Zincke's *), nur schied sie sich aus heifsem Wasser in Nadeln ab, während Zincke sie unter denselben Umständen in Blättchen erhielt. Nach ihm liegt der Schmelzpunkt bei 194° .

Eine Analyse ergab :

0,2048 Grm. lieferten 0,5530 CO_2 und 0,0866 H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$
C	73,64	74,33
H	4,70	4,42.

Es war durch diesen Versuch bewiesen, daß der flüssige Kohlenwasserstoff Limpricht's $C_{14}H_{14}$ Benzyltoluol sei, zu

*) Diese Annalen **161**, 93.

gleicher Zeit war aber auch eine interessante Eigenschaft des Benzyltoluols aufgefunden, nämlich die, mit grofser Leichtigkeit in Anthracen überzugehen.

Es mußte jetzt noch versucht werden, ob das nach Zincke's Verfahren dargestellte Benzyltoluol in der Rothgluth ebenfalls in Anthracen übergehen würde: ich lasse die bezüglichen Versuche weiter unten folgen.

Wenn die Gleichungen

auch theilweise den Verlauf der Reaction beim Erhitzen von Benzylchlorid und Xylylchlorid mit Wasser ausdrücken, so finden doch sicherlich nebenher noch andere Vorgänge statt. — Aus 400 Grm. Benzylchlorid wurden kaum 20 Grm. Benzyltoluol erhalten, während, wenn die Reaction ganz im Sinne der Gleichung (1) verlaufen wäre, die Ausbeute 140 Grm. hätte betragen sollen.

Was die anderen gebildeten Producte betrifft, so kann ich über dieselben nur eine Vermuthung äußern, nämlich die, daß noch unverändertes Benzylchlorid auf schon gebildetes Benzyltoluol einwirkt und zu der Bildung von Verbindungen Veranlassung giebt, deren erstes Glied die Constitution

besitzen würde *).

Bei der Einwirkung von überhitztem Wasser auf Xylylchlorid können ähnliche Verhältnisse eintreten.

Verhalten des Benzyltoluols in der Rothgluth.

Das zu diesen Versuchen dienende Benzyltoluol war nach der von Zincke gegebenen Vorschrift durch Erhitzen von

*) Vgl. die Mittheilung von Zincke (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 119) über die Nebenproducte bei der Benzylbenzoldarstellung.

Benzylchlorid mit Toluol und Zinkstaub erhalten. Wenige Destillationen genügten, ein constant zwischen 275 und 277° siedendes Product abzuschneiden, das bei der Analyse sich als rein erwies.

Leitet man dasselbe durch ein glühendes, mit Bimsstein gefülltes Rohr, so geht es in Anthracen über. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der diese Condensation stattfindet. Während man, um Benzol, Toluol u. s. w. in Condensationsproducte zu verwandeln im Kohlenofen eine starke Hitze geben muß, gelingt hier die Reaction schon durch schwaches Glühen im gewöhnlichen Verbrennungsofen. Man richtet den Apparat am Besten so ein, daß man das hintere Ende des Rohrs aufwärts biegt und mit einem Tropftrichter verbindet, während das vordere Ende abwärts gebogen wird und in eine Vorlage mündet. Die Ausbeute an Anthracen ist sehr verschieden, je nach der Länge der glühenden Schicht und je nachdem man schneller oder langsamer überleitet. Die Verkohlung ist bei nicht zu starker Hitze sehr gering. Bei meinen Versuchen schwankte die Ausbeute zwischen 6 und 16 pC. — Während der Reaction entweichen ziemlich erhebliche Mengen von Gas, das sich bei der qualitativen Prüfung als Wasserstoff erwies.

Das gebildete Anthracen ist nach dem Pressen und Umkrystallisiren aus Eisessig rein. Es zeigt den Schmelzpunkt 213°. Eine Analyse lieferte folgende Resultate :

0,1896 Grm. gaben 0,6561 CO₂ und 0,100 H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀
C	94,38	94,38
H	5,86	5,62.

Mit Pikrinsäure und Benzol erwärmt gab dieses Anthracen die rothen Nadeln der Anthracenpikrinsäure.

In Eisessig gelöst und mittelst Chromsäure oxydirt, wurde es mit Leichtigkeit in Anthrachinon verwandelt, das in seinen

Eigenschaften vollständig mit dem auf anderem Wege erhaltenen übereinstimmte. Der Schmelzpunkt lag, nachdem es sublimirt war, bei 275°.

0,2226 Grm. gaben 0,6532 CO₂ und 0,0776 H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₈ O ₂
C	80,03	80,77
H	3,87	3,85.

Durch Ueberführen des Chinons in die Sulfosäure und Schmelzen mit Aetzkali konnte leicht die Bildung von Alizarin nachgewiesen werden.

Außer Anthracen entstehen aus dem Benzyltoluol bei dieser Reaction keine Producte in nachweisbarer Menge. Das dem gebildeten Anthracen beigemengte Oel erweist sich bei der Destillation als Benzyltoluol, das nur noch etwas Anthracen gelöst enthält. Leitet man es von Neuem durch ein glühendes Rohr, so werden wiederum erhebliche Mengen Anthracen gebildet. Die Reaction findet also einfach nach der Gleichung

statt.

Diese Anthracensynthese ist dadurch von Interesse, daß sie einen Anhalt für die Constitution des Anthracens bietet. Will man nicht zu einer molecularen Umlagerung seine Zuflucht nehmen, so ist die bisher angenommene, von Graebe und Liebermann *) aufgestellte Anthracenformel unhaltbar, insofern aus einem Körper C₆H₅-CH₂-C₆H₄-CH₃ durch einfache Wasserstoffabspaltung kein Kohlenwasserstoff von der Formel

entstehen kann. — Graebe und Liebermann stellten aber

*) Diese Annalen Suppl. 3, 257.

in ihrer Abhandlung noch eine zweite Constitutionsformel für das Anthracen auf, welche eben so gut wie die andere die Eigenschaften und bisher bekannten Synthesen dieses Kohlenwasserstoffs erklärt. Mit dieser nun läßt sich dessen Bildung aus Benzyltoluol leicht in Einklang bringen, wenn man nur noch annimmt, daß dem Benzyltoluol die Constitution

zukommt, daß es also als ein 1,2-Derivat des Benzols angesehen werden kann. Man hat dann folgende Gleichung

Nach dem Erscheinen der vorläufigen Mittheilung über diese Versuche *) sind viele Thatsachen bekannt geworden, welche diese Formel bestätigen **). Dahin gehören die Unter-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 1070.

) Ein Einwand, den man gegen dieselbe erheben könnte, wird durch Versuche, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Behr anstellte, widerlegt. Vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6, 753.

suchungen von Fittig und Ostermayer*), von Graebe**) und von Grimm***). Da die daraus zu ziehenden Folgerungen mehrfach discutirt sind, so glaube ich mit dem Hinweis auf diese Arbeiten mich begnügen zu können.

Durch diese Versuche ist der Weg angedeutet, wie man verhältnißmäßig leicht zu den höheren Homologen des Anthracens wird gelangen können. Die vorhin beschriebene Bildung des Dimethylanthracens aus einem Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$, der als Xylylxylol $C_6H_4-\overset{CH_3}{CH_2}-C_6H_3=(CH_3)_2$ aufzufassen ist, kann als Beweis dafür gelten.

Berlin, organisches Laboratorium der Gewerbeacademie,
Juni 1873.

*) Diese Annalen **166**, 361.

) Dasselbst **167, 131 und Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 63.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 506.