

Die *o*-Benzylbenzoësäure giebt, wie schon oben erwähnt, bei der Einwirkung von PCl_5 chlorhaltige Anthrachinone. Die Einwirkung geht sehr leicht vor sich und man erhält einen in gelben Blättchen krystallisirenden, bei $201-204^\circ$ schmelzenden Körper, der vielleicht mit dem Reactionsprodukt von PCl_5 auf *o*-Benzhydrylbenzoësäureanhydrid identisch ist.

Ganz ähnlich verhält sich auch die *o*-Benzoylbenzoësäure bei der Einwirkung von PCl_5 . Man erhält nicht, wie man erwarten sollte, Anthrachinon, sondern ein gechlortes Anthrachinon, welches bei 169 bis 170° schmilzt, und in schönen goldgelben Nadeln krystallisirt.

Diese letzteren Verbindungen haben wir noch nicht näher untersuchen können.

375. C. Wachendorff und Th. Zincke: Ueber einige Methyl-derivate des Anthracens.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 6. August.)

Ueber Abkömmlinge des Anthracens, welche an Stelle von einem oder mehreren Wasserstoffatomen CH_3 enthalten, liegen zur Zeit nur wenige Mittheilungen vor; etwas besser bekannt ist eigentlich nur das von Weiler und Fischer ¹⁾ zuerst dargestellte, später auch von Liebermann ²⁾ und von Schultz und Japp ³⁾ erhaltene Methylanthracen, während über ein Dimethylantracen nur kurze vorläufige Notizen von van Dorp ⁴⁾ veröffentlicht worden sind, die sich augenscheinlich auf ein unreines Produkt beziehen.

Durch die Güte des Hrn. Braun, technischem Director der Anilinfabrik von J. Weiler in Ehrenfeld, sind wir in den Stand gesetzt worden, den bisher beschriebenen Methylderivaten einige neue anreihen zu können. Hr. Braun erhielt gelegentlich der Verarbeitung hochsiedender Anilinöle auf Carbazol an Stelle dieser Verbindung eine dem Anthracen sehr ähnliche, stickstofffreie Substanz, welche er uns bereitwilligst zur Untersuchung überliess.

Anfangs hielten wir die Verbindung für einen dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff, da dieselbe einige Mal aus Benzol krystallisirt, bei $208-209^\circ$ schmolz und bei der Analyse Zahlen gab, welche für die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ stimmten, während beim Oxydiren mit Chromsäure ein bei $146-148^\circ$ schmelzendes Chinon entstand. Häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig, Alkohol und Benzol erhöhte indessen bald den Schmelzpunkt auf 200° und die völlig

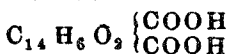
¹⁾ Diese Berichte VII, 1185 und 1195; VIII, 675.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 163 und 169.

³⁾ Diese Berichte X, 1049.

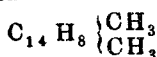
⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 207.

reine Substanz ergab die Zusammensetzung $C_{16} H_{14}$; sie lieferte bei der Oxydation ein Chinon von der Formel $C_{16} H_{12} O_2$, gleichzeitig aber auch 2 Säuren, eine Mono- und eine Dicarbonsäure, welchen die Formeln $C_{15} H_9 O_2 \cdot COOH$ und



entsprechen.

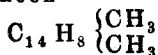
Diese Versuche beweisen das Vorhandensein von 2 Methylgruppen, während die Bildung eines Chinons, welches in seinem Verhalten völlig dem Anthrachinon gleicht, auf ein Anthracenderivat hindeutet. In der That sprechen alle unsere Beobachtungen dafür, dass wir es hier mit einem Dimethylanthracen



und nicht mit dem Dimethylderivat eines anderen Kohlenwasserstoffes $C_{14} H_{10}$ zu thun haben.

Den Kohlenwasserstoff und das Chinon haben wir, wie wir glauben, in reinem Zustand erhalten; die beiden Carbonsäuren dürften, obgleich die Analyse stimmende Zahlen gab, nicht völlig rein gewesen sein; die Eigenschaften der Säure selbst, sowie ihre Salze, machen eine Trennung, resp. Reinigung ausserordentlich schwer.

Das Dimethylanthracen



ist in Alkohol, Benzol oder Eisessig in der Hitze verhältnissmässig leicht löslich, in der Kälte dagegen schwer löslich; heisse Lösungen erstarren beim Erkalten zu einem aus glänzenden, gelblichen Blättchen bestehenden Brei; nach dem Trocknen zeigen die Krystallblättchen einen charakteristischen Atlasglanz, sie schmelzen bei $224-225^\circ$ und sublimiren in ähnlicher Weise wie Anthracen. Mit Pikrinsäure bildet das Dimethylanthracen keine Verbindung; werden beide Substanzen in Benzol gelöst zusammengebracht, so tritt allerdings intensive Rothfärbung ein, beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisiren aber beide unverändert heraus. Durch längeres Kochen mit Chromsäure und Eisessig geht der Kohlenwasserstoff, wie schon oben erwähnt wurde, in das entsprechende Chinon, sowie in Methylanthrachinoncarbonsäure und Anthrachinondicarbonsäure über. Heisse concentrirte Salpetersäure (1.38—1.4 spec. Gew.) wirkt ebenfalls ein, doch scheinen hier keine Oxydationsprodukte, sondern nur Nitroderivate des Kohlenwasserstoffes resp. des Chinons zu entstehen. Sehr energisch ist die Einwirkung von Salpetersäure und chromsauren Kali; wir haben dieselben indessen wegen Mangel an Material nicht weiter verfolgt.

Das Dimethylanthrachinon $C_{14} H_6 O_2 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in kleinen, hellgelben Nadeln, welche

bei 155° schmelzen und in höherer Temperatur in fast farblosen, platten, federförmig gruppirten Nadeln sublimiren. In Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig löst es sich ziemlich leicht, ebenso in heissem Petroleumäther, weniger leicht in kaltem. Gegen Zinkstaub und Kali verhält es sich genau wie das Anthrachinon.

Neben dem Chinon entstehen bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig kleine Quantitäten der Carbonsäuren; in grösserer Menge erhält man dieselben bei andauerndem Kochen des Kohlenwasserstoffs oder des Chinons mit überschüssiger Chromsäure. Zum Trennen beider Säuren benutzt man am besten das Verhalten der Methylantrachinoncarbonsäure, ein in überschüssiger Natron- oder Kalilauge unlösliches oder schwer lösliches Natrium- resp. Kaliumsalz zu bilden, ein Verhalten, welches sie mit der Anthrachinoncarbonsäure theilt. Man löst die Säuren in kohlensaurem Natron, concentrirt und fällt das Salz der Monocarbonsäure durch festes Alkali aus; es scheidet sich in Form eines gallertartigen Niederschlages ab, aus dem durch Salzsäure die Monocarbonsäure abgeschieden werden kann. Durch Lösen in Alkohol und langsames Verdunstenlassen des Lösungsmittels kann sie gereinigt werden. Die Dicarbonsäure bleibt in der alkoholischen Lösung man fällt ebenfalls aus und reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Die Methylantrachinoncarbonsäure $C_{14}H_6O_2 \begin{Bmatrix} COOH \\ CH_3 \end{Bmatrix}$ ist in heissem Alkohol leicht löslich, beim Erkalten oder Verdunsten der Lösung scheidet sie sich in schneeweissen Flocken aus; ähnlich krystallisirt sie aus heissem Eisessig. Sie schmilzt bei $244-246^{\circ}$ und sublimirt in höherer Temperatur theilweise unzersetzt in Form kleiner spitzer Nadelchen.

Die Anthrachinondicarbonsäure $C_{14}H_6O_2 \begin{Bmatrix} COOH \\ COOH \end{Bmatrix}$ bildet kleine gelbliche Würzchen, welche erst über 300° schmelzen; sie ist in Alkohol, Aether, Benzol etc. bedeutend schwerer löslich, als die Methylcarbonsäure; Aether löst nur die frisch gefällte Säure leichter. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ aufgequollene gallertartige Niederschläge. Wird die Lösung der Säure in concentrirter Kalilauge der Luft ausgesetzt, so tritt sofort eine violette Färbung auf, die beim Erwärmen an Intensivität zunimmt. Schmilzt man die Säure mit Aetzkali zusammen, so erhält man eine Schmelze, welche sich mit tiefvioletter Farbe im Wasser löst; Säuren bringen in dieser Lösung einen amorphen braunrothen Niederschlag hervor. Wahrscheinlich entsteht bei diesen Reactionen unter Abspaltung von CO_2 Alizarin, doch ist auch die Bildung von Alizarincarbonsäuren denkbar. Unser Material hat nicht ausgereicht, um diese Verhältnisse eingehender zu studiren.

Wird als Oxydationsmittel an Stelle von Chromsäure und Eisessig das bekannte Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure angewandt, so erhält man ebenfalls Chinon und Chinoncarbonsäuren. Das auf diesem Wege dargestellte Chinon zeigte sich aber verschieden von dem Dimethylantrachinon; es bildete lange, gelbliche Nadeln, die indessen trotz ihres einheitlichen Aussehens keinen constanten Schmelzpunkt zeigten; derselbe schwankte zwischen 175 und 185° und wurde erst nach mehrmaligem Schmelzen leidlich constant (178—181°). Wir glaubten diese Erscheinungen anfangs einfach dadurch erklären zu können, dass das Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure anders wirke, wie reine Chromsäure und unter Abstossung einer Methylgruppe Veranlassung zur Bildung von Methylanthrachinon gäbe, welches wir in nicht völlig reinem Zustande erhalten hätten.

Weitere Versuche zeigten aber bald, dass auch die Oxydation mit Chromsäure und Eisessig nicht immer glatt verläuft, sondern häufig zu complicirteren Produkten führt. Bald erhielten wir bei der Oxydation reines Dimethylantrachinon, bald unter anscheinend denselben Umständen ein anderes Chinon, dessen Schmelzpunkt bei verschiedenen Darstellungen von 170—220° variirte, das aber stets dem Aeussern nach sich als einheitliche Substanz repräsentirte. Nochmalige Oxydation mit Chromsäure oder Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln führten zu keinem constant schmelzenden Produkt. Fractionirte Sublimation liess aber sofort ein Gemenge erkennen; wir erhielten Sublimate, deren Schmelzpunkt sich dem des Dimethylantrachinons näherte, und solche, die fast den Schmelzpunkt des Anthrachinons zeigten. Hiernach kann es nicht zweifelhaft sein, dass unter gewissen Umständen bei der Oxydation der Methylabkömmlinge des Anthrachinons die Methylgruppen ganz oder theilweise abgestossen und durch H ersetzt werden können. Bei einem Versuch ist es uns sogar gelungen, direct das Dimethylantracen zu Anthrachinon zu oxydiren. Auch Liebermann¹⁾ hat bei seinem Methylanthracen ähnliche Beobachtungen gemacht und bei heftiger Wirkung der Chromsäure die Bildung von Anthrachinon beobachtet.

Zu weiteren Versuchen hat leider das uns zu Gebote stehende Material (etwa 20 Gr. reiner Kohlenwasserstoff) nicht gereicht, doch hat Herr Braun uns eine grössere Quantität von Anilinrückständen, in welchem er den untersuchten Kohlenwasserstoff vermuthete, zur Verfügung gestellt. Diese Rückstände bildeten eine dicke, theerartige, halbflüssige Masse; durch häufiges Waschen mit verdünnter Salzsäure waren sie von dem grössten Theil der noch vorhandenen Basen befreit worden. Bei der Destillation ging zunächst Wasser, sowie ein

¹⁾ Am. Ch. Ph. 183. 169.

Gemenge von Benzolkohlenwasserstoffen über. Dann stieg das Thermometer auf 300° , bei welcher Temperatur von Neuem leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe, augenscheinlich durch Spaltung entstanden, übergingen; es traten ferner im Destillat reichliche Mengen salzsaurer Salze verschiedener Basen (Xylidin etc.) auf. Die grösste Menge destillirte über 340° , erstarrte in der Vorlage und wurde nach dem Auspressen auf Dimethylantracen verarbeitet. Es stellte sich hierbei sofort heraus, dass ein Gemenge ganz verschiedener Körper vorlag; neben Kohlenwasserstoffen von unbekannter Natur war in weit grösster Menge ein stickstoffhaltiger Körper von basischen Eigenschaften vorhanden; derselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in rosettenartig gruppirtten Nadeln, welche bei etwa 187° schmelzen; er ist verschieden vom Carbazol und verdient eine genauere Untersuchung.

Ausserdem fand sich noch ein Kohlenwasserstoff, welchen wir für ein Methylantracen $C_{14}H_9.CH_3$ halten müssen. Derselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in dünnen sehr glänzenden Blättchen von schwach gelber Farbe, welche bei $208-210^{\circ}$ schmelzen, sich sublimiren lassen und dann ein aus glänzenden, grünlichen Blättchen bestehendes Sublimat von gleichem Schmelzpunkt geben. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht ein Chinon, welches bei $160-162^{\circ}$ schmilzt und in kleinen wolligen Nadeln krystallisirt. Dieses Chinon stimmt in den Eigenschaften mit dem Methylanthrachinon von O. Fischer (Schmelzp. $162-163^{\circ}$) überein und unser Kohlenwasserstoff würde dann mit dem eingangs erwähnten Methylantracen (Schmelzp. um 200°) identisch sein; die Differenz im Schmelzpunkt könnte durch grössere Reinheit unserer Substanz veranlasst worden sein. Doch sind weitere vergleichende Versuche nöthig.

Auch über die Identität des von van Dorp erhaltenen Körpers mit unserm Dimethylantracen können wir mit Bestimmtheit uns nicht äussern, wir müssen die Aufklärung dieser Verhältnisse weiteren Versuchen vorbehalten.

Was nun die Bildung von Methyl- und Dimethylantracen aus den Anilinölen anbetrifft, so dürften beide Kohlenwasserstoffe wohl als Zersetzungsprodukte complicirter, für sich nicht flüchtiger Xylol-derivate aufgefasst werden; die etwa in Betracht zu ziehenden Punkte wollen wir gelegentlich einer ausführlichen Publikation unserer Versuche erörtern.

An die obige Mittheilung wollen wir noch eine kurze Notiz über ein weiteres Methylderivat des Anthracens, nämlich über ein Methylanthrachinon anreihen. Dasselbe ist, gelegentlich der Verarbeitung von Anthracen in der Alizarinfabrik von Meister, Lucius u. Brüning erhalten und uns von Hr. Dr. Lucius freundlichst

zum Vergleich überlassen worden. Nach unseren Beobachtungen muss dieses Methylanthrachinon verschieden sein von dem von Fischer und von uns dargestellten. Es schmilzt bei 177—179°, krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen haarförmigen Nadeln von hellgelber Farbe und sublimirt in fast farblosen Nadelchen, welche bei 177—178° schmelzen.

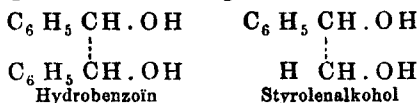
376. P. Hunaeus u. Th. Zincke: Ueber Styrolenalkohol. (Phenylglycol.)

(II. Mittheilung.)

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

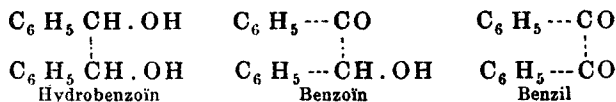
Oxydation des Alkohols: Benzoylcarbinol und Benzoylameisensäure.

Unter den Derivaten, welche durch Einwirkung verschiedener Reagentien aus dem Styrolenalkohol entstehen konnten, schienen uns die durch oxydirende Einflüsse zu erwartenden in erster Linie Interesse zu verdienen. Die Beziehungen unseres Alkohols zu dem Hydrobenzoin, welche durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



liessen nach dieser Richtung hin ganz bestimmte Resultate erwarten.

Das Hydrobenzoin geht bekanntlich bei der Oxydation mit Salpetersäure in Benzoin und Benzil über, indem zuerst eine secundäre Alkoholgruppe und dann auch die zweite in CO verwandelt wird.



Aehnlich musste die Oxydation bei dem Styrolenalkohol verlaufen; nur war hier die Zahl der möglicher Weise entstehenden Verbindungen eine grössere, da derselbe keine symmetrische Formel besitzt, sondern an Stelle von C₆H₅ ein Wasserstoffatom enthält; neben einer secundären Alkoholgruppe hier also eine primäre fungirt.

Erstreckt sich die Oxydation zuerst auf die Gruppe CH.OH und erst in zweiter Linie auf die Gruppe HCH.OH, so konnten die Verbindungen:

