

Diese Constitution ist eine fernere Bestätigung der Analogie zwischen den Naphtalin- und Benzolderivaten, da Couper¹⁾ und später Nölting²⁾ fanden, dass die Substitution der Sulfogruppe für Wasserstoff im Brombenzol zu einer Parabrombenzolsulfosäure führt.

Beim Schmelzen des bromnaphtalinsulfosauren Natriums mit Aetznatron wurde kein Bromnaphtol, sondern nur harzige Zersetzungsprodukte erhalten. Durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung wurde es zum Theil zu Naphtalin reducirt. Kocht man die alkalische Lösung des Salzes mit Zinkstaub, filtrirt das Zink ab, verdampft die Lösung zur Trockne und schmilzt den erhaltenen Rückstand mit Aetzkali, so erhält man eine Schmelze, welche nach dem Auflösen und Ansäuern eine krystallinische Fällung von Nadeln einer phenolartigen, kein Brom mehr enthaltenden Substanz giebt, die weiter untersucht werden soll. Beim Behandeln mit Zinkstaub in saurer Lösung entsteht ein Körper, welcher aus dieser Lösung in schönen, glänzenden Schuppen krystallisirt und mit dessen Untersuchung ich soeben beschäftigt bin.

London, Atlas Works, Hackney Wick, den 22. September 1879.

496. C. Loring Jackson und J. Fleming White: Ueber eine Synthese des Anthracens.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Harvard Universität.]
(Eingegangen am 9. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Synthese des Anthracens ist schon sehr oft bewerkstelligt worden, aber niemals durch eine Methode, die die Constitution vollständig aufzuklären genügt, weil, während viele Versuche zeigen, dass die zwei Kohlenstoffatome an dem einen Kern in der Orthostellung anhaften, keiner über die Stellung im zweiten Kern Rechenschaft giebt ausser der Synthese eines Dioxyanthrachinons von Baeyer und Caro³⁾ aus Phtalsäureanhydrid und Hydrochinon, die die Parastellung sehr unwahrscheinlich macht. Es schien uns daher wünschenswerth, die Einwirkung von Natrium auf Orthobrombenzylbromid zu untersuchen, weil, wenn Anthracen dadurch gebildet würde, die Orthostellung in beiden Kernen bewiesen wäre.

Wird mit Aether verdünntes Orthobrombenzylbromid mit einem Ueberschuss von Natriumscheiben gelinde erwärmt, so tritt eine heftige Reaction ein, und nach kurzer Zeit ist der Geruch des Ortho-

¹⁾ Compt. rend. XLVI, 230.

²⁾ Diese Berichte VIII, 352.

³⁾ Diese Berichte VII, 968.

brombenzylbromids verschwunden; benützt man Toluol als Verdünnungsmittel, so geht dieselbe Reaction so langsam vor sich, dass man ungefähr vierzehn Tage erhitzen muss, um sie zu Ende zu führen; Aether ist darum dem Toluol vorzuziehen. Nachdem der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt ist, bildet das Reactionsprodukt eine gelbe, zähe Masse mit charakteristischem Geruch, die sich durch Destillation mit Wasserdampf in drei Theile scheidet.

Der am leichtesten übergehende Theil A ist ein bis jetzt noch nicht weiter untersuchtes Oel, das nach einiger Zeit in Krystallen erstarrt, die bei ungefähr 51° schmelzen. Die Portion B, die sich im Kühlrohr sammelt und in grösster Menge vorhanden ist, bildet eine weisse, feste Substanz; der dritte Theil C ist ein pechartiger Rückstand. Reinigt man B durch Sublimation so erhält man schöne, weisse Schuppen, die bei ungefähr 180° schmelzen, und ein Gemisch von Anthracen und Anthracendihydriir zu sein scheinen, denn durch die gewöhnliche Methode das Dihydriir in Anthracen umzuwandeln, d. h. durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade, wird viele Schwefligsäure frei gemacht, und der Schmelzpunkt des so behandelten Produktes liegt (nach nochmaliger Sublimation) genau bei 213° , dem Schmelzpunkt des reinen Anthracens.

Die bei 180° schmelzenden Schuppen (oder die ursprüngliche, zähe Masse) liefern durch Oxydation mit in Eisessig gelöster Chromsäure und Sublimation des Produktes lange, gelbe Nadeln, die genau bei dem Schmelzpunkt des Anthrachinons, 273° , schmelzen und 80.67 pCt. Kohlenstoff anstatt 80.75 und 4.21 pCt. Wasserstoff anstatt 3.84 enthalten, sie sind daher Anthrachinon; der grösseren Sicherheit wegen haben wir dieses Anthrachinon weiter in das Dibromid, und dieses durch Schmelzen mit Aetzkali in Alizarin verwandelt.

Durch diese Synthese haben wir bewiesen, dass die zwei Kohlenstoffatome im Anthracen mit beiden Benzolkernen in der Orthostellung verbunden sind.

Sehr auffallend ist die Abwesenheit von Phenanthren resp. Phenanthrenchinon unter den Produkten dieser Reaction; wenigstens haben wir bis jetzt keine Spur davon unter unseren Anthracenderivaten nachweisen können; ehe wir aber behaupten können, dass es bei dieser Synthese gar nicht entstehe, müssen wir natürlich die secundären Produkte erst eingehender untersuchen. Zu diesem Zwecke werden wir im nächsten Semester Versuche in viel grösserem Massstabe anstellen, deren Resultate einiges Interesse haben dürften besonders des Zweifels wegen, den Merz und Weith¹⁾ kürzlich über die übliche Phenanthrenformel erhoben haben.

¹⁾ Merz und Weith, diese Berichte XII, 678.

Wir beabsichtigen auch die Einwirkung von Natrium auf die anderen Brombenzylbromide zu studiren. Versuche mit der Paraverbindung sind schon im Gange und hoffen wir die Resultate sehr bald der Gesellschaft vorlegen zu können.

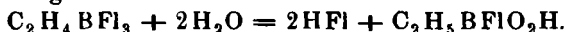
Cambridge, Vereinigte Staaten, Amerika, Aug. 26./12. 1879.

497. C. Counciler: Zur Berichtigung.

(Eingegangen am 11. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

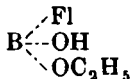
In einer Mittheilung über Fluorbor säureäthylen (diese Berichte XII, 1586) gibt Hr. Landolph an, diese Verbindung bilde sich durch Einwirkung von Fluorborgas auf Aethylen bei einer Temperatur von 25 — 30° unter der direkten Einwirkung des Sonnenlichts; die Zusammensetzung dieses Körpers, dem er die Formel $C_2H_5BFIO_2$ zuschreibt, leistet der Werthigkeit der Elemente nicht Genüge.

Es ist zunächst klar, dass ein sauerstoffhaltiger Körper wie $C_2H_5BFIO_2$ nicht aus BFl_3 und C_2H_4 allein entstehen kann; aus diesen beiden Gasen bildet sich vielmehr Fluorboräthylen, eine Verbindung, deren Kenntniss wir Hrn. Landolph verdanken (diese Berichte X, 1314). Durch die Einwirkung feuchter, d. h. wasserhaltiger Luft (diesen Umstand hat Hr. Landolph zu erwähnen vergessen) entsteht jedoch hieraus neben Fluorwasserstoff ein sauerstoffhaltiges Produkt:

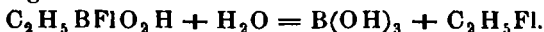


Wie man sieht, unterscheidet sich diese Formel von der des Hrn. Landolph nur durch den Mehrgehalt von 1 At. Wasserstoff, welcher nach den Resultaten der Elementaranalyse leicht übersehen werden konnte.

Somit ist die Zusammensetzung dieses Körpers von der Art, dass der Werthigkeit der Elemente Genüge geleistet wird; unter der gewöhnlichen Annahme, dass das Bor dreiwertig sei, kann man obige Formel z. B. auch folgendermassen schreiben:



Hiernach erklärt sich auch ungezwungen die von Hrn. Landolph beobachtete Thatsache, dass der Körper bei weiterer Einwirkung von Wasser sich glatt mit diesem umsetzt in Borsäure und Fluoräthyl:



Tharand, den 9. October 1879.