

wirkt erst der Schwefel eine Schwefelwasserstoff-Entwicklung resp. die Ueberführung in den Thioharnstoff.

Auch bei den aliphatischen Aminen scheint, wie beim Aethylamin gefunden wurde, dieses der Fall zu sein.

Die geringe Menge Schwefel, die zur Thioharnstoff-Bildung notwendig ist, lässt schliessen, dass vielleicht zuerst ein Additionsproduct entsteht, welches sofort wieder Schwefel unter gleichzeitiger Schwefelwasserstoff-Abspaltung frei macht etc. Es scheint also eine sogenannte katalytische Wirkung vorzuliegen.

Ich halte diese Arbeit noch nicht für abgeschlossen, sondern werde dieselbe nach den verschiedensten Richtungen hin fortsetzen.

352. Ed. Lippmann und F. Fleissner: Ueber die Ketone des Anthracens.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 10. August.)

Wenn zwei Benzolkerne durch zwei Methingruppen zu einem neuen sechsgliedrigen Ring gebunden werden: so erhalten wir die für das Anthracenmolekül charakteristische Structurformel. Wird dann ein Wasserstoffatom durch einen Säurerest substituiert, so sind bekanntlich drei Isomere denkbar, je nachdem sich die entsprechende CH-Gruppe, in welcher der Ersatz des Wasserstoffs stattgefunden, in der α -, β -, γ -Stellung befindet. Unsere Arbeit soll die Kenntniss solcher Ketone anbahnen, um dann die Isomeriefrage weiter studiren zu können.

Wir benützten die bekannte Methode von Friedel und Craft zur Darstellung der Ketone, indem wir, einer Angabe von Elbs¹⁾ folgend, die theoretisch erforderliche Menge Chloraluminium, welches nach Gattermann bereitet war, in einer Lösung des Anthracens in viel Schwefelkohlenstoff suspendirten. Nachdem der Kolben mit einem Kühler verbunden war, wurde die entsprechende Menge Chlorbenzoyl langsam eingetragen, oder besser mittels Scheidetrichter zutropfen gelassen. Es entweicht bald Salzsäure, deren Menge beim nachträglichen Erhitzen auf dem Wasserbade erheblich zunimmt. Die Farbe des nach der Destillation zurückgebliebenen Kolbeninhalts war schwarz. Derselbe wurde zunächst mit feuchter Luft, dann durch Wasser zersetzt. Man erhält so ein schmieriges, schwarzbraunes Product, welches zunächst mit Wasser gewaschen, dann an der Luft getrocknet wurde. Dasselbe erwies sich in Alkohol, Benzol, Chloro-

¹⁾ Synthetische Darstellungsmethoden von Kohlenstoffverbindungen II, 142.

form sehr schwer löslich, nur aus viel siedendem Xylol konnte es gereinigt werden. Wir extrahierten dasselbe im Soxhlet-Apparat mit Alkohol, wobei eine harzartige, rothbraune Substanz in Lösung geht, während der in der Papierhülse befindliche Rückstand wiederholt aus Xylol umkrystallisirt wurde, da derselbe von den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht aufgenommen wird.

Wir erhielten gelbe, auch braune Nadeln, die über 300° schmelzen, von concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe gelöst werden, die bei Zusatz von Wasser jedoch verschwindet.

0.1545 g Sbst.: 0.4927 g CO_2 , 0.0706 g H_2O .

0.1526 g Sbst.: 0.4880 g CO_2 , 0.0690 g H_2O .

0.1544 g Sbst.: 0.4915 g CO_2 , 0.0705 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Ber. C 87.04, H 4.66.

Gef. » 86.97, 87.21, 86.81, » 5.07, 5.02, 5.07.

Obgleich nur ein Mol.-Gew. Benzoylchlorid abgewogen wurde, hatte sich, wie die Analyse zeigt, doch ein Dibenzoylanthracen gebildet! Dieses Resultat findet nur dann eine befriedigende Erklärung, wenn man annimmt, dass das Rohproduct unverändertes Anthracen enthält, dessen Nachweis, bei Gegenwart von Harzen und Schmieren, auf Schwierigkeiten stösst.

Was die oben erwähnte alkoholische Lösung betrifft, so enthält diese, neben den schon erwähnten Verunreinigungen, eine kleine Menge Benzoylanthracen, zu dessen rationeller Gewinnung folgendes Verfahren führt:

50 g Anthracen wurden in 750 ccm Schwefelkohlenstoff suspendirt, 40 g Benzoylchlorid zugefügt und 80 g frisch bereitetes Aluminiumchlorid langsam innerhalb 3—4 Stunden zugefügt. Nach jedesmaligem Zusatz wird der Kolben tüchtig durchgeschüttelt. Wenn der Kolbeninhalt 12 Stunden gestanden hat, wird der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und der erstere in eine Porzellanschale überführt. Beim Stehen an feuchter Luft geht rasch die schwarze Farbe des Kuchens in Gelb über. Man zertheilt denselben und trägt das Pulver langsam in Wasser ein, fügt concentrirte Salzsäure zu und saugt mit der Wasserpumpe den hellgelben Niederschlag ab. Derselbe wird, nachdem er auf Porzellanplatten vollkommen getrocknet ist, mit Alkohol im Soxhlet-Extractionsapparat extrahirt. Nach längerer Zeit scheiden sich braunrothe Nadeln aus, welche als Benzoylanthracen oder Anthraphenon angesehen werden müssen, während der in der Papierhülse zurückgebliebene Rückstand unreines Dibenzoylanthracen vorstellt, welches aus Xylol, wie oben erwähnt, gereinigt werden kann. Da die erstere Verbindung sehr schwer von Weingeist aufgenommen wird, so ist es vortheilhafter, dieselbe aus wenig heissem Benzol umzukrystallisiren. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation erhält man hellgelbe Nadeln, während die Mutterlauge braun gefärbt erscheint. Wir er-

hielten 25 g oder 50 pCt. des angewandten Anthracens als Anthraphenon. Dasselbe krystallisirt in bei 135—140° schmelzenden, kleinen Nadeln: Da ihr Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch gefunden wurde, so ist es möglich, dass hier eine geringe Verunreinigung mit Anthracen vorliegt. Um diese zu entfernen, wurde das Keton schliesslich aus Essigester umkrystallisirt. Die jetzt erhaltene Verbindung zeigt dasselbe Aussehen, schmilzt aber scharf bei 138° und gab bei der Elementaranalyse die gewünschten Resultate:

0.1601 g Sbst.: 0.5241 g CO₂, 0.0753 g H₂O.

0.1416 g Sbst.: 0.4645 g CO₂, 0.0660 g H₂O.

C₁₄H₉.CO.C₆H₅. Ber. C 89.36, H 4.96.

Gef. » 89.27, 89.46, » 5.22, 5.17.

Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine charakteristisch blaugrüne Färbung, die gegen Wasser unbeständig ist.

Was die Hydrirung des Anthraphenons betrifft, so wurden die hierauf bezüglichen Versuche mit Natrium und viel Amylalkohol ausgeführt. Das neue Product erscheint löslich in Amylalkohol. Letzterer wird durch Destillation mit Wasserdämpfen von ersterem getrennt. Die bisher ausgeführten Analysen zeigten, dass die gewünschte Verbindung durch eine kohlenstoffreichere, vielleicht Anthracen, verunreinigt sei.

Weitere Versuche, die hiermit vorbehalten werden, sollen aufklären, ob hier ein Carbinol, C₁₄H₉.CH(OH).C₆H₅, oder ein Pinakon, (C₁₄H₉)₂C(OH).C(OH)(C₆H₅)₂, entsteht.

358. M. Scholtz: Sterische Hinderung chemischer Reactionen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 7. August.)

Die früheren Versuche¹⁾ über die Einwirkung von Dibromiden auf Amine haben gezeigt, dass 1.4-Dibromide mit primären aromatischen Aminen unter Bildung eines fünfgliedrigen Ringes reagiren, wenn die Aminogruppe keinen Orthosubstituenten besitzt; dass die Ringbildung aber ausbleibt, wenn ein Orthosubstituent vorhanden ist, was dann zur Bildung von Derivaten von 1.4-Diaminoverbindungen führt. Da die Neigung zur Bildung von viergliedrigen Stickstoff-Kohlenstoff-Ringen eine bei weitem geringere ist, als zur Bildung fünfgliedriger Ringsysteme, so war bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf primäre aromatische Basen nicht ein so eindeutiger Verlauf der Reaction zu erwarten, wie er sich bei 1.4-Dibromiden hatte

¹⁾ Diese Berichte 31, 414, 627, 1154, 1707; 32, 848.