

## 292. W. A. van Dorp: Ueber eine neue Synthese des Anthracens.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

In einer unlängst veröffentlichten Notiz über das Dimethylanthracen\*) erwähnte ich, dass ein bei dieser Reaction entstehendes Oel, wahrscheinlich von der Formel  $C_{16}H_{18}$ , durch glühende Röhren geleitet unter H Abspaltung in Dimethylanthracen überging.

Es gelang mir nicht, diese interessante Reaction aufzuklären, da das Oel bei der Untersuchung seines hohen Siedepunktes wegen zu grosse Schwierigkeiten bot. Ich entschloss mich daher, die analoge Synthese des Anthracens aus Benzylchlorid einem genaueren Studium zu unterwerfen und namentlich den dabei entstehenden, bei  $282^{\circ}$  siedenden, flüssigen Kohlenwasserstoff  $C_{14}H_{14}$  zu untersuchen. Denn wahrscheinlich ist dieser homolog mit dem oben erwähnten Oele, und es war zu erwarten, dass er, analog mit jenem, in der Glühhitze unter H-Abspaltung Anthracen geben würde.

Meine Erwartung ist nicht getäuscht; ich bin so zu einer Synthese des Anthracens gelangt, die vom theoretischen und vielleicht auch vom technischen Standpunkt aus von Interesse ist.

Indem ich nach Limpricht's Angaben\*\*) verfuhr, gelang es mir nach wiederholter Destillation des Rohproductes ein bei ungefähr  $280^{\circ}$  siedendes Oel von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{14}$  abzuscheiden. Ueber glühenden Bimstein geleitet, liefert es reichliche Mengen Anthracen unter H-Entwicklung.

Graebe und Liebermann scheinen in ihrer Arbeit über Anthracen\*\*\*) anzunehmen, dass dieser flüssige Kohlenwasserstoff Dibenzyl sei, was aber mit seinen physikalischen Eigenschaften nicht übereinstimmt. Er könnte ferner eins der isomeren Ditolye oder Benzyltoluole sein. Die Oxydation bot am meisten Aussicht diese Frage zu erledigen, weshalb ich das Oel mittelst  $K_2Cr_2O_7$  und  $H_2SO_4$  oxydirte. Das Oxydationsproduct war eine feste graue Masse, die mit verdünnter Natronlauge digerirt und filtrirt wurde; das Filtrat gab auf Zusatz von Salzsäure einen voluminösen Niederschlag, der, nachdem er zwei Mal aus Wasser umkrystallisirt war, kleine glänzende Nadeln lieferte, welche den Schmelzpunkt und die Zusammensetzung der unlängst von Zincke beschriebenen Benzoylbenzoesäure besaßen.

Es konnte hiernach der flüssige Kohlenwasserstoff kaum etwas anderes als Benzyltoluol sein. Diese Vermuthung war leicht zu prüfen, da das Benzyltoluol beim Leiten durch glühende Röhren dann ebenfalls Anthracen geben musste.

\*) Diese Berichte V, 674.

\*\*) Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. CXXXIX, 307.

\*\*\*) Ann. d. Chem. u. Ph. Suppl. Bd. VII, 314.

Ich stellte deshalb genau nach Zincke's Vorschrift\*) Benzyltoluol dar und leitete das bei 275° bis 280° constant Siedende, das einer Analyse zufolge fast reines Benzyltoluol war, durch bis zur schwachen Rothgluth erhitzte Röhren, die mit Bimsteinstückchen angefüllt waren. Wendet man eine glühende Schicht von etwa 2 Decimetern an, so condensirt sich im vorderen kalten Theil ein fester Kohlenwasserstoff, der von einem Oel durchtränkt ist. Das entweichende Gas ist reiner Wasserstoff.

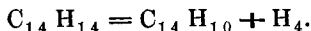
Das Flüssige wurde vom Festen durch Absaugen getrennt. Letzteres lieferte nach einmaliger Krystallisation aus Eisessig glänzende, etwas gelblich gefärbte Blättchen, die bei 213° schmolzen; die Analyse ergab:

Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_{10}$ .
94,38	94,38
5,85	5,62

Durch die Pikrinsäureverbindung, durch die Umwandlung in das bei 275° schmelzende Anthrachinon und die Bildung von Alizarin beim Schmelzen der Anthrachinonsulfosäure mit Kali wurde die Identität mit Anthracen bewiesen.

Sehr auffallend ist die Leichtigkeit, mit der das Anthracen auf diesem Wege rein erhalten werden kann, während bekanntlich die Reindarstellung von Anthracen aus Steinkohlentheer eine sehr mühsame Arbeit ist; ich glaube daher, dass man diese Synthese mit Vortheil in Anwendung wird bringen können, wo es sich darum handelt, schnell kleine Mengen reines Anthracen zu erhalten.

Unter den Verhältnissen, unter denen ich bis jetzt arbeitete, wird aus dem Benzyltoluol eine Ausbeute von ungefähr 10 pCt. an Anthracen erzielt; das Oel aber, das überdestillirt, verhält sich, von Neuem der Glühhitze ausgesetzt, genau wie Benzyltoluol, es liefert wieder Anthracen in gleicher Menge, so dass ich nicht anstehe, die Reaction als eine einfache Condensation unter H-Abspaltung zu betrachten:



Welches der möglichen Isomeren von der Formel  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  das Zincke'sche Benzyltoluol ist, darüber ist nichts Näheres bekannt\*\*); welche Formel man aber auch für dasselbe annehmen mag, aus keiner lässt sich durch Entziehung von H die bisher angenommene, von Graebe und Liebermann aufgestellte erste Strukturformel des Anthracens\*\*\*) herleiten. Ostermayer und Fittig†) gelangen in ihrer unlängst publicirten Notiz über ein isomeres

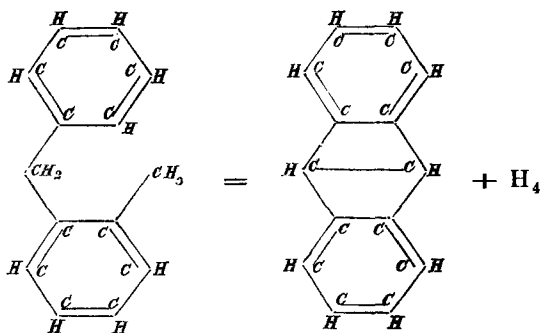
\*) Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. CLXI, 93.

\*\*\*) Vergl. Zincke Ann. Chem. u. Ph. CLXI, 96.

\*\*\*) Vergl. Ch. u. Ph. Suppl. Bd. VII, 313.

†) Diese Berichte V, 933.

Anthracen ebenfalls zu dem Schluss, dass dem Anthracen eine andere als die bisher angenommene Constitutionsformel zukommen müsse. Mit der zweiten von Graebe und Liebermann aufgestellten Constitutionsformel für das Anthracen lässt sich dagegen dessen Synthese aus Benzyltoluol leicht in Uebereinstimmung bringen, wenn man annimmt, dass das Benzyltoluol ein 1,2 Derivat des Benzols ist.



Berthelot hat\*), indem er Toluol durch glühende Röhren leitete, neben anderen Produkten Anthracen und eine bis 270° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{14}$  erhalten; es ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass diese Flüssigkeit Benzyltoluol war und dass bei dieser Reaction zuerst erhebliche Mengen dieses Kohlenwasserstoffs sich bilden, die dann theilweise zu Anthracen condensirt werden\*\*).

Es wird die Synthese des Anthracens aus dem Benzyltoluol sich ohne Zweifel auf die höheren Homologen ausdehnen lassen; die Bildung des Dimethylanthracens aus dem flüssigen Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{18}$ , der als Xylylxylol aufzufassen ist, kann als Beweis dafür gelten.

Aber auch nach einer anderen Richtung lässt sich die Reaction vielleicht verallgemeinern, wenn Körper wie Hydrobenzoin, Ditolyl u. s. w. einer ähnlichen Condensation fähig sind.

Organisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

\*) Ann. Ch. u. Ph. Bd. CXLII, 254.

\*\*) In Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Behr habe ich einige Versuche angefangen, das Benzyltoluol aus dem Steinkohlentheer, in dem seine Gegenwart vermuthet werden kann, zu isoliren, oder wenigstens durch die Ueberführung in Anthracen seine Gegenwart darzuthun. In den bis jetzt untersuchten Oelen haben wir es aber nicht auffinden können. — Diese Oele enthielten ziemlich beträchtliche Mengen Acenaphten, so dass wir in der Lage sind, diesen interessanten Kohlenwasserstoff genauer untersuchen zu können.