

231. Br. Radziszewski: Ueber die relative Stellung der Seitenketten in Zincke's Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 13. Juni.)

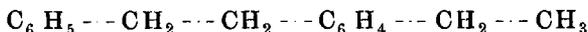
Im 8. Hefte dieser Berichte haben die HH. Kollaritz und Merz eine neue und sehr interessante Bildungsweise der Ketone beschrieben. Unter den in dieser Weise erhaltenen Verbindungen ist es das Benzoyltoluol-Keton, welches insbesondere in Folge seiner Identität mit dem Oxydationsprodukt des Benzyltoluols und seines Verhaltens gegen Natronkalk ein vorzügliches Interesse darbietet. Schon aus dem Umstand, dass Benzoyltoluol in Benzol und β -Toluylsäure zerfällt, könnte man schliessen, dass auch das Benzyltoluol der Reihe para (1—4) angehört. Die HH. Kollaritz und Merz haben diese Ansicht nicht ausgesprochen, wahrscheinlich, weil sie bei Anwendung einer so hohen Temperatur und eines so kräftigen Agens wie der Natronkalk, eine Umsetzung der Gruppen vermutheten, was auch nicht ohne Analogie ist. Die Vorsicht in dieser Beziehung ist um so mehr gerechtfertigt, weil Alizarin und Purpurin bei der Oxydation Phtalsäure liefern, welche den letzten Arbeiten Baeyer's gemäss mit Hydrochinon Chinizarin giebt. Aus Chinizarin, Alizarin und Purpurin erhält man Anthracen, welches wiederum, wie es van Dorp erwies, mit Benzyltoluol im Zusammenhange steht. Die Voraussetzung also, dass Benzyltoluol der Reihe meta (1—2) angehört, schien wahrscheinlich zu sein. Die Lösung dieser Frage ist von grosser Bedeutung gerade in Folge des Zusammenhanges zwischen dem Benzyltoluol und dem Anthracen, und deshalb bin ich bereits seit einiger Zeit mit der Untersuchung der relativen Stellung der Seitenketten in Zincke's Kohlenwasserstoffen beschäftigt. Bei dieser Gelegenheit muss ich erwähnen, dass mein Assistent Hr. K. Zaleski bei Wiederholung der Arbeiten Zincke's und insbesondere bei der Darstellung des Diphenylmethans aus gleichen Theilen Chlorbenzyl, Benzol und granulirtem Zink die Entstehung geringer Mengen von Anthracen beobachtete.

Während die HH. Kollaritz und Merz als Ausgangspunkt ein Keton von unbekannter Struktur nahmen und seine Struktur, sowie dessen Identität mit Zincke's Keton zu beweisen suchten, nahm ich ein Keton von bekannter Struktur als Ausgangspunkt und lenkte meine Aufmerksamkeit auf seine Eigenschaften und Oxydationsprodukte. Ich gestehe, dass ich bei der Bildung des Parabenzoyltoluolketons nur einen negativen Beweis zu erlangen hoffte, dass Benzyltoluol nicht der Reihe para angehöre. Die Versuche aber führten mich zu einer anderen Ansicht.

β -Toluylsaures Calcium und benzoesaures Calcium innig gemengt, wurden der Destillation unterworfen. Das durch Fraktionirung er-

haltene und gereinigte Produkt erwies sich als ganz reines Parabenzytoluol. Dieses Keton $C_6H_5---CO---C_6H_4P---CH_3$ ist eine etwas gefärbte, angenehm riechende Flüssigkeit, von constantem Siedepunkt $310-312^{\circ}C$. Ein Theil dieses Ketons, seit einigen Wochen der Ruhe überlassen, krystallisirt allmählig. Das zu den weiteren Versuchen angewandte Keton war eine Flüssigkeit. 12 Gr. derselben wurden der Oxydation mittelst zweifach chromsauren Kaliums und verdünnter Schwefelsäure ausgesetzt. Schon nach 24stündigem ununterbrochenem Kochen war die ganze Oxydation beendet. Die erhaltene organische Säure, nach Zincke's Verfahren gereinigt, erwies sich in allen Punkten als identisch mit der Benzoylbenzoesäure. Der Schmelzpunkt, die Löslichkeit, die Krystallisations- und Sublimationsweise, sowie die Analyse des Baryumsalzes, welches der Formel $(C_{13}H_9O_3)_2Ba + 2H_2O$ entspricht, dienen als Kriterien zur Identification dieser Säuren. Es kann hiermit keinem Zweifel unterliegen, dass diese Säure Parabenzylbenzoesäure und der Kohlenwasserstoff Parabenzytoluol $C_6H_5---CH_2---C_6H_4P---CH_3$ ist.

Um in Betreff der Struktur dieser Art von Kohlenwasserstoffen allgemeinere Schlüsse erlangen zu können, unterwarf ich unter verschiedenen Bedingungen mehr als 100 Gr. des von mir aus Aethylbenzol erhaltenen Kohlenwasserstoffes

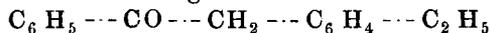


der Oxydation. Aus den erhaltenen Daten, worüber ich zukünftig Näheres mitzuthellen beabsichtige, ergibt sich, dass dieser Kohlenwasserstoff hauptsächlich folgende Körper liefert:

1) Parabenzylbenzoesäure als Hauptprodukt. Höchst wahrscheinlich entwickelt die von mir zur Zeit noch nicht im reinen Zustande erhaltene Säure, $C_6H_5---CO---CO---C_6H_4---CO(OH)$, Kohlensäureanhydrid und verwandelt sich in Parabenzylbenzoesäure, was die Zugehörigkeit meines Kohlenwasserstoffes zur Reihe des Benzyltoluols zur Genüge beweist.

2) Terephtalsäure, welche sich bestimmt, obgleich in verhältnissmässig geringen Mengen dabei bildet.

3) Eine Ketonverbindung von der Formel



oder $C_6H_5---CH_2---CO---C_6H_4---C_2H_5$,

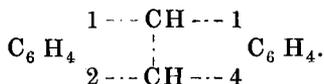
was noch zu ermitteln ist. Diese Verbindung besitzt einen angenehmen, gleichzeitig an Pilze und Bergamottöl erinnernden Geruch. Krystallisirt aus Aether in durchsichtigen rhombischen Krystallen von dem Schmelzpunkt $120^{\circ}C$.

4) Ausserdem Benzoesäure, Kohlensäureanhydrid in grosser Quantität und vielleicht noch andere Verbindungen, die meiner Aufmerksamkeit bis jetzt entgangen sind.

Aus diesen Studien, inclusive der Beobachtungen der HH.

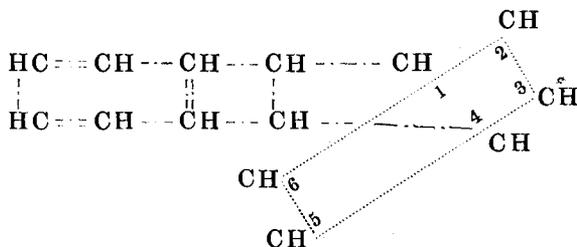
Kollaritz und Merz, erfolgt, dass die neuen aromatischen Kohlenwasserstoffe zweifellos der Reihe para angehören. Berücksichtigt man diese Beobachtungen und wendet man sie zur Erklärung der Struktur des Anthracens an, so gelangt man zum Schluss, dass daselbe aus zwei Benzolkernen, welche durch die Gruppe CH---CH---

vereinigt sind, besteht. Diese Gruppe hält das Benzol einerseits in der Stellung meta, andererseits in der Stellung para, so dass die Struktur des Anthracens sich folgendermassen gestaltet:



Es scheint hier an Symmetrie zu mangeln, was in einer so beständigen Verbindung höchst unwahrscheinlich wäre. Man darf aber nicht ausser Acht lassen, dass das Molekül im Raume und nicht auf der Ebene besteht.

Stellt man sich z. B. das Benzol nicht als Sechseck, sondern als Parallelogramm vor, so wird die Symmetrie im Molekül des Anthracens ersichtlich:



Hydrochinon gehört in die Reihe para (Petersen). Die Hydroxyle des Chinizarins können somit in obiger Formel nur die Stellung 2—5 oder 6—3 einnehmen, was dasselbe ist. Im Alizarin müssten sie die Stellung 6—5 oder 6—2 einnehmen. Diese Formel erweist noch die Möglichkeit einer mit Alizarin isomeren Verbindung, welche dasselbe Anthracen lieferte. Purpurin entspricht der Stellung 6—5—3 und nur dieser Stellung. Die mit ihr isomere Verbindung müsste entweder (OH)₃ nicht in einem Kern erhalten oder sich als ein Derivat des Isoanthracens erweisen, dessen Existenz Schmidt an den Tag legte. Endlich haben sowohl Alizarin, Purpurin, wie auch Chinizarin die Hydroxyle in dem Benzolkern, welcher sich der

Gruppe CH---CH in der Stellung 1—4 anschliesst.

Lemberg, am 10. Juni 1873.