

analog, sie liefert dieselben Produkte, nur erhält man ausserdem Ströme von Salzsäure und etwas Phenylsenföf, das seine Entstehung der Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf Sulfo-carbanilid verdankt.

Ein Vergleich der Reactionen des Carbodiphenylimids mit denen des einfachen Cyanamids zeigt eine auffallende Uebereinstimmung. Mit Wasser liefert letzteres Harnstoff, mit Ammoniak Guanidin, mit Schwefelwasserstoff, wie Baumann¹⁾ kürzlich gezeigt hat, Sulfo-harnstoff. Die Structur des Carbodiphenylimids glaube ich durch seine Bildung und Umsetzungsverhältnisse festgestellt zu haben; wenigstens lässt sich eine andere Formel, ohne Annahme bei Bildung und Umsetzung sich wiederholender intramolekularer Umgruppierungen nicht aufstellen. Auf Grund der Analogie gewinnt daher die Structur-

formel $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$ für das Cyanamid einen hohen Grad von Wahr-

scheinlichkeit. Immerhin ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass ein Körper von der Formel $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ sich bei gewissen Re-

actionen ebenso verhält, wie einer von der Structur $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$

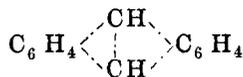
Die Frage wird durch die Darstellung und das Studium der Reactionen eines mit dem Carbodiphenylimid Isomeren der Entscheidung näher gebracht werden. Ein solches kann durch Einwirkung von Chlorcyan auf Diphenylamin entstehen; ich habe bereits Versuche in dieser Richtung angestellt und hoffe bald darüber berichten zu können.

Zürich, December 1873.

4. Arno Behr und W. A. van Dorp. Zur Constitution des Anthracens.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn van Dorp.)

Die Frage nach der Constitution der Anthracens ist in letzterer Zeit mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Während die Formel



noch immer den Synthesen und Reactionen des Anthracens am besten Rechnung trägt, schien die früher gemachte Annahme, dass die beiden

¹⁾ Mittheilung auf der Naturforscherversammlung in Wiesbaden.

CH-Gruppen in benachbarte Kohlenstoffatome der beiden Benzolkerne eingreifen, aufgegeben werden zu müssen. Die Herren Kollarits und Merz¹⁾ hatten nämlich gefunden, dass das feste Tolyphenylketon mit Natronkalk erhitzt in Paratoluylsäure und Benzol zerfällt, mithin der Parareihe angehört²⁾. Da nun aber andererseits dieses Keton bei der Oxydation dieselbe Benzoylbenzoëssäure liefert, wie das Benzyltoluol, so gehört auch letzteres zur Parareihe. Die Condensation endlich dieses Benzyltoluols zu Anthracen in der Hitze³⁾ macht es wahrscheinlich, dass im Anthracen die beiden CH-Gruppen wenigstens in einem Benzolkern die Parastellung zu einander haben.

Sostand die Frage, als wir fanden, dass die beiden von Kollarits und Merz dargestellten Tolyphenylketone in der Hitze sich gegen Bleioxyd und Zinkstaub sehr verschieden verhalten⁴⁾. Die flüssige Modification liefert Anthrachinon resp. Anthracen, die feste nicht. Da nun das Benzyltoluol und das feste Tolyphenylketon in dieselbe Reihe gehören, so war die Thatsache, dass das Benzyltoluol und das flüssige Keton in Anthracenderivate umgewandelt werden konnten, während dies bei dem festen Keton nicht gelang, sehr auffallend; am Einfachsten liessen sich diese Verhältnisse so erklären, dass man annahm, das Zincke'sche Benzyltoluol bestehe aus zwei Isomeren, das eine gebe in der Glühhitze Anthracen, das andere bei der Oxydation die bekannte Parabenzoylbenzoëssäure. Wirklich haben nun die HHrn. Plascuda und Zincke vor Kurzem⁵⁾ den Nachweis geliefert, dass das von Zincke dargestellte Benzyltoluol ein Gemenge zweier Isomeren sei, indem sie neben der Para- noch eine isomere Benzoylbenzoëssäure auffanden.

Wir von unserer Seite haben das Verhalten der beiden Tolyphenylketone näher untersucht. Sie wurden durch Krystallisation und fractionirte Destillation so weit wie möglich von einander getrennt. Begreiflicher Weise gelingt es nicht, die flüssige Modification ganz frei von der festen zu erhalten.

Das flüssige Keton lieferte mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 oxydirt neben Parabenzoylbenzoëssäure noch die zweite von Zincke beschriebene β -Benzoylbenzoëssäure, welche an ihrer charakteristischen Eigenschaft, über H_2SO_4 getrocknet bei $85-87^\circ$, nach dem Erhitzen auf 100° aber bei 128° zu schmelzen, leicht erkannt wurde. Auffallend

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 538.

²⁾ Der von Hrn. Radziszewski eingeschlagene Weg, die Constitution der Benzyltoluolderivate zu erforschen, ist deshalb nicht entscheidend, weil seine Substanzen offenbar nicht ganz rein waren. Durch Destillation von paratoluylsaurem und benzoësaurem Calcium erhält er eine bei $310-312^\circ$ siedende Flüssigkeit, welche allmählig Krystalle absetzt, mithin noch ein Gemenge verschiedener Substanzen war. Dieses Oel hält er für reines Paratolyphenylketon.

³⁾ Ann. Chem. u. Pharm. CLXIX, 207.

⁴⁾ Diese Ber. VI, 753.

⁵⁾ Diese Ber. VI, 906.

war die verhältnissmässig geringe Menge dieser leicht schmelzbaren Säure, welche wir erhielten; wir glauben, dass der Grund in ihrer leichten Zerstorbarkeit zu suchen ist. Wenn, was sehr wahrscheinlich ist, diese Säure der 1,2 Reihe angehört, so kann es nicht Wunder nehmen, dass sie gegen $K_2 Cr_2 O_7$ und $H_2 SO_4$ wenig beständig ist. Dies wird auch wohl hauptsächlich der Grund sein, weshalb sie bisher übersehen worden ist; Plascuda und Zincke geben selbst an, dass man zu ihrer Darstellung die Oxydation nicht zu weit gehen lassen soll. — Nicht ganz zutreffend scheint es uns daher zu sein, wenn man, wie Plascuda und Zincke thun, aus der Menge der gebildeten β -Benzoylbenzoësäure einen Schluss zieht auf die ursprünglich vorhandene Menge des zugehörigen Benzyltoluols, von dem bei der Oxydation immer ein erheblicher Theil weiter zersetzt werden wird.

Oxydirt man das flüssige Tolyphenylketon mit MnO_2 und $H_2 SO_4$, zieht das gebildete Oxydationsprodukt mit Benzol aus und behandelt nach dem Verdampfen des Letzteren das Produkt mit Kalilauge, so bleibt eine nicht unerhebliche Menge Anthrachinon zurück (wir fanden etwa 4 pCt. des angewendeten Ketons). Die aus der kalischen Lösung gefällte Säure war nahezu reine Parabenzoylbenzoësäure; β -Benzoylbenzoësäure konnte nicht nachgewiesen werden. Die Bildung von Anthrachinon auf diesem Wege (Paraketon in gleicher Weise behandelt giebt kein Anthrachinon) ist vorzüglich deshalb von Interesse, weil sie den Zusammenhang zwischen β -Benzyltoluol und Anthracen in einer Reaction zeigt, bei der extreme Temperaturen vermieden werden. Plascuda und Zincke haben bei der Oxydation des Benzyltoluols mit $K_2 Cr_2 O_7$ und $H_2 SO_4$ ebenfalls die Bildung von Anthrachinon beobachtet; auch in diesem Fall sind wir der Ansicht, dass das Anthrachinon ein directes Oxydationsprodukt des Benzyltoluols ist.

Das feste Tolyphenylketon lieferte bei der Oxydation mit $K_2 Cr_2 O_7$ und $H_2 SO_4$ Parabenzoylbenzoësäure. Bei der Oxydation mit MnO_2 und $H_2 SO_4$ konnte keine Spur von Anthrachinon nachgewiesen werden, dagegen neben viel Parabenzoylbenzoësäure eine geringe Menge einer viel höher schmelzenden Säure, über deren Natur wir Nichts anzugeben vermögen. Von grossem Interesse schien uns das Verhalten des Ketons gegen erhitzten Zinkstaub zu sein. Während bei dem flüssigen Keton das durch die Einwirkung des nascirenden H gebildete Benzyltoluol unter H-Abspaltung zu Anthracen condensirt wird, schien es uns wahrscheinlich, dass in der Parareihe eine solche Condensation nicht eintreten würde und wir somit auf diesem Wege zum reinen Parabenzyltoluol gelangen würden. Der Versuch hat unsere Erwartung bestätigt. 20 Grm. krystallisirtes Keton wurden in Mengen von 2 Grm. mit Zinkstaub innig vermischt und unter Vorlegung einer weiteren Schicht Zinkstaub aus Verbrennungsröhren langsam abdestillirt. Das Destillat war ein Oel, das bei ungefähr 280°

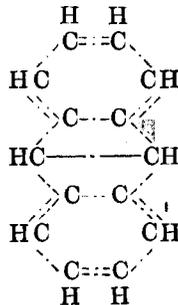
siedete. Nach zweimaligem Fractioniren wurden 10 Grm. zwischen 279—280° (corr. 285—286°) siedende Flüssigkeit erhalten, während nur ein ganz geringer, harzartiger Rückstand im Destillationskölbchen zurückblieb. Die Analyse ergab die für das Benzyltoluol erforderlichen Zahlen. Das Oel erstarrte nicht in einer Kältemischung von Kochsalz und Eis. Bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 lieferte es Parabenzoylbenzoësäure. Nach Bildung und Eigenschaften ist dieser Kohlenwasserstoff Parabenzyltoluol; die uns zur Verfügung stehende Menge desselben reichte nicht aus, ihn näher zu untersuchen. Leitet man das Parabenzyltoluol durch ein mit Bimstein gefülltes, schwach rothglühendes Rohr, so bleibt es unverändert, während bekanntlich das Gemenge der beiden Benzyltoluole reichlich Anthracen liefert.

Geht man von den beiden Benzyltoluolen aus, so hat man folgende Reihen:

β -(wahrscheinlich Ortho-)Benzyltoluol.	Parabenzyltoluol.
Benzoylbenzoësäure S. P. 85°.	Benzoylbenzoësäure S. P. 194°.
Flüssiges Tolyphenylketon.	Tolyphenylketon S. P. 57°.
Anthracen.	
Anthrachinon.	

Vier Uebergängen zufolge kann das Anthracen nicht als ein Paraderivat des Benzols aufgefasst werden: 1) Parabenzyltoluol liefert in der Glühhitze kein Anthracen; 2) Paratolyphenylketon giebt mit MnO_2 und H_2SO_4 oxydirt kein Anthrachinon; 3) und 4) es geht über Bleioxyd und über Zinkstaub geleitet nicht in Anthrachinon resp. Anthracen über, während die isomeren Körper, in gleicher Weise behandelt, diese Derivate wohl liefern.

Es ist mithin bislang kein Grund vorhanden, die Formel



für das Anthracen fallen zu lassen; man braucht nur die früher von dem Einen von uns gemachte Annahme, das Benzyltoluol sei ein 1,2 Derivat des Benzols dahin zu modificiren, dass man das β -Benzyltoluol als der 1,2 Reihe angehörig auffasst.

Berlin, Organisches Laboratorium der Gewerbeacademie.