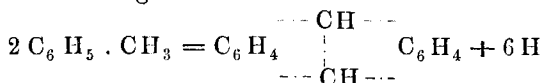


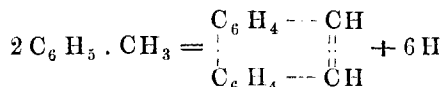
13. C. Graebe: Ueber Synthese des Phenanthrens aus Toluol.

(Eingegangen am 12. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Beim Durchleiten von Toluol durch eine glühende Röhre erhielt Berthelot neben anderen Produkten Anthracen. Unseren jetzigen Ansichten nach, müssen hierbei zwei Moleküle Toluol in der Art zusammentreten, dass jede der beiden Methylgruppen sich mit dem anderen Benzolkerne vereinigt, während sie gleichzeitig auch unter sich in Zusammenhang treten.



Es schien mir nun sehr wahrscheinlich, dass neben dieser Reaktion noch jene stattfindet, die Liebermann und ich früher der Anthracensynthese entsprechend angesehen hatten, dass also neben Anthracen auch Phenanthren gebildet werde.



Ich habe deshalb die Versuche von Berthelot wiederholt und in Uebereinstimmung mit demselben bei der Rectifikation bei 300—360° ein halb festes, halb flüssiges Destillat erhalten. Anthracen liess sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol ziemlich leicht in reinem Zustande daraus erhalten. In Betreff des Phenanthrens war es von vornherein nicht wahrscheinlich, dass es bei der leichten Löslichkeit in den öligen Beimengungen und der sehr geringen Ausbeute des zwischen 300° bis 360° siedenden Antheils, sich rein würde isoliren lassen. Ich zog es deshalb vor, zur Prüfung auf diesen Kohlenwasserstoff direct die hochsiedende Fraction zu oxydiren und mit Hülfe von saurem, schwefligsaurem Natron das entstandene Phenanthrenchinon zu extrahiren. Dieses wurde in der That sofort mit allen charakteristischen Eigenschaften erhalten. Die Analyse bestätigte die Identität mit dem früher von mir beschriebenen Phenanthrenchinon.

In Betreff der übrigen Produkte kann ich bisher nur im Allgemeinen die Angaben von Berthelot bestätigen. Derselbe¹⁾ zählt folgende auf:

- 1) Benzol,
- 2) Unverändertes Toluol,
- 3) Naphtalin,
- 4) Benzyl und Isomere,
- 5) Anthracen,
- 6) Chrysen, Benzerythren etc. etc.

¹⁾ *Annales de chimie et de phys.* IV, 12, 130.

Benzol erhielt ich in wesentlich geringerer Menge, was sich zum Theil dadurch erklärt, dass bei meinen Versuchen Diphenyl ziemlich reichlich auftrat.

Unverändertes Toluol bildete gleichfalls den wesentlichsten Theil des Destillats. Naphtalin habe ich dagegen nicht beobachten können; doch sind Berthelot's Angaben in Betreff dieses Kohlenwasserstoffs so bestimmt, dass ich beim Wiederholen der Versuche noch bestimmter auf dasselbe achten will. Das Hauptprodukt der Reaktion bestand wie bei Berthelot aus flüssigen, zwischen 270—280° siedenden Kohlenwasserstoffen, aus denen sich in der Kälte noch geringe Mengen von Krystallen ausschieden, die sich als Diphenyl erwiesen. Nach Oxydationsversuchen bestehen die flüssigen Kohlenwasserstoffe aus einem oder wahrscheinlicher zwei Ditolylen. Benzyltoluol konnte ich bisher nicht nachweisen. Ich beabsichtige, gelegentlich die Versuche in grösserem Maassstabe zu wiederholen, um die Frage, welche Ditolye entstehen, genauer beantworten zu können.

14. C. Graebe: Ueber das Verhalten des Methyl-diphenylamins gegen Hitze.

(Eingegangen am 12. Januar; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Da das Diphenylamin beim Durchleiten durch eine glühende Röhre Carbazol liefert, so war es nicht unwahrscheinlich, dass das Methyl-diphenylamin unter denselben Umständen in ein methylirtes Carbazol übergehen würde. Ich habe jene Base deshalb durch eine stark glühende Glasröhre geleitet. Das erhaltene Produkt wurde rectificirt. Zuerst ging ziemlich reichlich Benzol über. Dann wurde ein Destillat erhalten, welches durch Salzsäure sich in Anilin und Cyanphenyl trennen liess. Zwischen 280—360° destillirte eine reichliche Menge krystallinisch erstarrender Verbindungen. Unter denselben konnte ich aber kein Methylcarbazol, welches ich inzwischen direct aus Carbazol dargestellt habe, auffinden. Das Gemenge bestand aus Carbazol und Diphenylamin. Ersteres wurde leicht rein erhalten und enthielt, wie die Analyse zeigte, kein Methylcarbazol beigemischt. Letzteres war schwieriger zu isoliren. Ich hielt es anfangs für Methylcarbazol, da ich den Schmelzpunkt bei 53° fand. Analysen der Base wie des salzsauren Salzes bewiesen aber die Identität mit Diphenylamin. Auch beobachtete ich bei Diphenylamin aus Anilin den Schmelzpunkt bei 53°, während derselbe in den Lehrbüchern zu 45° angegeben ist. Neben Benzol, Anilin, Cyanphenyl, Diphenylamin und Carbazol trat noch in geringer Menge eine hochsiedende, gut krystallisirende Base auf, welche, wie es scheint, mit jener identisch ist, die auch beim Durchleiten von