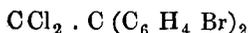


fachem Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen Nadeln erhalten. In heissem Alkohol, Aether, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff leicht löslich, krystallisirt aus letzterem in grossen glänzenden Krystallen. Schmilzt bei 119—120°. Die Analyse stimmt mit der Formel:



überein.

Dinitrodimonobromphenyltrichloräthan.

Durch Erwärmen der Chloralverbindung mit rauchender Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung erhalten, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, prismatischen Nadeln. Schmilzt bei 168—170°. Zusammensetzung: $\text{C}_{14} \text{Cl}_3 \text{Br}_2 (\text{NO}_2)_2 \text{H}_7$.

Dimonochlorphenyltrichloräthan.

Darstellung, wie bei der Bromverbindung angegeben, nur verläuft die Reaction etwas langsamer. Krystallisirt aus Aether-Alkohol in weissen, filzigen, dem schwefelsauren Chinin ähnlichen Nadeln. Verhält sich gegen Lösungsmittel wie die Bromverbindung, schmilzt bei 105°. Die Analyse führt zu der Formel $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \cdot (\text{C}_6 \text{H}_4 \text{Cl})_2$. Durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilösung erhält man:

Dimonochlorphenyldichloräthylen.

Krystallisirt aus Alkohol beim langsamen Verdunsten in schönen diamantglänzenden, messbaren Krystallen. Der Bromverbindung ähnlich, schmilzt bei 89°. Zusammensetzung: $\text{CCl}_2 \cdot \text{C} (\text{C}_6 \text{H}_4 \text{Cl})_2$.

Dinitrodimonochlorphenyltrichloräthan.

Krystallisirt aus Salpetersäure in schönen messbaren Krystallen, aus Alkohol in Nadeln. Schmelzpunkt: 143°. Zusammensetzung: $\text{C}_{14} \text{Cl}_5 (\text{NO}_2)_2 \text{H}_7$. Giebt mit alkoholischem Schwefelammonium ein aus Aceton in kleinen, gelben Nadeln krystallisirendes Amidoderivat, welches noch nicht näher untersucht ist.

II.

347. Julius Weiler: Ueber die Einwirkung von Methylal auf Toluol, Benzylchlorid und Diphenyl.

Dimethylphenylmethan $\text{CH}_2 (\text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$.

Zur Darstellung des Dimethylphenylmethans verfährt man analog der von Baeyer¹⁾ für das Diphenylmethan angegebenen Methode.

Ein Gemisch von 25 Grm. Methylal, 75 Grm. Toluol und 300 Grm. Eisessig wird mit einem Gemenge von gleichen Volumen Eisessig und conc. Schwefelsäure versetzt, bis sich der grössere Theil des Toluols als leichtere Schicht oben abgeschieden hat, und alsdann 12 Stun-

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 220.

den sich selbst überlassen. Zu der dunkelroth gefärbten Flüssigkeit giebt man im Verlaufe eines Tages eine Mischung von 900 Grm. conc. Schwefelsäure und 300 Grm. Eisessig, lässt die Masse nochmals 12 Stunden stehen, giesst sie alsdann in Wasser, schüttelt nach dem Erkalten mit Aether durch und unterwirft das ätherische Extract der Destillation.

Nachdem der Aether, unverändert gebliebenes Toluol u. s. w. abdestillirt sind, steigt das Thermometer schnell auf 280°. Alles zwischen 280 und 310° Uebergende wird für sich zusammen aufgefangen¹⁾. Nach zweimaliger Fractionirung erhält man daraus eine zwischen 289 und 291° siedende farblose, ölige Flüssigkeit, für welche die Analyse folgende Zahlen ergab:

- I. 0.2556 Grm. lieferten 0.862 CO₂ und 0.1905 H₂ O.
 II. 0.1428 Grm. lieferten 0.4804 CO₂ und 0.1069 H₂ O.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C ₁₅	91.84	91.94	91.75
H ₁₆	8.16	8.28	8.31.

Die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffes entspricht demnach der Formel C₁₅ H₁₆.

Das Dimethylphenylmethan bildet eine farblose, schwach blauviolett fluorescirende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. Es siedet constant bei 290° (uncorr.), erstarrt nicht beim Abkühlen, auch nicht bei einer Temperatur von -15°, sondern wird dabei nur dickflüssig.

Mit Wasser ist es nicht mischbar, hingegen leicht löslich in Aether. Giebt mit Pikrinsäure keine Verbindung.

Rauchende Schwefelsäure löst den Kohlenwasserstoff selbst beim Erwärmen nur sehr langsam unter Bildung einer Sulfosäure auf.

Durch Einwirkung von Brom, bei gewöhnlicher Temperatur, erhält man das aus Alkohol in prachtvollen weissen, über zolllangen Nadeln krystallisirende:

Dibromdimethylphenylmethan C₁₅ H₁₄ Br₂,

das bei 115° (uncorr.) schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig.

	Berechnet.	Gefunden.
Br	45.19	44.84.

Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, wird kein Brom herausgenommen, die Verbindung bleibt vollkommen unverändert.

¹⁾ Ueber 310° destillirt ein nur in sehr geringer Menge sich bildendes, gelblich gefärbtes Oel über, das aus Mangel an genügendem Material nicht näher untersucht wurde.

Bringt man zu Dimethylphenylmethan rauchende Salpetersäure, so tritt sehr heftige Reaction ein. Kühlt man während des Salpetersäurezusatzes gut ab, so bildet sich eine Dinitroverbindung und zwar das:

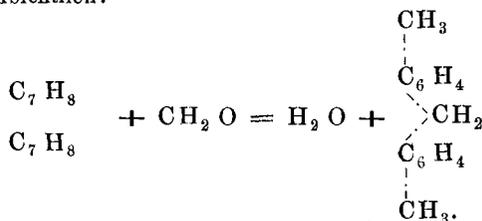
Dinitrodimethylphenylmethan $C_{15}H_{14}(NO_2)_2$.

Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol, Benzol, Aceton, in Aether schwerer löslich.

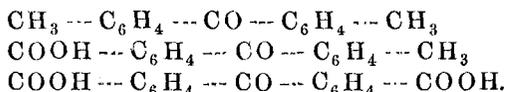
Es schmilzt bei 164° (uncorr.).

	Berechnet.	Gefunden.
C	62.93	62.88
H	4.89	5.07.

Die Bildungsweise des Dimethylphenylmethans ist aus folgender Gleichung ersichtlich:



Durch überstehende Formel kann auch, wenn man von der relativen Stellung der CH_3 -Gruppen zur CH_2 -Gruppe absieht, die Structur des Dimethylphenylmethan ausgedrückt werden. Ist diese Annahme richtig, so müssten durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes folgende 3 Verbindungen entstehen:



Diese Voraussetzung wurde durch den Versuch vollkommen bestätigt.

Die Frage, ob das auf angegebene Weise erhaltene Dimethylphenylmethan ein einheitliches Produkt oder ein Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe ist, glaube ich, zufolge den von mir gemachten Beobachtungen, wozu ich namentlich das Verhalten gegen Oxydationsmittel rechne, dahin beantworten zu können, dass dasselbe ein einziges chemisches Individuum ist, oder doch wenigstens isomere Beimengungen in so geringer Menge enthält, dass ihr Vorhandensein nicht beobachtet werden konnte.

Dimethylbenzophenon $C_{15}H_{14}O$.

Es bildet sich neben der Toluylbenzoësäure und der daraus durch weitere Oxydation entstehenden Benzophenondicarbonsäure, bei der Oxydation des Ditolylmethan mit einer Mischung von saurem chromsauren Kali und verdünnter Schwefelsäure.

Das Dimethylbenzophenon krystallisirt aus Alkohol in farblosen, manchmal ein wenig gelblich gefärbten, ausserordentlich schönen Krystallen, die nach der krystallographischen Untersuchung, die ich der Güte des Herrn Dr. C. Hintze hier verdanke, dem rhombischen Systeme angehören.

Unlöslich in Wasser ist es sehr leicht löslich in Methylalkohol, Chloroform, Aceton, absolutem Alkohol, Aether, Benzol und conc. Schwefelsäure.

Der Schmelzpunkt liegt bei 95° (uncorr.).

	Berechnet.	Gefunden.
C	85.71	85.76
H	6.67	6.74.

In alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, geht es in die entsprechende Hydroverbindung über, in das:

Dimethylbenzhydrol $C_{15}H_{16}O$.

Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig und Benzol, scheidet sich das Dimethylbenzhydrol beim starken Eindampfen der alkoholischen Lösung als ein Haufwerk von schönen, weissen, feinen Nadeln ab. Es schmilzt bei 69° (uncorr.).

	Berechnet.	Gefunden.
C	84.90	84.70
H	7.55	7.60.

Toluylbenzoësäure $C_{15}H_{12}O_3$

scheidet sich aus den Lösungen ihrer Salze durch Säuren als ein äusserst gelatinöser Niederschlag ab, der nach dem Trocknen zerrieben, ein schön weisses Pulver liefert; aus reinem Methylalkohol oder Aceton krystallisirt sie in schönen, feinen, glänzenden Nadeln.

In kaltem Wasser ist sie sehr schwer, in heissem nur wenig löslich; leicht löslich hingegen in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton, Eisessig, Kali-Natronlauge und Ammoniak, schwerer in Benzol und Chloroform. In conc. Schwefelsäure löst sich die Toluylbenzoësäure schon in der Kälte, leichter bei schwachem Erwärmen mit schön goldgelber Farbe auf, durch Zusatz von Wasser wird sie in Form eines weissen, flockigen Niederschlages wieder abgeschieden.

Sie schmilzt bei 222° (uncorr.), in stärkerer Hitze liefert sie, unter theilweiser Verkohlung, nach vorherigem Schmelzen, ein weisses, wollförmiges Sublimat.

Die Alkali- und Ammonsalze krystallisiren sehr schön.

Das Kalisalz $C_{15}H_{11}KO_3$, das durch Auflösen der Säure in verdünnter Kalilauge erhalten wird, scheidet sich aus der heissen, con-

centrirten Lösung in büschelförmig gruppirten, langen, weissen Nadeln ab.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C	75.00	75.00	75.10
H	5.00	5.04	5.17
K	14.06	14.15.	

Benzophenondicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_5$

konnte bis jetzt noch nicht völlig rein und frei von Toluylbenzoësäure erhalten werden.

Die noch am Besten auf eine Formel $C_{15}H_{10}O_5$ stimmenden Zahlen, die bei der Verbrennung erhalten wurden und durch welche die Existenz dieser Säure immerhin nachgewiesen ist, sind folgende:

0.18 Grm. lieferten 0.4462 CO_2 und 0.0624 H_2O .

	Berechnet.	Gefunden.
C_{15}	66.67	67.61
H_{16}	3.70	3.85
O_5	29.63	—

Leitet man Dimethylphenylmethan durch eine glühende, mit Bimsteinstückchen gefüllte Verbrennungsröhre, so geht es unter Wasserstoffabspaltung über in:

Methylantracen $C_{15}H_{12}$.

Der Prozess verläuft hierbei einfach nach folgender Gleichung:



Zur Gewinnung und Reinigung des Methylantracens wird das in der Vorlage sich ansammelnde, gelb gefärbte, klebrige Produkt zunächst, um es von beigemengtem, unverändert gebliebenen Ditolylmethan zu befreien, mit ein wenig Aether-Alkohol ausgewaschen, alsdann entweder aus Eisessig, Alkohol umkrystallisirt oder noch besser in die schön krystallisirende Pikrinsäureverbindung übergeführt und diese durch Ammoniak zerlegt.

Die Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

I. 0.2963 Grm. des aus Eisessig umkrystallisirten Kohlenwasserstoffes lieferten: 1.0197 Grm. CO_2 und 0.1669 H_2O .

II. 0.1942 Grm. der aus der Pikrinsäureverbindung durch Ammoniak abgetrennten Substanz lieferten: 0.6657 CO_2 und 0.1106 H_2O .

III. 0.1754 Grm. der auf dieselbe Weise erhaltenen Verbindung lieferten: 0.6013 CO_2 und 0.099 H_2O .

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C_{15}	93.75	93.85	93.51	93.50
H_{12}	6.25	6.25	6.32	6.27.

Der Schmelzpunkt konnte nicht ganz constant erhalten werden, er variierte etwas, je nach der angewandten Reinigungsmethode, er scheint zwischen 198 und 201^o zu liegen.

Das Methylanthracen ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, scheidet sich aus deren heiss gesättigten Lösungen beim Erkalten in schönen, weissen, glänzenden Blättchen ab, die stets ein wenig gelblich gefärbt erscheinen.

In Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es sehr leicht, in Methylalkohol, Aceton, Petroleum sehr schwer löslich. Aus seinen Lösungen wird es durch Wasser als ein weisser, flockiger Niederschlag gefällt, der im trockenen Zustande sich bei längerem Liegen an der Luft nach und nach gelb färbt.

Concentrirte oder rauchende Salpetersäure lösen das Methylanthracen in der Kälte nur langsam, leichter schon bei mässigem Erwärmen auf. Ganz ebenso verhält sich concentrirte oder rauchende Schwefelsäure.

Mit Schwefelkohlenstoff versetztes Brom wirkt auf den in Schwefelkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoff ausserordentlich heftig ein; es entweichen Ströme von Bromwasserstoffsäure, während gleichzeitig schön gelb gefärbte, krystallinische, noch nicht näher untersuchte Bromverbindungen gebildet werden.

Mit Pikrinsäure liefert es eine in schönen, langen, dunkelrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die der Anthracenpikrinsäure täuschend ähnlich ist, und schon durch Wasser oder Alkohol, leichter durch wässrige Alkalien oder Ammoniak zerlegt wird.

Das Methylanthracen sublimirt in schönen, grossen Blättern, die, wenn sie vollkommen weiss sind, eine schön blaue Fluorescenz zeigen.

In Eisessig gelöst und mit Chromsäure gekocht liefert das Methylanthracen die:

Anthrachinonmonocarbonsäure $C_{15}H_8O_4$.

Dieselbe kann durch Umkrystallisiren aus Eisessig leicht rein, als eine gelb gefärbte, krystallinische Masse erhalten werden. Sublimirt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, in schön gelben Nadeln, die denen des Anthrachinons vollkommen ähnlich sehen. Schmelzpunkt 282^o (uncorr.).

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C	71.43	71.23	71.21
H	3.17	3.25	3.27.

Ist in Eisessig, Methylalkohol, absolutem Alkohol sehr schwer, in Kohlenwasserstoffen, wie Petroleum, Benzol, Toluol, ebenso in Chloroform und Aether so zu sagen unlöslich, hingegen leicht löslich in Aceton.

Von conc. Schwefelsäure wird sie schon in der Kälte, sehr leicht bei gelindem Erwärmen mit gelber Farbe gelöst, auf Zusatz von Wasser wird die Lösung unter Abscheidung eines weissen, flockigen Niederschlages entfärbt.

Mit Zinkstaub und Natronlauge gekocht, liefert die Anthrachinon-carbonsäure die für das Anthrachinon charakteristische, rothe Färbung.

Mit Natronkalk auf ca. 300° erhitzt, geht sie in Anthrachinon über (Otto Fischer).

Nach diesem ganzen Verhalten, sowohl des Methylantracens als der Anthrachinonmonocarbonsäure, kann kein Zweifel mehr obwalten, dass hier ein Anthracenderivat vorliegt.

Soweit mit meiner Untersuchung gekommen, fand Hr. Otto Fischer im hiesigen Laboratorium, bei seiner Arbeit über Dimethylphenyläthan, dass dasselbe, durch glühende Röhre geleitet, ebenfalls in Methylantracens übergeht.

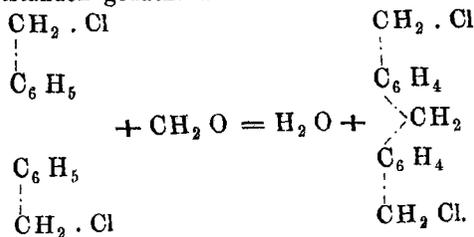
Die Identität des von ihm erhaltenen Produktes mit dem meinigen wurde, abgesehen von den völlig gleichen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe selbst, durch die Bildung der von mir dargestellten Anthrachinonmonocarbonsäure nachgewiesen.

Da die Darstellung des Dimethylphenyläthan bedeutend einfacher als die des Dimethylphenylmethan ist, und es in Folge dessen zur Darstellung grösserer Mengen Methylantracens bedeutend zweckmässiger ist, sich des Ersteren zu bedienen, so hat Hr. Otto Fischer die weitere Untersuchung dieser, namentlich hinsichtlich derstellungsfrage, höchst interessanten Verbindung übernommen.

Dichlordimethylphenylmethan $C_{15}H_{14}Cl_2$.

Leitet man in bis zum Sieden erhitztes Dimethylphenylmethan Chlorgas, so findet eine äusserst heftige Reaction statt, es entweichen Ströme von Salzsäuregas, während sich gleichzeitig braunschwarze, harzartige Produkte bilden.

Es liess sich nun vermuthen, dass es durch Einwirkenlassen von Methylal auf Benzylchlorid gelingen würde, ein zweifach substituirtes Dimethylphenylmethan, in dem in beiden CH_3 -Gruppen je ein H durch Cl vertreten ist, zu erhalten. Der Versuch blieb hinter den Erwartungen nicht zurück, es resultirte ein Körper, der nach folgender Gleichung entstanden gedacht werden muss:



Zu 10 Grm. Benzylchlorid und 3 Grm. Methylal, in einem Kölbchen gemischt, werden nach und nach unter Abkühlen in Eiswasser ca. 25 Grm. conc. Schwefelsäure zugegeben. Sobald sich Salzsäureentwicklung bemerkbar macht, wird der Kolbeninhalt in Wasser gegossen; die ausgeschiedene, zähe, weisse Masse mehrere Male mit Wasser ausgeschüttelt, der Rückstand mit Methylalkohol ausgekocht.

Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Verdampfen ausser einer braunen, ölartigen, noch nicht untersuchten Flüssigkeit, ein weisser, krystallinischer Körper ab, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Chloroform-Methylalkohol leicht rein erhalten wird.

	Berechnet.	Gefunden.
C	67.93	67.64
H	5.28	5.41
Cl	26.79	26.92.

Dichlordimethylphenylmethan schmilzt bei $106-108^{\circ}$ (uncorr.), ist ohne Veränderung destillirbar, es verkohlt nur ein ganz geringer Theil.

In Chloroform ausserordentlich, in Methylalkohol, Aceton leicht löslich.

Scheidet sich aus den heiss gesättigten Lösungen in schönen, blendendweissen Blättchen ab.

Diphenylphenylmethan $C_{25}H_{20}$.

15 Grm. Diphenyl werden in 250 Grm. Eisessig gelöst, hierauf 5 Grm. Methylal zugegeben und das Gemisch, nachdem es zur Einleitung der Reaction mit ein wenig einer Mischung von gleichen Volumen Eisessig und Schwefelsäure versetzt worden, 24 Stunden sich selbst überlassen. Alsdann wird im Verlaufe eines Tages ein Gemisch von 100 Grm. Eisessig und 100 Grm. Schwefelsäure in kleinen Portionen nach und nach zugegeben, nach abermaligem 12stündigen Stehenlassen weitere 200 Grm. Schwefelsäure.

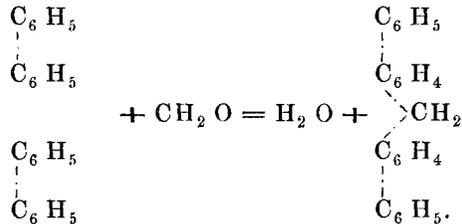
Hierauf wird die ganze Masse in Wasser gegossen, das Ausgeschiedene auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und alsdann der Destillation unterworfen. Nachdem alles unverändert gebliebene Diphenyl übergegangen ist, steigt das Thermometer schnell bis über 360° . Alsdann destillirt der neue Kohlenwasserstoff über, derselbe wird in Benzol gelöst und diese Lösung an der Luft freiwillig verdunsten gelassen. Aus der Lösung scheiden sich kleine, farblose, durchsichtige, glänzende Krystalle ab, die laut der krystallographischen Untersuchung, die Hr. Dr. C. Hintze hier, die Güte hatte vorzunehmen, dem monoklinischen Systeme angehören.

	Berechnet.	Gefunden.
C	93.75	94.00
H	6.25	6.34.

Das Diphenylphenylmethan ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, schwerer in Eisessig, sehr schwer löslich in absolut. Alkohol.

In rauchender Schwefelsäure löst es sich unter Bildung einer Sulfosäure mit prachtvoll blauer Farbe, die einen Stich in's Grüne zeigt, auf; durch Zusatz von Wasser entfärbt sich die Lösung. Rauchende Salpetersäure löst es ebenfalls schon in der Kälte auf. Giebt mit Pikrinsäure keine charakteristische Verbindung. Schmelzpunkt 162° (uncorr.).

Das Diphenylphenylmethan bildet sich nach folgender Gleichung:



Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gekocht, liefert das Diphenylphenylmethan das:

Diphenylphenylketon $\text{C}_{25} \text{H}_{18} \text{O}$.

Dasselbe zeigt, im Gegensatze zu den bis jetzt bekannten Ketonen, ein äusserst geringes Krystallisationsvermögen scheidet sich aus den Lösungen meist in körnigen Aggregaten aus, nur ein einziges Mal wurde beim Umkrystallisiren aus Aceton die Bildung von kleinen, büschelförmig gruppierten Nadelchen beobachtet.

	Berechnet.	Gefunden.
C	89.82	90.08
H	5.39	5.42.

Das Diphenylphenylketon oder Diphenylbenzophenon ist unlöslich in Wasser, in Benzol leicht, in Aceton und Eisessig schwerer, in Alkohol und Aether schwer löslich.

Es schmilzt bei 226° (uncorr.).

Behandelt man dasselbe mit Natriumamalgam, so erhält man das:

Diphenylbenzhydrol $\text{C}_{25} \text{H}_{20} \text{O}$.

Dasselbe ist in Alkohol und Benzol ausserordentlich leicht löslich.

Aus seinen Lösungen krystallisirt es in schönen, weissen Nadelchen, die bei 151° (uncorr.) schmelzen.