

bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Tolyphenylketon nur durch vorherige Bildung des Pinakons erklären zu können glauben. Bei einzelnen Reactionen haben wir denn auch in der That das Auftreten von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinakolin beobachtet, meistens wurde jedoch nur die stabilere  $\beta$ -Modification erhalten.

Acetylchlorid und Benzoylchlorid führen das Tolyphenylpinakon sehr leicht in  $\beta$ -Pinakolin (Schmelzp. 136—137°) über; ganz in derselben Weise wirken conc. Essigsäure und conc. Salzsäure bei 180—200°, auch alkoholische Chlorzinklösung äussert bei dieser Temperatur denselben Effect, während beim einfachen Kochen mit dieser Lösung kaum Wirkung zu beobachten ist; wendet man an Stelle von  $\text{Zn Cl}_2$ ,  $\text{H Cl}$  und  $\text{Zn}$  an, so tritt Einwirkung ein, man erhält indessen kein reines  $\beta$ -Pinakolin, sondern dem Anschein nach ein Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinakolin neben unverändertem Pinakon. Verdünnte Schwefelsäure führt ebenfalls bei 150—160° die Bildung beider Modificationen herbei, doch spaltet sich stets der grösste Theil des Pinakons in Hydrol und Keton. Am leichtesten tritt die Bildung der  $\alpha$ -Modification ein, wenn eine alkoholische Lösung des Pinakons mit etwas  $\text{H Cl}$  versetzt bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt. Das  $\alpha$ -Pinakolin scheidet sich allmählig ab und ist frei von der  $\beta$ -Modification. Aehnlich, wenn auch weniger rasch, wirkt eine alkoholische Lösung von Chlorzink. In ganz anderer Weise wirken Essigsäure und Benzoësäureanhydrid. Hier tritt bei 170—180° die mehrfach erwähnte Spaltung des Pinakons ein, während sich Pinakolin nicht nachweisen liess.

Im Ganzen haben bis jetzt unsere Versuche kein so günstiges Resultat ergeben, wie wir erwartet hatten, doch lassen die bei dem zweiten Pinakon gemachten Beobachtungen die Annahme zu, dass bei directen Pinakolinbildungen aus Ketonen als intermediäre Produkte Pinakone auftreten. Ob dieses aber immer der Fall ist, kann aus unseren Versuchen noch nicht geschlossen werden, da die Pinakoline möglicherweise auch direct aus Keton und Hydrol durch Wasserentziehung gebildet werden können. Mit Versuchen nach dieser Richtung hin sind wir augenblicklich noch beschäftigt.

### 374. W. Thörner und Th. Zincke: Ueberführung von o-Benzyltoluolderivaten in Anthracenderivate.

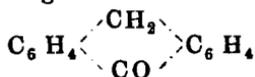
(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 6. August.)

Die von verschiedenen Seiten<sup>1)</sup> gemachte Bemerkung, dass o-Benzyltoluol oder von diesem Kohlenwasserstoff sich ableitende Derivate

<sup>1)</sup> van Dorp, Ann. Ch. Ph. 169, 214; Behr u. van Dorp, diese Ber. VI, 754; VII, 16 und 758; Liebermann, diese Ber. VII, 805; Rotering u. Zincke, diese Ber. IX, 681.

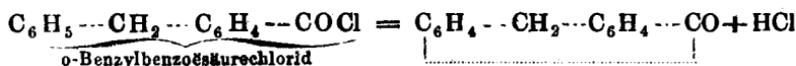
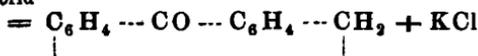
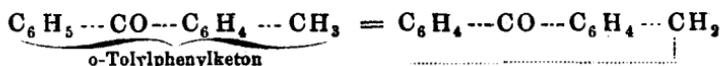
mit Leichtigkeit in Anthracen oder Anthracenderivate übergeführt werden können, hat uns zu einigen Versuchen veranlasst, welche die Darstellung der zwischen dem Anthracen und dem Anthrachinon in der Mitte stehenden Verbindung



zum Zweck hatten.

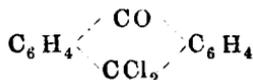
Aus dem flüssigen Tolyphenylketon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CO} \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{CH}_3$  (Gemenge von p- und o-Keton) hofften wir durch Abspaltung von  $\text{H}_2$  in höherer Temperatur oder durch Einführung von  $1\text{Cl}$  an Stelle von  $1\text{H}$  in  $\text{CH}_3$  des o-Ketons und Wegnahme von  $\text{HCl}$  zu dem oben erwähnten Körper zu gelangen; wir erwarten ferner, dass aus der o-Benzylbenzoë Säure durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  dieselbe Verbindung entstehen werde.

Die folgenden Gleichungen drücken die erwarteten Reactionen — Condensationen innerhalb zweier in der Orthostellung befindlichem Seitenketon — aus:



Unsere Erwartungen sind getäuscht worden; die Benzylbenzoë Säure geht durch  $\text{PCl}_5$  sofort in gechlorte Anthrachinone über, und aus dem flüssigen Keton konnte weder auf dem einen noch auf dem andern Wege das intermediäre Keton erhalten werden.

Die Einwirkung des Chlors hat indessen zu einem andern interessanten Körper geführt, zu einem Bichlorid, welchem die Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$  zukömmt und das als Anthrachinonbichlorid

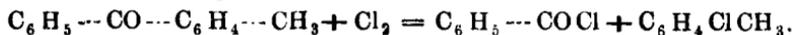


aufgefasst werden muss.

Dieses Bichlorid ist, neben den Chlorderivaten des p-Ketons das Hauptprodukt der Einwirkung von Chlor auf flüssiges Tolyphenylketon; Chlorderivate, welche sich in derselben Weise von dem o-Keton ableiten, wie die von Thörner <sup>1)</sup> beschriebenen Verbindungen von dem p-Keton haben wir nicht darstellen können, obgleich wir anfangs unter

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 482.

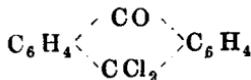
ganz ähnlichen Bedingungen gearbeitet und später unsere Versuche in mannigfacher Weise variiert haben. Wir haben das Chlor in wechselnden Mengen bei Temperaturen einwirken lassen, welche zwischen  $90^{\circ}$  und  $190^{\circ}$  lagen, aber niemals ein einfaches Chlorid des o-Ketons erhalten können, immer wurde das erwähnte Bichlorid gebildet. Ein kleiner Theil des Ketons, höchst wahrscheinlich der o-Modification, wird gleichzeitig unter Bildung von Benzoylchlorid zersetzt, vielleicht nach der Gleichung:



Diese Zersetzung, die mit steigender Temperatur zunimmt, macht es auch unmöglich, die Menge des eingetretenen Chlors zu controlliren.

Nach unseren Versuchen eignet sich zur Darstellung des Bichlorids am besten eine Temperatur von  $110\text{--}120^{\circ}$ ; man erhitzt das Keton im Oelbade auf diese Temperatur und leitet bei Mengen von 30—50 Gr. 8 bis 10 Stunden einen langsamen Strom von Chlorgas hindurch; beim Erkalten oder längerem Stehen erstarrt die meistens röthlich oder bräunlich gefärbte Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche noch von öligen Produkte durchtränkt ist. Man entfernt mit wasserfreien Aether oder Ligroin diese letzteren und krystallisirt die zurückbleibende Krystallmasse aus heissem, völlig entwässerten Ligroin um, wobei man die Feuchtigkeit der Luft möglichst ausschliesst.

Das Anthrachinonbichlorid



krystallisirt aus heissem Ligroin, Benzol oder Toluol sowie aus Aether in sehr schönen, glänzenden durchsichtigen Prismen, welche bei  $132$  bis  $133^{\circ}$  schmelzen. Es zersetzt sich bei Gegenwart von Wasser sehr leicht; in feuchter Luft wird es unter Ausstossung von Salzsäuredämpfen trübe und überzieht sich mit einer Schicht von Anthrachinon. In absolutem Alkohol und in Eisessig ist das Chlorid in der Kälte scheinbar ohne Zersetzung löslich, beim Erwärmen tritt sofort Zersetzung ein, die Lösungen erstarren zu einem Brei von Anthrachinonkrystallen. In ganz ähnlicher Weise wirkt reine Salpetersäure. Weniger energisch ist die Einwirkung von Wasser in höherer Temperatur, sie erstreckt sich nur auf der Oberfläche der Krystalle. Für sich im zugeschmolzenen Rohr auf  $230\text{--}240^{\circ}$  erhitzt, tritt theilweise Verkohlung ein, während HCl frei wird und Anthrachinon sich bildet. Bei vorsichtigem Erhitzen im offenen Rohr tritt gegen  $200^{\circ}$  Bräunung unter Freiwerden von HCl ein, doch konnte hier kein Anthrachinon nachgewiesen werden.

Der leichte Uebergang in Anthrachinon bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol klärt die Natur der Verbindung auf; dieselbe muss

dem Benzophenonchlorid an die Seite gestellt werden und als Anthrachinon aufgefasst werden, in welchem 1 O durch 2 Cl vertreten ist.

Die ausgeführten Chlorbestimmungen stimmen mit dieser Annahme überein:

- 1) 0.1756 Gr. ergaben nach der Methode von Carius behandelt: 0.1974 AgCl = 27.9 pCt. Cl. (Das AgCl enthielt Anthrachinon.)
- 2) 0.1658 Gr. mit CaO geglüht gaben 0.1807 AgCl = 26.97 pCt. Cl.
- 3) 0.2239 Gr. mit CaO geglüht gaben 0.2443 AgCl = 26.97 pCt. Cl.

Die Bildung eines derartigen Chlorides aus dem flüssigen Keton ist leicht zu interpretiren; dasselbe entsteht nur aus dem o-Keton, die H des  $\text{CH}_3$  in demselben werden durch 3 Cl ersetzt, aber das entstandene Trichlorid condensirt sich sofort unter Abspaltung von HCl und geht in das Bichlorid über.

In der Hoffnung, das Chlor durch H ersetzen zu können, haben wir concentrirte HJ bei höherer Temperatur auf das Bichlorid einwirken lassen, aber auch hier trat sehr rasch Anthrachinonbildung ein. Von  $\text{PCl}_5$  wird das Bichlorid bei 150—160° angegriffen, es entsteht ein chlorreicher Körper, welcher aus Aether oder Ligroin umkrystallisirt werden kann und in kleinen, weissen warzenförmig gruppirten Nadeln erscheint, die bei 203—204 schmelzen; sie sind ausgezeichnet dadurch, dass ihre Lösung eine schön blaue Fluorescenz zeigt. Einer mit nur wenig Substanz unternommenen Chlorbestimmung zufolge kann ein Tetrachlorid vorliegen (gef. 47.5 pCt. Cl; berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_4$  44.6 pCt. Cl).

Der Körper ist aber so beständig, dass er kaum ein Tetrachlorid obiger Formel sein kann, sondern wahrscheinlich durch Vertretung von H durch Cl entstanden ist.

Die oben erwähnten öligen Produkte, welche aus dem Anthrachinonbichlorid entstehen, sind ebenfalls untersucht worden, doch ist es nicht gelungen, weitere Chlorderivate des o-Ketons abzuscheiden oder nachzuweisen. Lässt man die Aether- oder Ligroinlösung langsam verdunsten, so scheiden sich in der Regel grössere Mengen von p-Monochlorketon ab, welches durch Schmelzpunkt (98—99°) und Ueberführung in p-Benzoylbenzoesäure leicht als solches erkannt werden konnte. Die Flüssigkeit enthält dann noch immer chlorhaltige Derivate; sie giebt beim Kochen mit Alkohol reichlich Anthrachinon, von dem Bichlorid herrührend, aber die Hauptmenge besteht aus unverändertem Keton, welches durch fractionirte Destillation in reinem Zustande erhalten werden kann. Versuche, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali noch vorhandene, höher siedende, chlorhalige Körper in gut charakterisirte Condensationsprodukte überzuführen, gaben negative Resultate.

Die *o*-Benzylbenzoësäure giebt, wie schon oben erwähnt, bei der Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  chlorhaltige Anthrachinone. Die Einwirkung geht sehr leicht vor sich und man erhält einen in gelben Blättchen krystallisirenden, bei  $201\text{--}204^\circ$  schmelzenden Körper, der vielleicht mit dem Reactionsprodukt von  $\text{PCl}_5$  auf *o*-Benzhydrylbenzoësäureanhydrid identisch ist.

Ganz ähnlich verhält sich auch die *o*-Benzoylbenzoësäure bei der Einwirkung von  $\text{PCl}_5$ . Man erhält nicht, wie man erwarten sollte, Anthrachinon, sondern ein gechlortes Anthrachinon, welches bei  $169$  bis  $170^\circ$  schmilzt, und in schönen goldgelben Nadeln krystallisirt.

Diese letzteren Verbindungen haben wir noch nicht näher untersuchen können.

### 375. C. Wachendorff und Th. Zincke: Ueber einige Methyl- derivate des Anthracens.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 6. August.)

Ueber Abkömmlinge des Anthracens, welche an Stelle von einem oder mehreren Wasserstoffatomen  $\text{CH}_3$  enthalten, liegen zur Zeit nur wenige Mittheilungen vor; etwas besser bekannt ist eigentlich nur das von Weiler und Fischer <sup>1)</sup> zuerst dargestellte, später auch von Liebermann <sup>2)</sup> und von Schultz und Japp <sup>3)</sup> erhaltene Methylanthracen, während über ein Dimethylanthracen nur kurze vorläufige Notizen von van Dorp <sup>4)</sup> veröffentlicht worden sind, die sich augenscheinlich auf ein unreines Produkt beziehen.

Durch die Güte des Hrn. Braun, technischem Director der Anilinfabrik von J. Weiler in Ehrenfeld, sind wir in den Stand gesetzt worden, den bisher beschriebenen Methylderivaten einige neue anreihen zu können. Hr. Braun erhielt gelegentlich der Verarbeitung hochsiedender Anilinöle auf Carbazol an Stelle dieser Verbindung eine dem Anthracen sehr ähnliche, stickstofffreie Substanz, welche er uns bereitwilligst zur Untersuchung überliess.

Anfangs hielten wir die Verbindung für einen dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff, da dieselbe einige Mal aus Benzol umkrystallisirt, bei  $208\text{--}209^\circ$  schmolz und bei der Analyse Zahlen gab, welche für die Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  stimmten, während beim Oxydiren mit Chromsäure ein bei  $146\text{--}148^\circ$  schmelzendes Chinon entstand. Häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig, Alkohol und Benzol erhöhte indessen bald den Schmelzpunkt auf  $200^\circ$  und die völlig

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1185 und 1195; VIII, 675.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 163 und 169.

<sup>3)</sup> Diese Berichte X, 1049.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 169, 207.