

Aus der Bildung dieser beiden Kohlenwasserstoffe geht hervor, dass sich bei der Reduction 2 Molecüle $C_9H_8O_2$ unter Abspaltung der Methylgruppen miteinander vereinigen.

Der Schluss des Semesters nöthigt mich, die Untersuchung dieses Körpers zu unterbrechen. Ich möchte mir durch die vorläufige Mittheilung nur die ungestörte Fortführung der Arbeit sichern.

Schliesslich bemerke ich, dass Acetylchlorid in ähnlicher Weise auch auf Acetaldehyd wirkt. Ich erhielt so ein in Wasser und verdünntem Alkali unlösliches Oel, dessen Analyse ziemlich genau zur Formel $C_4H_6O_2$ führte. Valerylchlorid wirkt gleichfalls auf Acet- und Benzaldehyd ein und es ist überhaupt wahrscheinlich, dass die hier beschriebenen Reaktionen zwischen Säurechloriden und Aldehyden allgemein stattfinden.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

360. E. Börnstein: Ueber Methylanthrachinon und einige Derivate desselben.

(Eingegangen am 3. August.)

Bei einer bestimmten technischen Verarbeitungsweise des Anthracens zu Anthrachinon werden gegenwärtig viele Tausende von Kilos eines als Methylanthrachinon angesehenen Nebenproductes gewonnen. Wachendorff und Zincke¹⁾ führen dies Product schon beiläufig an und Hammerschlag²⁾ hat daraus in der Fabrik von Meister, Lucius und Brüning bereits Anthrachinoncarbonsäure dargestellt. Dennoch kann die Substanz hierdurch nicht als genau festgestellt angesehen werden, da z. B. Aethylanthrachinon dieselbe Eigenschaft haben müsste und sich auch in der Zusammensetzung nur wenig vom Methylanthrachinon unterscheiden würde.

Der Umstand, dass Hr. Dr. Landshoff Hrn. Prof. Liebermann eine grössere Menge dieses Methylanthrachinons³⁾ zur Verfügung stellte, machte den Wunsch rege, die am Anthrachinon kennen gelernten interessanten Reductionsformen auch an dem Homologen und namentlich an der Anthrachinoncarbonsäure aufzusuchen. Hierzu musste aber vor

¹⁾ Diese Berichte X, 1485.

²⁾ Diese Berichte XI, 82.

³⁾ Hr. Dr. Landshoff übersandte mir gleichzeitig einige daraus präparativ von ihm in der Fabrik von Brönnner in Frankfurt a. M. weiter dargestellte Präparate (Methylanthrachinonsulfosäure, Methylanthracensulfosäure, Amidomethylanthrachinon), wofür ich demselben zu Dank verpflichtet bin.

Liebermann.

Allem festgestellt werden, dass das neue Nebenproduct der Fabrikation wirklich Methylanthrachinon sei.

Die von mir aus diesem Anlass unternommene Untersuchung hat diese Bestätigung erbracht.

Das als »Fabrikationsproduct, aus Alkohol krystallisirt« bezeichnete Rohmaterial bestand aus einem zerreiblichen, hellgelben krystallinischem Pulver und löste sich in etwa seinem 25 fachen Gewicht siedenden Alkohols bis auf einen kleinen Rest auf, der sich als unreines Anthrachinon erwies. Die in Alkohol gelöste Verbindung krystallisirt beim Erkalten grösstentheils aus, zeigt dann den Schmelzpunkt $177-178^{\circ}$ und geht mit Zinkstaub und Natronlauge erwärmt unter Rothfärbung der Flüssigkeit vollständig in Lösung, enthält also keinen Kohlenwasserstoff mehr beigemengt. Nach häufigen Krystallisationen aus Alkohol bildet das ganz reine Chinon feine verfilzte Nadeln von hell goldgelber Farbe und dem Schmelzpunkt $175-176^{\circ}$. Die Analyse des grösserer Sicherheit wegen 6 mal aus Alkohol krystallisirten Productes bestätigte die Zusammensetzung nach der Formel $C_{15}H_{10}O_2$:

	Gefunden	Berechnet
C	80.74	81.08 pCt.
H	4.72	4.50 »

Zur weiteren Charakterisirung wurde beabsichtigt, die Verbindung durch Methylhydroanthranol hindurch in den Kohlenwasserstoff überzuführen. Zur Reduction wurden 1 Theil Methylanthrachinon, 2 Theile Zinkstaub, 8 Theile Ammoniaklösung und 5 Theile Wasser einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Substanz geht mit rother Farbe, welche aber bald einer gelben Platz macht, in Lösung, während sich auf der Oberfläche gelbe Tröpfchen abscheiden. Nach dem Erkalten filtrirt man den Zinkstaub sammt den jetzt erstarrten Oeltröpfchen ab und trocknet die feste Masse. Zieht man jetzt mit Ligroin aus und destillirt einen Theil desselben ab, so scheiden sich harzige Tröpfchen aus, die nach einiger Zeit theilweise warzenartig erstarren, aber aus mehreren Verbindungen bestehen.

Um aus diesem, wohl hauptsächlich aus Methylhydroanthranol bestehenden Producte den Kohlenwasserstoff zu erhalten, verfährt man zweckmässig folgendermaassen: Die feste zinkhaltige Masse wird mit Xylol erschöpft, filtrirt und das Xylol aus dem Oelbade grösstentheils abdestillirt. Beim Erkalten erstarrt nun die Masse durch Ausscheidung grünlichgelber Blättchen, die aus Alkohol, in dem sie schwer löslich sind, umkrystallisirt werden. Der Körper erwies sich als Methylanthracen. Dasselbe wurde nochmals aus Benzol, welches es leicht löst, umkrystallisirt und dann der Analyse unterworfen:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}$
C	93.68	93.75 pCt.
H	6.60	6.25 »

Das Methylantracen, welches wohl aus Methylhydroanthranol durch beim Sieden mit Xylol erfolgte Wasserabspaltung entstanden ist, bildet dünne Blättchen von intensiv gelber Farbe und einer, sowohl im trocknen Zustande wie in Lösungen deutlich hervortretenden grünen Fluorescenz, es kann aber durch häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol nahezu farblos erhalten werden. Der Schmelzpunkt der umkrystallisirten wie der sublimirten Substanz lag bei 203°.

Durch Oxydation mit überschüssiger Chromsäure in Eisessig entsteht aus dem Kohlenwasserstoff ein Gemisch von Anthrachinoncarbonsäure, Anthrachinon und Methylanthrachinon. Die Säure, welche durch ihr schwer lösliches Baryumsalz als die von Liebermann und Bischoff¹⁾ aus der Anthrachinonsulfosäure erhaltene erkannt wurde, in welcher die Carboxylgruppe den gleichen Ort einnimmt wie die Hydroxylgruppe des Oxyanthrachinons, bildet sich in überwiegender Menge etwa zu 3 Gewichtstheilen gegen 1 Theil des Chinongemisches.

Ferner wurde das Methylbibromanthracen dargestellt, indem in die Lösung von 1 Molekül des Kohlenwasserstoffes in Schwefelkohlenstoff 2 Moleküle Brom eingetragen wurden. Nach Verdunstung des Lösungsmittels bleibt das Bromid als gelbbraune Krystallmasse zurück. Die Verbindung wurde durch mehrere aufeinander folgende Krystallisationen aus Eisessig und Benzol sorgfältig gereinigt und bildet schön goldgelbe, kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 148°.

	Gefunden	Ber. f. C ₁₅ H ₁₀ Br ₂
Br	45.57	45.71 pCt.

Nach diesen übereinstimmenden Resultaten und Analysen bleibt kein Zweifel, dass die als Ausgangsmaterial dieser Untersuchung dienende Substanz Methylanthrachinon ist. Dasselbe scheint indess wegen der Abweichung der Schmelzpunkte des Bibrommethylanthracens mit dem von Fischer aus Dimethylphenyläthan und von Liebermann und Seidler aus Chrysarobin erhaltenen nicht identisch zu sein.

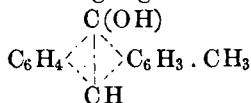
Aus den Reductionsproducten des Methylanthrachinons mit Zinkstaub und Ammoniak gelang es bisher nicht, das Methylhydroanthranol zu isoliren, obwohl ein solcher dem v. Perger'schen Hydroanthranol entsprechender Körper vorhanden ist. Derselbe scheidet sich aber ölig ab und erstarrt nur langsam und zersetzt sich in diesem Zustand fortwährend weiter. Bisher konnte nur noch eine schwerer lösliche Verbindung rein erhalten werden. Diese gewinnt man aus den xylolhaltigen Mutterlaugen vom Methylantracen, indem man die erhaltenen Ausscheidungen mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, die Krystalle in Benzol löst und Ligroin bis zur Trübung zusetzt; dann scheidet sich der Körper rasch in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 217—218° ab, der auch nach weiteren Krystallisationen constant bleibt.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 49.

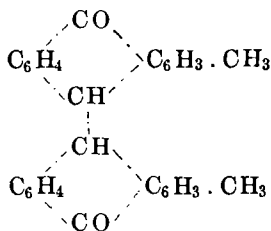
Die Analysen ergaben:

	I.	II.	III.
C	86.59	86.58	86.99 pCt.
H	5.42	5.66	5.65 »

Diese Zahlen stimmen weniger gut auf ein Methylanthranol



(ber. 86.54 pCt. C und 5.77 pCt. H), als auf die wasserstoffärmere Formel eines verdoppelten Molecüls



welche 86.96 pCt. C und 5.31 pCt. H fordert. Auch löst sich diese Verbindung nicht in Alkali und zeichnet sich überhaupt durch ihre Beständigkeit vor dem Anthranol aus. Die Formel lässt sie als erstes Oxydationsprodukt des Methylanthranols erscheinen. Ob die aufgestellte Formel die richtige ist, werden vielleicht die weiteren Versuche zeigen.

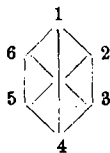
Berlin, Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

361. Richard Meyer: Zur Benzolformel.

(Eingegangen am 8. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Ausführungen von Ad. Claus im Heft X dieser Berichte (Seite 1405) veranlassen mich zu den folgenden Bemerkungen.

Ich habe bei Gelegenheit der Diskussion der von verschiedenen Chemikern aufgestellten Benzolformeln in meinem Lehrbuche der aromatischen Verbindungen¹⁾, S. 89 die vor 15 Jahren von Claus vertheidigte Formel



¹⁾ II. Theil von Erlenmeyer's Lehrbuch der organischen Chemie.