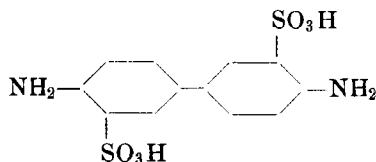


anmeldungen der »Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.« sind die Benzidinabkömmlinge mit substituierenden Gruppen in der Orthostellung zu den Amidogruppen als Metaderivate bezeichnet, also die Verbindung



als Benzidin-*m*-disulfosäure.

Mag eine solche Bezeichnungsweise immerhin gerechtfertigt sein durch die Analogie mit den entsprechenden Toluidinderivaten, so kann es doch nur Verwirrung hervorrufen, wenn die herkömmliche Nomenclatur einfach verlassen und, ohne besonders darauf aufmerksam zu machen, eine neue befolgt wird. Zudem hat die ältere Bezeichnung den Vorzug grösserer Durchsichtigkeit. Die Namen *o*- und *m*-Diamidobenzidin deuten schon die Aehnlichkeit der bez. Verbindungen mit *o*- resp. *m*-Phenylendiamin an und auch aus diesem Grunde empfiehlt es sich wohl vorläufig an der alten Nomenclatur festzuhalten, die auch in der 2. Auflage von Beilstein's Handbuch beibehalten ist.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

542. G. Kraemer, A. Spilker und P. Eberhardt: Ueber die Styrolverbindungen der Benzolkohlenwasserstoffe und ihr Uebergang in Anthracen und methyilirte Anthracene.

(Eingegangen am 15. November.)

2. Theil.

Für die in dem vorigen Heft dieser Berichte schon cursorisch erwähnten Versuche diente das aus synthetisch gewonnener Zimmtsäure hergestellte Styrol, da die Abscheidung des Styrols aus dem Rohxylol selbst eine zu umständliche und zeitraubende war.

Zum Erhalt des Styrols verfahren wir wie folgt:

Je 1 kg rohe Zimmtsäure wurde mit schwacher Flamme und so langsam, dass etwa 4—5 Stunden zu jeder Operation nöthig waren, aus einer 4 L fassenden Kupferblase unter Anwendung eines gut wirkenden Kühlers abdestillirt. Man erhielt ca. 360 gr Rohstyrol, das

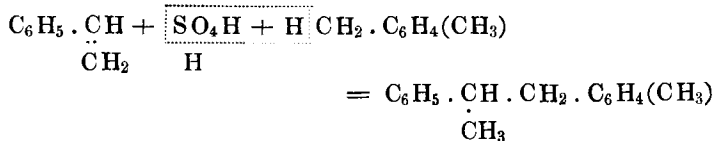
zur Befreiung von Metastyrol zunächst einmal in luftverdünntem Raume dann bei normalem Drucke fractionirt wurde und dabei 320 gr oder 45.5 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Styrol gab.

Ein Gemisch aus dem vorwiegend aus Metaxylyl bestehenden Reinxylol des Handels mit 5 pCt. dieses Styrols gab genau dasselbe Product, das aus dem Rohxylyl gewonnen war.

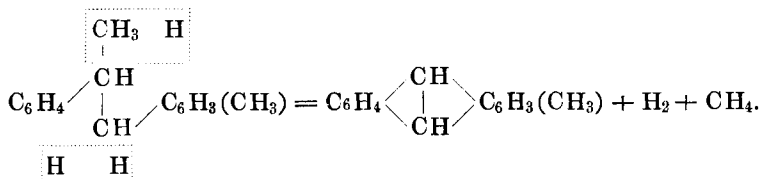
Wir unterwarfen weiter die drei isomeren Xylole in reinem Zustande, dann das Pseudocumol, das Toluol und endlich auch mit negativem Erfolge das Benzol derselben Reaction.

Nach der im ersten Theile dieser Abhandlung¹⁾ für die Condensation aufgestellten Formel würden die entstehenden Körper α , γ -Substitutionsproducte des Propans sein. Um aus ihnen die bereits mitgetheilte Umwandlung in Anthracenderivate zu erklären, müsste man annehmen, dass aus der Mitte des Molecüls, aus der Verbindungskette der zwei Benzolringe, ein C-Atom herausbräche, so dass das Molecül beim Ueberhitzen in zwei Theile zerfallen und von neuem zusammenzutreten müsste. Die ausserordentlich guten Ausbeuten bei der Bildung des Methylanthracens wären aber bei einer so complicirten Reaction mindestens auffallend.

In der Sitzung vom 10. November machten nun die Herren Professoren Pinner und Liebermann darauf aufmerksam, dass die Condensation ebenso gut nach folgendem Schema verlaufen könne:



Dass also statt α , γ -, α -, β -Propanderivate entständen. Es würde sich hieraus nach folgendem Schema die Bildung von Anthracenderivaten sehr leicht erklären:



In der That bietet dieses Bild so viel Wahrscheinliches und Verlockendes, dass wir nicht anstehen, die im Folgenden beschriebenen Körper als α , β -Propanderivate aufzufassen.

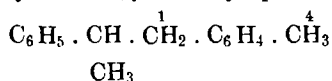
¹⁾ Diese Berichte XV, 3170.

schon auf Zusatz der ersten Tropfen Schwefelsäure unter Bildung von Metastyrol. Ein Verdünnen mit indifferenten Lösungsmitteln wie Aether und Chloroform gab ebenfalls nur schlechte Ausbeuten.

Methylanthracen.

Wie das aus Rohxylole enthaltene Phenyltoluylpropan, so geht auch das aus dem *m*-Xylole entstehende Condensationsproduct beim Leiten durch ein dunkelroth glühendes Rohr fast glatt in Methylanthracen über, das sich in der Vorlage als schwach öliges Krystallkuchen und als Sublimat vorfindet. Durch Destillation unter Anwendung von Wasserdampf oder durch Sublimation und Umkrystallisiren aus Pyridin oder Eisessig wird es in schönen, gelblich-weissen Krystallblättchen erhalten, die bei 202° uncorr. (207° corr.) schmelzen.

p-Xylole-Styrol = α, β -Phenyl-*p*-Toluylpropan.

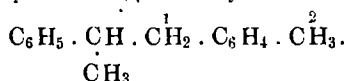


Genau in derselben Weise wie aus dem *m*-Xylole und Styrole wurde auch aus dem *p*-Xylole ein Additionsproduct dargestellt, das in allen seinen Eigenschaften dem ersteren zum Verwechseln ähnlich ist. Es siedet bei normalem Druck bei 290—291° uncorr. (302 bis 303° corr.)

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für C ₁₆ H ₁₈ :
Kohlenstoff	91.35	91.43 pCt.
Wasserstoff	8.61	8.57 »

o-Xylole-Styrol = α, β -Phenyl-*o*-Toluylpropan,



Zu der bei *m*-Xylole-Styrole angegebenen Darstellungsweise ist eine verhältnissmässig übergrosse Quantität Xylole erforderlich, die freilich zum grössten Theile unverändert wiedergewonnen wird. Da uns aber nur eine kleine Menge, etwa 50 g wirklich reines *o*-Xylole zur Verfügung stand, suchten wir die Darstellungsmethode etwas zu ändern und erhielten auf folgende Weise recht gute Resultate: 45 g *o*-Xylole wurden mit 2 g Styrole gemischt und in die Mischung nach und nach 15 g concentrirte Schwefelsäure eingetragen.

Nach längerem kräftigen Schütteln liessen wir absitzen, gossen in die obere Oelschicht unter vorsichtigem Umschwenken weitere 2 g Styrole, sodass diese sich zunächst mischten, und schüttelten

erst dann kräftig, um die Schwefelsäure zur Wirkung kommen zu lassen. In dieser Weise wurden nach und nach 15 g Styrol eingetragen.

Während der ganzen Operation wurde die Flasche unter der Wasserleitung gut gekühlt, dabei natürlich sorgfältig verschlossen, so dass kein Tropfen Wasser in die Flüssigkeit gelangen konnte.

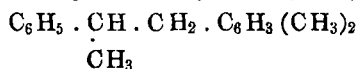
Weiter wurde dann wie früher die Säure getrennt und das Oel gewaschen. Statt mit Wasserdampf abzublasen, kann man zweckmässig sogleich im luftverdünnten Raume fractioniren.

Was bei einem Drucke von 100—150 mm bei 230—250° übergegangen ist, wird noch einmal bei normalem Druck fractionirt.

Wir erhielten so aus 15 g Styrol 28 g rohes und gegen 20 g reines Product.

Das α , β -Phenyl-*o*-Toluylopropan siedet bei 302—303° uncorr. (316—317° corr.) und ist in seinen übrigen Eigenschaften der Meta- und Paraverbindung gleich.

Pseudocumol-Styrol = α , β -Phenyl-Xylylopropan,



Das unsymmetrische Trimethylbenzol giebt, mit Styrol in der gleichen Weise wie das *m*-Xylol behandelt, ein Condensationsproduct, das noch leichter und besser zu entstehen scheint. Aus 50 g Styrol erhielten wir 90 g rohes und gegen 70 g reines Phenyl-Xylylopropan, das bei 310° uncorr. (324° corr.) siedete, im übrigen seinen niederen Homologen gleich.

Die Analyse ergab:

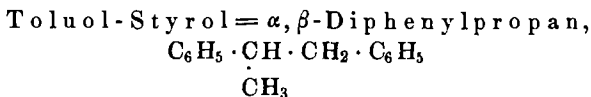
	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}$
Kohlenstoff	91.11	91.14	91.07 pCt.
Wasserstoff	8.98	8.93	8.93 »

Dimethylantracen.

Durch Ueberhitzen ging das Phenyl-Xylylopropan wie das Toluylderivat in glatter Umsetzung in ein Anthracenderivat, das Dimethylantracen über. Aus 20 g desselben wurden 15 g Dimethylantracen gewonnen, das nach dem Sublimiren und Umkrystallisiren aus Eisessig bei 298° uncorr. (= 235° corr.) schmolz.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$
Kohlenstoff	93.12	93.07	93.21 pCt.
Wasserstoff	7.16	6.94	6.79 »



Die Vereinigung von Toluol mit Styrol scheint etwas weniger leicht zu erfolgen wie die der Di- und Trimethylbenzole, wenigstens war die Ausbeute an Diphenylpropan weniger gut. Man muss daher hier die Schwefelsäure tropfenweise zufügen und jede Temperaturerhöhung sorgfältig vermeiden. Aus 40 g Styrol in 500 g Toluol gelöst, wurden 55 g Rohproduct und daraus 35 g analysenreines Material erhalten. Das nicht in Reaction getretene Styrol fand sich als Metastyrol wieder.

Das Diphenylpropan, ein wasserhelles öliges Liquidum, siedet bei 280—282° uncorr. (291—293° corr.).

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für C ₁₅ H ₁₆
Kohlenstoff	91.83	91.89 pCt.	91.83 pCt.
Wasserstoff	8.47	8.41 »	8.17 »

Anthracen.

Während die Bildung des Mono- und besonders des Dimethylanthracens aus den entsprechenden Propanderivaten in glatter Reaction verlief, erhielten wir als Ueberhitzungsproduct des Diphenylpropans ein schmieriges Oel, aus dem kaum ein krystallinisches Product abzuschneiden war. Durch Oxydation des Rohproductes mit Chromsäure wurde allerdings ein gut krystallisirtes Anthrachinon erhalten, das durch seinen Schmelzpunkt und seine Reactionen identificirt wurde, jedoch betrug die daraus berechnete Anthracenmenge nur wenige Procente der theoretischen Ausbeute.

Wir vermutheten den Grund dieser Erscheinung darin, dass das Anthracen bei seiner Entstehungstemperatur sogleich weiter zerfalle. Ein Versuch, bei dem reines Anthracen in Benzollösung überhitzt wurde, bestätigte diese Annahme. Von dem angewendeten Anthracen konnten nur etwa 9 pCt. in dem Reactionsproduct wieder aufgefunden werden. Ein gleicher Versuch mit Methylanthracen gab dagegen fast die gesammte Menge desselben unverändert zurück. Somit ist die geringe Ausbeute an Anthracen und die so vorzügliche bei der Synthese der methylylirten Anthracene erklärt.

Benzol und Styrol.

Benzol mit Styrol in derselben Weise zu combiniren, wie das mit seinen Homologen geschehen war, gelang nicht. Mehrere Versuche, die mit peinlichster Sorgfalt ausgeführt wurden, ergaben das Benzol unverändert, das Styrol völlig in Metastyrol übergeführt. Auch Abänderungen der Versuchsbedingungen führten nicht zum Ziel. Es ist

danach eine Seitenkette, (Methylgruppe) für die Reaction erforderlich, sie vermittelt die Bindung, und die entstehenden Körper sind demnach Derivate des Propans.

Die Eigenschaften des von uns aus Toluol und Styrol erhaltenen Körpers lassen sich sowohl mit den in der Litteratur über das α , β -, als auch mit den über das α , γ -Diphenylpropan vorhandenen Angaben in Einklang bringen. Diese Angaben erstrecken sich vor allem auf den Siedepunkt, der für das aus Propylenchlorid und Benzol dargestellte α , β -Derivat von Silva¹⁾ zu 277—279° und für das α , γ -Diphenylpropan von Graebe²⁾ und von Claus und Mercklin³⁾ zu 290—300° angegeben wird. Die letzteren stellten diesen Körper aus Trichlorhydrin und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, Graebe denselben aus Dibenzylketon durch Reduction dar. Wir selbst fanden für unsere Verbindung den Siedepunkt 280—282° uncorr. = 291—293° corr. Bei dieser hohen Temperatur können derartig geringe Differenzen nicht als Entscheid für oder gegen die Identität zweier Körper dienen; dieser würde vielmehr erst durch die Untersuchung der Ueberhitzungsproducte eines α , β - und eines α , γ -Phenyltoluylpropans erbracht werden, deren Constitution selbst aus ihrer Synthese unzweifelhaft hervorgeht.

Die von J. Weiler und O. Fischer⁴⁾ dargestellten Körper der Formel $C_{15}H_{16}$ und $C_{16}H_{18}$, die beim Ueberhitzen ebenfalls Methylanthracen gaben, sind mit unseren Verbindungen nur isomer, nicht identisch. Es gelang deshalb auch nicht, aus diesen die Brom- und Nitroverbindungen, sowie Oxydationsproducte zu gewinnen, die aus jenen erhalten waren. Wie schon oben erwähnt, führten bei dem Phenyltoluylpropan Oxydationsversuche mit Chromsäure und mit verdünnter Salpetersäure zu keinem fassbaren Resultat. Aus dem Diphenylpropan wurde durch Kaliumpermanganat in wässriger Lösung, das erst beim Erhitzen einwirkte, eine Säure gewonnen, die gegen 140° schmolz, bis jetzt aber nicht eingehender untersucht wurde.

Ob auch Benzolhomologe mit längeren Seitenketten, Aethylbenzol, Propylbenzol u. s. w. sowie andere Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten, wie Methylanthracen, Methylnaphtalin u. dgl. der Verbindung mit Styrol unter der Einwirkung von Schwefelsäure fähig sind, bleibt noch zu untersuchen, ist jedoch höchst wahrscheinlich. Ein flüchtiger Versuch, Styrol mit *m*-Kresol zu vereinigen, scheint in der That zu einem Condensationsproducte geführt zu haben. Der entstandene Körper wird voraussichtlich beim Ueberhitzen Oxyanthracen geben.

¹⁾ Compt. rend. 89, 606.

²⁾ Diese Berichte VII, 1627.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2935.

⁴⁾ Diese Berichte VII, 1181 u. f.

Auf die Verfolgung der Untersuchung der hierbei entstehenden Körper haben wir Verzicht geleistet, als uns bekannt wurde, dass Dr. Königs in dieser Richtung schon Erfolge erzielt hat, und weitere Aufschlüsse darüber baldigst in Aussicht stehen. Die von diesem Forscher schon verwirklichte Bindung des Phenols mit Styrol beweist, dass zur Herbeiführung derselben recht wohl auch der Wasserstoff des Benzolringes dienen kann. Das Studium der Styrolkresolverbindungen wird also auf alle Fälle zu recht interessanten Aufschlüssen führen über die Frage der Reactionsfähigkeit von Wasserstoffatomen in verschiedener Stellung.

Erkner, im November 1890.

543. G. Krämer und A. Spilker: Ueber das Inden und Styrol im Steinkohlentheer.

(Vorgetragen von G. Krämer.)

Am Schlusse unserer Abhandlung¹⁾ über Cumaron ist schon erwähnt worden, dass in den höher siedenden Antheilen der leichten Oele des Steinkohlentheers dem Cumaron verwandte Körper vorkommen, deren Reindarstellung damals noch gewissen Schwierigkeiten begegnete, die sich inzwischen haben beseitigen lassen. Wir schicken zunächst voraus, dass wir den umständlichen Weg über die Bibromverbindung dieser Körper, wie er anfangs zum Erhalt des Cumarons beschritten werden musste, sehr bald haben verlassen können, da sich herausstellte, dass mittelst der Pikrinsäureverbindungen, die Trennung von den übrigen Begleitern einfacher verwirklicht werden konnte.

Ueber die Darstellung des Cumarons nach diesem Verfahren finden sich in dem ertheilten D. R.-P. No. 53792 die nöthigen Angaben und tragen wir hier nur nach, dass der Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung bei 102—103° gefunden wurde.

Im Wesentlichen konnte auch für die Gewinnung des neuen Körpers dasselbe Verfahren beibehalten werden, nur ist die Herstellung des Rohmaterials etwas schwieriger, weil einerseits die cumaronhaltigen Fraktionen, andererseits das Naphtalin durch sorgfältiges Fraktioniren möglichst ganz beseitigt sein müssen. Man löst in der zu 90 pCt. zwischen 176—182° (uncorr.) übergehenden Fraktion des

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 78.