

Genf, 2. August 1900. Universitätslaboratorium.

506. W. Manthey: Ueber die Condensation der α -Bromallozimmssäure.

(Eingegangen am 1. November.)

In diesen Berichten¹⁾ habe ich bereits mitgetheilt, dass die von Leuckart²⁾ bei der Behandlung von α -Bromallozimmssäure mit concentrirter Schwefelsäure erhaltene Verbindung, der er die Formel, $C_{17}H_{12}Br_2O_2$, zuschreibt, wie C. Liebermann richtig vermuthete, die Zusammensetzung des Bromtruxons, $(C_9H_5BrO)_x$, besitzt. Letzteres hatte ich auch bereits mit Jodwasserstoff in Truxen übergeführt und dieses zur besseren Identificirung zu Tribenzoylenbenzol oxydirt.

Es lag mir aber daran, die volle Entscheidung, dass die Substanz (C_9H_5BrO) Bromtruxon sei, noch sicherer durch Resubstitution derselben zu Truxon zu erbringen. Schon Leuckart hatte nämlich eine Resubstitution seiner Verbindung versucht und sie mittels Zinkstaub und Eisessig in eine bromfreie Substanz übergeführt, der er aber die Formel $C_{17}H_{14}O_2$ giebt und die sicher auch nicht Truxon ist, da sie leicht löslich ist und schon bei 127° schmilzt. Das gleiche bromfreie Product habe ich nun beim Arbeiten nach Leuckart erhalten; doch gelangte ich dabei zu der Erkenntniss, dass diese Verbindung keineswegs das einfache Resubstitutionsproduct der vorigen ist, sondern das Product weitergehender Reduction, dem auch nicht Leuckart's Formel $C_{17}H_{14}O_2$, sondern die Formel $(C_9H_8O)_x$ zukommt.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, Bromtruxon durch andere Reductionsmittel glatt zu resubstituiren, gelang es mir, die

¹⁾ Diese Berichte 32, 2475.

²⁾ ibid. 15, 17.

Leuckart'sche Reduction mit Zinkstaub und Eisessig so zu mässigen, dass die entbromte Substanz jetzt die beiden gesuchten Verbindungen Truxon und das Leuckart'sche Reductionsproduct neben einander enthielt, die sich leicht trennen liessen.

Bromtruxon wurde dazu in Eisessig suspendirt, auf dem Wasserbade Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen und zur Beförderung der Wasserstoffentwicklung ein Tropfen Platinchlorid zugefügt. Nach etwa 3 Stunden wurde die Lösung vom ungelösten Zinkstaub abfiltrirt und das Reactionsproduct aus der Lösung mit viel Wasser gefällt. Zur Trennung der erhaltenen Producte wurde diese Fällung mit Alkohol extrahirt, der ein bromfreies Product von den Eigenschaften des Truxons ungelöst zurückliess. Aus Cumol umkrystallisirt, stellte Letzteres weisse Blättchen vom Schmp. 289° dar, die in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und nur in Eisessig etwas löslicher waren. Salpetersäure von 1.38 spec. Gewicht löste die Verbindung unverändert. Mit Kali gab sie die von Liebermann beschriebene blaue Truxonschmelze.

0.1286 g Sbst.: 0.3908 g CO₂, 0.0544 g H₂O.

(C₉H₈O)_x. Ber. C 83.03, H 4.61.

Gef. » 82.88, » 4.70.

Diese Verbindung besitzt also die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Truxons.

Das alkoholische Filtrat liess auf Zusatz von Wasser einen flockigen Niederschlag fallen, der jedoch stets noch etwas Truxon enthielt. Zur Darstellung des Reductionsproductes wurde daher die Reduction statt der obigen 3 während 8 Stdn. fortgesetzt. Das Product wurde dann zur völligen Befreiung von Truxon dreimal aus 50-procentiger Essigsäure umkrystallisirt; so wurden weisse Nadelchen mit den von Leuckart angegebenen Eigenschaften erhalten. Die Substanz schmilzt bei 127° und löst sich in Alkohol, Eisessig, Benzol, während sie in Wasser und Ligroin unlöslich ist. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich, wie Leuckart angiebt, mit rosenrother Farbe.

0.1975 g Sbst.: 0.5901 g CO₂, 0.1088 g H₂O.

(C₉H₈O)_x. Ber. C 81.82, H 6.06.

Gef. » 81.49, » 6.12.

Leuckart hatte für sein Product gefunden:

C 81.47, 81.79, 81.80.

H 5.44, 5.35, 5.45,

während sich für seine Formel C₁₇H₁₄O₂ C 81.6 und H 5.6 berechnen. Sein Product scheint noch etwas Truxon enthalten zu haben. Die von mir gefundenen Zahlen, namentlich für Wasserstoff, stimmen sehr gut zu der Formel (C₉H₈O)_x des Dihydrotruxons. Diesen Zusammenhang der Verbindung mit Truxon konnte ich durch die Oxy-

dation beweisen, indem es mir gelang, sie durch Oxydation mit Chromsäure oder Salpetersäure und Eisessig in Truxon zu verwandeln, das durch alle seine vorgenannten Eigenschaften identificirt wurde. Die Verbindung von Leuckart ist demnach nicht mehr als $C_{17}H_{14}O_2$, sondern als $(C_9H_8O)_x$ zu formuliren.

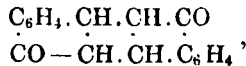
Die leichtere Löslichkeit des Dihydrotruxons machte es mir möglich, eine Molekulargewichtsbestimmung desselben nach der Siedemethode auszuführen. Diese ergab, dass die Verbindung dimolekular ist.

0.5039 g Subst. (in 8.91 g Benzol): Erhöhung 0.60°. — 0.3658 g Subst. (in 13.19 g Aceton): Erhöhung 0.21°.

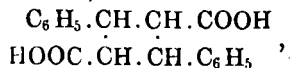
$(C_9H_8O)_2$. Ber. M 264. Gef. M 251.7, 221.

Dem Dihydrotruxon kommt somit die Molekulargröße $C_{18}H_{16}O_2$ zu.

Hieraus möchte ich schliessen, dass auch Truxon, dem Liebermann wegen seines Ueberganges in Tribenzoylenbenzol die trimolekulare Formel eines Hexahydrobenzoylenbenzols beilegt, gleichfalls dimolekular,



sein könnte. Dies würde auch mit der Bildung des Truxons aus der dimolekularen α -Truxillsäure,



sehr gut übereinstimmen.

Nun ist aber Truxon in Truxen¹⁾, $(C_9H_8)_3$, dieses in Tribenzoylenbenzol²⁾, $(C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C)_3$, dieses wiederum in Phenyltribenzoësäure³⁾,
 $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C$

welche nach Lanser⁴⁾ als Triphenyltrimesinsäure aufzufassen ist und bei der Destillation über Kalk Triphenylbenzol giebt, übergeführt worden, Substanzen, deren Bildung sämmtlich für die trimolekulare Formel des Truxons zu sprechen scheint.

Im Verfolge dieser Gedankenreihe sah ich mich veranlasst, die Molekulargröße der Triphenyltrimesinsäure, sowie ihren Aethyl- und Methyl-Ester nach der Siedemethode zu untersuchen. Dabei gelangte ich für diese Säure und ihre Ester nicht zur trimolekularen Formel $C_{27}H_{18}O_6$, bezw. $C_{27}H_{15}O_6(C_2H_5)_3$ und $C_{27}H_{15}O_6(CH_3)_3$, sondern zu der dimolekularen Formel $C_{18}H_{12}O_4$ für die Säure, bezw. $C_{18}H_{10}O_4(C_2H_5)_2$ und $C_{18}H_{10}O_4(CH_3)_2$ der Ester.

I. 0.549 g Säure in 16.686 g Alkohol. Erhöhung 0.13°.

$(C_9H_8O_2)_2$. Ber. M 292. Gef. M 290.

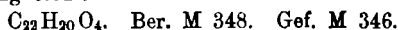
¹⁾ Diese Berichte 22, 786.

²⁾ Diese Berichte 23, 320.

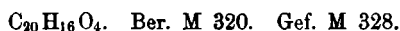
³⁾ Diese Berichte 11, 1008.

⁴⁾ Diese Berichte 32 2478.

II. 0.7715 g »Triphenyltrimesinsäureäthylester« in 18.3155 g Alkohol. Siedepunkterhöhung 0.14°.



III. 0.451 g »Triphenyltrimesinsäuremethylester« in 22.84 g Alkohol, Erhöhung 0.07°.

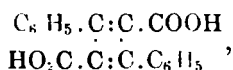


Ein weiterer Anhaltspunkt zur Bestimmung der Molekulargröße dieser Säure bot sich in der Feststellung ihrer Basicität durch Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Verdünnungen nach Ostwald¹⁾. Um einwandfreie Resultate zu erhalten, wurden Phenylpropiolsäure und die ihr polymere Triphenyltrimesinsäure neben einander untersucht. Es wurden $\frac{1}{32}$ - und $\frac{1}{1024}$ -Normallösungen der Natriumsalze dieser Säuren dargestellt, indem jedesmal 0.4563 g Säure mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge titriert und zu 100 ccm aufgefüllt und von dieser Lösung 31.3 ccm zum Liter verdünnt wurden. Die Widerstandscapazität des Elektrodengefäßes wurde zu 0.12198 ermittelt.

Normallösung	Widerstands- verhältnis	Vergleichs- widerstand	Mol. Leitfähigkeit
	Phenylpropiolsäure		
$\frac{1}{1024}$	0.314	5000 Ohm	77.62
$\frac{1}{32}$	0.575	100 »	66.24
		Differenz	11.38
	Triphenyltrimesinsäure		
$\frac{1}{1024}$	0.289	5000 Ohm	84.34
$\frac{1}{32}$	0.616	100 »	63.27
		Differenz	21.07

Die Differenzen, die für einbasische Säuren constant gleich ca. 10, für zweibasische ca. 20, für dreibasische ca. 30 sind, zeigen also, dass Phenylpropiolsäure einbasisch entsprechend der Formel $(C_8H_5).CO_2H$ ist, während die polymere Triphenyltrimesinsäure auch nach diesem Verfahren als zweibasisch, $(C_{16}H_{10}).(COOH)_2$, erscheint.

Der Triphenyltrimesinsäure käme hiernach nicht ihre jetzige, sondern eine Formel von $\frac{2}{3}$ dieser Molekulargröße,



zu, welcher die Bezeichnung Diphenyltetrendicarbonsäure entsprechen würde.

Dass die Triphenyltrimesinsäure keine wirkliche Trimesinsäure, d. h. keine Trimetacarbonsäure ist, scheint mir auch aus einigen Reactionen hervorzugehen, in denen sie sich nicht als Meta-, sondern

¹⁾ Zeitschrift für phys. Chem. 2, 561.

als Ortho-Carbonsäure charakterisirt. Die Triphenyltrimesinsäure giebt nämlich noch Lanser beim Erhitzen ein Säureanhydrid und ferner, wie ich beobachtet habe, mit Resorcin eine in alkalischer Lösung lebhaft fluorescirende Verbindung. Beide Reactionen sind bisher nur an Orthocarbonsäuren beobachtet worden.

Hiernach untersuchte ich die Molekulargrösse des Triphenylbenzols, die ich nun der Formel der Säure $C_{18}H_{10}(CO_2.H)_2$ entsprechend als $C_{18}H_{12}$ zu finden erwartete. Das Präparat war nicht aus Triphenyltrimesinsäure, sondern nach Engler¹⁾ aus Acetophenon dargestellt.

0.6416 g Subst. (in 18.81 g Benzol): 0.28° Siedepunkterhöhung.

$C_{24}H_{18}$. Ber. M 306. Gef. M 326.

Das Triphenylbenzol besitzt also thatsächlich die ihm bisher zugeschriebene trimolekulare Formel $C_6H_3(C_6H_5)_3$.

Für Truxon kann die Frage nach der Molekulargrösse nach den vorliegenden Versuchen vielleicht noch nicht als entschieden gelten; für das Tribenzoylenbenzol ist die bimolekulare Formel $C_{18}H_8O_2$ wahrscheinlicher, seitdem v. Kostanecki und Laczkowski²⁾ gezeigt haben, dass das von Wislicenus und Reitzenstein³⁾ aufgefundene Condensationsproduct des Anhydrobisdiketohydrindens, $C_{18}H_{10}O_3$, mit Tribenzoylenbenzol identisch ist.

Auch Kipping⁴⁾ hat das dem Anhydrobisdiketohydrindon entsprechende Anhydrobishydrindon zu Truxen condensirt und allein daraufhin Truxen und Truxon als dimolekular bezeichnet.

Hiernach glaube ich, dass dem Truxen, dem Tribenzoylenbenzol und der sogenannten Triphenyltrimesinsäure die dimolekulare Formel mit 18 Kohlenstoffatomen zuzuschreiben ist. Bei der Bildung des Triphenylbenzols aus der letzteren Säure müsste dann allerdings eine neue Polymerisation eintreten, was aber auch nicht unmöglich erscheint.

Die Einwirkung von Schwefelsäure, welche bei der α -Bromalloyzimmtsäure Bromtruxon ergab, habe ich dann ferner auf α -Chloralloyzimmtsäure übertragen. Die Reaction verläuft ganz analog, nur empfiehlt es sich, die Schwefelsäure auf 80–100° zu erwärmen, da sonst viel α -Chloralloyzimmtsäure unverändert bleibt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser gefällt und mit Sodalösung und Alkohol ausgezogen, dann der Rückstand aus Xylol umkrystallisirt.

Man erhält weisse, cubische Krystalle, die in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind und bei 290° unter Zersetzung schmelzen.

Sie besitzen die Zusammensetzung des Chlortruxons.

0.1395 g Subst.: 0.1242 g AgCl. — 0.1929 g Subst.: 0.4620 g CO_2 , 0.0575 g H_2O .

¹⁾ Diese Berichte 7, 1123.

²⁾ Diese Berichte 30, 2143.

³⁾ Ann. d. Chem. 277, 362.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 65, 975.

(C₉H₅ClO)_x. Ber. C 65.32, H 3.31, Cl 21.58.

Gef. » 65.65, » 3.64, » 22.02.

Weder Bromtruxon noch Chlortruxon zeigen die prächtigen Farb-
reactionen mit Malonsäureester und Natriumalkoholat, welche bei den
halogenirten Indonen zu so lebhaft gefärbten Körpern geführt haben.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

507. Ed. Lippmann und Paul Keppich: Ueber die Ketone des Anthracens.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Lippmann
an der k. k. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 13. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Mit Rücksicht auf die Thatsache, dass die Reactionsfähigkeit
eines Chinonsauerstoffs gegen salzsaures Hydroxylamin in bemerkens-
werther Weise verringert bezw. aufgehoben wird, wenn die beiden
orthoständigen Wasserstoffatome durch Alkylreste oder Halogenatome
substituirt sind, ferner dass Tetra- und Penta-Methylphloroglucin in-
different gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin sind, ferner, dass
nach Victor Meyer orthodisubstituirte Benzoësäuren und Meso-
Anthracencarbonsäuren mit Salzsäure und Alkohol keine Ester bilden,
war auch anzunehmen, dass, wenn im Anthracenmolekül ein Wasser-
stoffatom in der Mesostellung durch einen Säurerest ersetzt ist, in
Folge der benachbarten zwei Kohlenstoffatome der seitenständigen
Benzolringe die Hydrazon- und Oxim-Bildung verhindert wird; die
hierauf bezüglichen Versuche, die später mitgetheilt werden, haben
dieser Vermuthung vollkommen entsprochen, die a priori durch das
hohe Molekulargewicht des Substituenten (105) gerechtfertigt war.

Darstellung des Anthraphenons.

Da das in unserer ersten Mittheilung¹⁾ angegebene Verfahren
eine sehr geringe Ausbeute ergab, so musste dieses entsprechend ab-
geändert werden. Da Perrier²⁾ sowohl wie Boeseken³⁾ und
Kronberg⁴⁾ mit Recht annehmen, dass Chloraluminium sich mit
Benzoylchlorid verbindet und dass unter Salzsäureentwicklung diese
Verbindung auf einen Kohlenwasserstoff, z. B. Benzol, reagirt, so
haben wir diese Reaction beim Anthracen in Schwefelkohlenstoff-

¹⁾ Diese Berichte 32, 2249.

²⁾ Diese Berichte 33, 815. Hiermit sei constatirt, dass wir von der
Dissertation des Verfassers keine Kenntniss hatten.

³⁾ Rec. trav. chim. 19, 19.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. 61, 449.