

Um Säurepräparate, die nicht krystallisieren wollten, zu reinigen, verwandelte man sie durch Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure in den Äthylester und rektifizierte diesen. Er ging unter 15 mm Druck bei 160–163° als farbloses Öl über; bei der Verseifung erhielt man die Säure in festem Zustand.

Von einer Analyse des Esters wurde abgesehen; dagegen bestimmte man seine physikalischen Konstanten.

$$d_4^{10.2} = 1.1012; \text{ daraus } d_4^{12.2} = 1.0992. \quad - \quad d_4^{20} = 1.091. \quad - \quad n_D = 1.52618, \quad n_{He} = 1.53124, \quad n_B = 1.54327 \text{ bei } 12.2^\circ. \quad - \quad n_{He}^{20} = 1.5277.$$

	M_a	M_D	$M_B - M_a$
Ber. für $C_{18}H_{16}O'' \sqrt[3]{220.13}$	59.92	60.30	1.23
Gef.	61.49	61.98	1.66
EM	+ 1.57	+ 1.68	+ 0.43
EΣ	+ 0.71	+ 0.76	+ 35 %

Zur Darstellung des Oxims der Säure erwärmte man sie in alkalischer Lösung 2 Stdn. mit Hydroxylamin, säuerte dann schwach an und zog mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine zähe Masse, die beim Verreiben mit Petroläther fest wurde und aus einem Gemisch von Benzol + Ligroin umkrystallisiert werden konnte. Schwach gelbliche Nadelchen vom Schmp. 123°. In den gebräuchlichen organischen Mitteln, mit Ausnahme von Leicht- und Schwerbenzin, leicht löslich. 0.0980 g Subst.: 6.0 ccm N (17°, 758 mm). — $C_{11}H_{13}O_3N$. Ber. N 6.8. Gef. N 7.0.

Das Semicarbazon der Säure, das man wegen seiner leichten Löslichkeit in Alkohol zweckmäßig in wäßriger Lösung darstellt, läßt sich aus Wasser umkrystallisieren und schmilzt bei 129–131°.

Marburg, Chemisches Institut.

28. Alfred Schaarschmidt, O. Mayer-Bugström und Johann Sevon: Neue Kondensationsprodukte aus Anthracen und Phenanthren (I).

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1924.)

Bei Versuchen, die wir mit Anthracen und Phenanthren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in aromatischen Kohlenwasserstoffen durchführten, machten wir die Beobachtung, daß Kondensationsreaktionen eingeleitet werden, bei denen neben einer Selbstkondensation des Anthracens und Phenanthrens unter gewissen Bedingungen eine Kondensation dieser Ringsysteme mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen einhergeht.

Bei den Selbstkondensationen wird offenbar durch das Aluminiumchlorid sehr labiler Wasserstoff gebildet, der zu Reduktionsprozessen verbraucht wird. Es entstehen einerseits höherschmelzende, gefärbte Kondensationsprodukte, andererseits infolge Wasserstoff-Aufnahme niedrigschmelzende, schmierige Nebenprodukte. Wir haben nun die Beobachtung gemacht, daß der durch die Aluminiumchlorid-Anlagerung entstehende, sehr labile Wasserstoff oxydiert werden kann, und zwar schon durch gasförmigen Sauerstoff bei gewöhnlicher oder mäßiger Temperatur. Man leitet hierzu durch die Mischung von ca. 2 Mol. Aluminiumchlorid und 1 Mol. Anthracen in 9 Mol. Benzol unter gutem Schütteln auf der Schüttelmaschine einen

getrockneten Sauerstoff-Strom und kann die Sauerstoff-Aufnahme kontrollieren an der Chlorwasserstoff-Entwicklung. Dieser letztere bildet sich sekundär durch Einwirkung des entstandenen Oxydationswassers auf das Aluminiumchlorid. Nach ca. 30-stdg. Durchleiten bei 50° ist eine tief grünschwarze Masse entstanden, die beim Schütteln mit Wasser allmählich sich zerlegt in die rotgefärbte benzolische Lösung der Reaktionsprodukte, während das Aluminiumchlorid in das Wasser geht.

Es ist bemerkenswert, daß diese Zerlegung des neuen aluminiumchloridhaltigen Komplexes gar nicht sehr stürmisch verläuft. Dies ist darauf zurückzuführen, daß ein großer Teil des Aluminiumchlorids schon hydrolysiert ist. Man wäscht die benzolische Lösung mit Salzsäure, trocknet und destilliert dann im Vakuum das Benzol ab. Das letztere ist offenbar nicht nur als Lösungsmittel vorhanden, sondern labil an das neue Produkt gebunden: Die Löslichkeit ist sehr verschieden. In aromatischen Kohlenwasserstoffen löst sich das Kondensationsprodukt überaus leicht mit intensiv carminroter Farbe. Schon geringe Mengen Lösungsmittel sind imstande, das Produkt zum Zerfließen zu bringen. Im Gegensatz hierzu ist die Löslichkeit in Eisessig sehr gering. Ich möchte daher annehmen, daß man es hier mit einem hochmolekularen Kondensationsprodukt zu tun hat, welches in Benzol weitgehend in niedrigmolekulare Reste mit dreiwertigem Kohlenstoff dissoziiert. Wir hätten es demnach mit einer neuen Klasse von Kohlenwasserstoffen zu tun, die je nach dem Lösungsmittel mehr oder weniger in monomolekularem rotgefärbten Zustand vorhanden, in fester Form dagegen bimolekular und rotbraun gefärbt sind. Das rotbraun gefärbte Produkt kann durch Auskochen mit Alkohol und Eisessig gereinigt werden; es stellt dann ein braunrotes Pulver dar. Der Analyse zufolge ist das Produkt sauerstoff-frei, wir erhielten: 94.86 % C und 4.97 % H.

Man kann auch mit katalytischen Mengen von Aluminiumchlorid eine Kondensation herbeiführen. Die hierbei erhaltenen Produkte sind jedoch noch sehr stark anthracen-haltig. Bessere Umsetzung in dieser Richtung erhält man, wenn hierbei trockenes HCl-Gas durch die Masse geleitet wird, die Produkte enthalten dann nur noch wenig Anthracen. Sie sind etwas heller gefärbt als die mit molekularen Mengen von Aluminiumchlorid unter gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff erhaltenen Produkte. Ihre Eigenschaften sind jedoch sehr ähnliche: leichte Löslichkeit in Benzol, geringe Löslichkeit in Eisessig. Die Salzsäure scheint hier die gleiche günstige Wirkung zu haben wie bei den Auf- und Abbaureaktionen mit Aluminiumchlorid bei den Homologen der Benzolreihe. Arbeitet man mit molekularen Mengen von Aluminiumchlorid allein, ohne Sauerstoff- oder Chlorwasserstoff-Einwirkung, so entstehen, wie erwähnt, größere Mengen schmieriger Nebenprodukte.

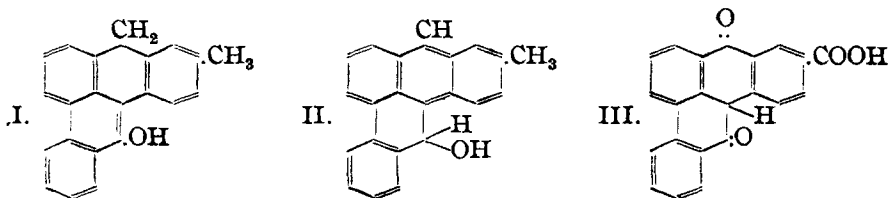
Wesentlich beeinflußt wird der Kondensationsverlauf, wenn man mit molekularen Aluminiumchlorid-Mengen arbeitet und gleichzeitig Chlorwasserstoff einleitet. Schon die Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Eiswasser zeichnet sich durch gesteigerte Heftigkeit aus. Nach der Wasserdampf-Destillation bleibt nicht wie bei den übrigen Versuchen ein beim Erkalten fester, kompakter, braunschwarzer Kuchen zurück, sondern eine grün-gelbe, flockige bis körnige, knétbare Masse. Nach Alkohol-Behandlung erhält man ein bedeutend helleres, fast gelb gefärbtes, pulverisierbares Produkt in einer Ausbeute von 50% Mehrgewicht vom angewandten Anthracen. Aus diesem Produkt krystallisiert schon aus benzolischer Lösung 75% alles an-

gewandten Anthracens mit ziemlicher Reinheit aus. Es ist demnach eine wesentliche Menge des Lösungsmittels mit in Reaktion getreten.

Beim Phenanthren ist der Einfluß des Salzsäure-Einleitens wesentlich anders. Katalytische Mengen Aluminiumchlorid liefern ganz geringe Mengen Kondensationsprodukt. Dagegen entsteht mit molekularen Mengen Aluminiumchlorid eine rote, sehr zähe Schmiere, die in Aussehen und Eigenschaften wesentlich von dem ohne Chlorwasserstoff erhaltenen, gelben, dünnflüssigen Öl abweicht. Dieses abweichende Verhalten des Phenanthrens kann wohl auf die Beständigkeit der Additionsverbindung mit Aluminiumchlorid zurückgeführt werden und liefert vielleicht auch eine Erklärung für die Möglichkeit der Bildung der weiter unten beschriebenen sauerstoff-haltigen Verbindung, deren entsprechendes Isomere aus Anthracen unter denselben Bedingungen noch nicht erhalten werden konnte.

Die Versuche zeigen, daß das Aluminiumchlorid eine stark labilisierende Wirkung auf Wasserstoffatome, die an ungesättigte Kohlenstoffatome gebunden sind, ausübt, wenn es sich an diese ungesättigte Bindung addiert. Die Beweglichkeit ist soweit gesteigert, daß derartig gebundener Wasserstoff auf andere ungesättigte Moleküle reduzierend wirkt oder mit Sauerstoff direkt oxydiert werden kann. Ich verweise hierbei auch auf die Beobachtung von R. Scholl¹⁾, nach der auch mit Nitrobenzol ähnliche Oxydationswirkungen erzielt werden.

Nach einer Reihe von Vorversuchen, die wir mit Phenanthren einerseits und mit Benzol, Chlorbenzol, Xylol und Toluol andererseits anstellten, konnten wir beobachten, daß sich das Kondensationsprodukt mit *m*-Xylol noch am einfachsten isolieren läßt. Dabei stellten wir fest, daß bei der Dampf-Destillation offenbar unter Ersatz von labilem Chlor, welches gleichzeitig in den Komplex eingetreten ist, sauerstoff-haltige Endprodukte gebildet werden. Beim Arbeiten mit *m*-Xylol erhielten wir Krystalle eines gelben Körpers, dem wir zunächst der Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung zufolge die Formel I bzw. II geben möchten. Das neue Kon-



densationsprodukt haben wir durch Oxydation überführen können in eine Monocarbonsäure, der wir nach der Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung die Formel III zuschreiben möchten. Durch Reduktion dieser Carbonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak erhält man ein Produkt, in dem nach dem Analysenbefund der Anthracen- und Phenanthren-Rest zum entsprechenden Dihydroderivat reduziert worden ist. Bei Oxydation dieser Säure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird das Ausgangsmaterial (III) zurückgebildet.

Aus äußeren Gründen sind wir gezwungen, diese Arbeiten vorläufig zu unterbrechen, und da wir zur Zeit nicht übersehen können, wann wir dieselben

¹⁾ B. 55, 340 [1922].

wieder aufnehmen können, möchten wir die bisher erhaltenen Resultate und gewonnenen Anschauungen bereits jetzt veröffentlichen. Wir behalten uns jedoch vor, auf die berührten Fragen später zurückzukommen.

Beschreibung der Versuche.

Über die Kondensationsprodukte, die mit Anthracen in benzolischer Lösung erhalten werden, ist das Wesentlichste bereits oben mitgeteilt.

1. Kondensation von Phenanthren mit *m*-Xylol (s. Formel I bzw. II).

60 g Phenanthren, 320 g *m*-Xylol und 100 g Aluminiumchlorid wurden 30 Stdn. bei 50° geschüttelt. Um Luft-Sauerstoff auszuschließen, wurde im Kohlensäure-Strom gearbeitet, da stets sauerstoff-haltige Produkte entstanden, deren Sauerstoff nicht aus den Ausgangsmaterialien stammen konnte. Außerdem sollte kontrolliert werden, ob Wasserstoff-Entwicklung eintritt. Es wurde jedoch in dem mit Kalilauge gefüllten Meßrohr kein Wasserstoff beobachtet. Das mit Wasserdampf vom Xylol befreite, mit Salzsäure ausgewaschene Reaktionsprodukt erstarrte zu einer sehr zähflüssigen Masse, von der ein Teil krystallisiert war. Durch Benzol wurde das Nichtkrystallisierte von den Krystallen getrennt. Die benzolische Lösung schied nach einigen Tagen und selbst nach Wochen immer kleine Mengen derartiger Krystalle ab. Ausbeute 15 g. Für die erste Krystallisation eignet sich gut Benzol, weil es auch in der Kälte noch anhaftendes Harz sehr leicht löst. Äther, Alkohol, Aceton lösen wenig. Man erhält nadelförmige Krystalle, die citronengelb bis oliv gefärbt und stark lichtbrechend sind. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit intensiv roter Farbe und grünlicher Fluoreszenz, in Soda und Natronlauge sind sie unlöslich. Für die Analysen wurde der Körper aus Benzol, dann aus Eisessig umkrystallisiert und bei 140° getrocknet. Schmp. 218°.

0.1778, 0.1838 g Sbst.: 0.5811, 0.5978 g CO₂, 0.0859, 0.0966 g H₂O.

C₂₂H₁₆O (296). Ber. C 89.20, H 5.40. Gef. C 89.14, 88.71, H 5.41, 5.88.

Molekulargewicht durch Siedepunktserhöhung in Benzol:

0.2351, 0.4541, 0.7076 g Sbst. in 31.4 g Benzol erhöhten um 0.073°, 0.133°, 0.211°.

Ber. M. 296. Gef. M. 274, 288, 285.

Die Vermutung, der Sauerstoff der Luft könnte eine Einwirkung beim Auskrystallisieren haben, wurde dadurch widerlegt, daß in Sauerstoff-, Stickstoff-, Kohlensäure-Atmosphäre dieselben Krystalle erhalten wurden.

2. Carbonsäure aus dem Phenanthren-*m*-Xylol-Kondensationsprodukt (III).

4.5 g Kondensationsprodukt wurden in kochendem Eisessig gelöst, dann auf dem Wasserbade mit 8 g Chromsäure-anhydrid oxydiert. Nach einigen Stunden wurde in Wasser gegossen und der gelbe Niederschlag aus Eisessig umkrystallisiert und bei 130—140° getrocknet. Der Schmelzpunkt der grünlichgelben Krystalle liegt bei 282°, wobei Sublimation beginnt. Die Lösung in Schwefelsäure, Lauge, Ammoniak und Soda ist gelb. In Eisessig gut, Benzol und Alkohol schwer löslich. Mit Natronlauge und Zinkstaub erwärmt, zeigt die Substanz die Liebermannsche Reaktion.

0.2085, 0.1895 g Sbst.: 0.5985, 0.5375 g CO₂, 0.0734, 0.0672 g H₂O.

C₂₂H₁₂O₄ (340). Ber. C 77.65, H 3.52. Gef. C 77.64, 77.36, H 3.94, 3.97.

Molekulargewicht wurde durch Siedepunktserhöhung in Eisessig bestimmt:

0.3134 g Sbst. in 30.5 g Eisessig erhöhten um 0.073°. — 0.2598, 0.4118 g Sbst. in 36.7 g Eisessig erhöhten um 0.057°, 0.089°.

Ber. M. 340. Gef. M. 333, 314, 320.

Zur Bestimmung der Carboxylgruppe wurde eine abgewogene Menge Substanz in $\frac{1}{10}$ n-KOH gelöst und der Überschuß mit $\frac{1}{10}$ n-HCl zurücktitriert.

0.2160 g Sbst. verbrauchten 6.6 ccm $\frac{1}{10}$ n-KOH (ber. 6.3). — 0.2405 g Sbst. verbrauchten 8.5 ccm $\frac{1}{10}$ n-KOH (ber. 8.0).

Es ist also nur eine Carboxylgruppe vorhanden.

Reduktionsprodukt $C_{21}H_{23}.COOH$ der Carbonsäure.

Die Ammoniaklösung der Carbonsäure wurde mit Zinkstaub mehrere Tage auf dem Wasserbad erwärmt. Die ursprüngliche Rotfärbung ging über Braun in Gelb über. Aus dem daraus auf dem üblichen Wege erhaltenen braunen, flockigen Produkt wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verd. heißen Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 168° erhalten.

0.1616, 0.0941 g Sbst.: 0.4988, 0.2905 g CO_2 , 0.0789, 0.0476 g H_2O .

$C_{21}H_{23}O_2$ (312). Ber. C 84.62, H 5.16. Gef. C 84.18, 84.20, H 5.46, 5.66.

Durch Oxydation bildet sich das Ausgangsmaterial zurück.

29. K. W. Rosenmund und G. Jordan: Über die katalytische Reduktion aromatischer Aldehyde.

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1924.)

Nach den Angaben von Vavon¹⁾, Skita²⁾ und v. Braun³⁾ lassen sich aromatische Aldehyde durch katalytische Reduktion glatt in die zugehörigen Alkohole überführen. Die Ausführung der von ihnen angegebenen Arbeitsweise dürfte jedoch meist daran scheitern, daß in den wenigsten Fällen Apparaturen für Druckreduktion — Skita, v. Braun — oder sehr große Mengen Platin — Vavon — zur Verfügung stehen.

Wir haben uns schon seit längerer Zeit damit beschäftigt, bequemere Bedingungen für die Reaktion aufzufinden, die sich für die präparative Darstellung der Alkohole eignen. Dies gelang durch Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel und Partialvergiftung des Katalysators. In Eisessig verläuft die Wasserstoff-Aufnahme auch bei kleinen Katalysatormengen, gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck sehr rasch; jedoch beeinflußt das Lösungsmittel die Reaktion nicht nur in Bezug auf ihre Geschwindigkeit, sondern auch in ihrem Verlauf. Während nach Angabe der obengenannten Forscher der Aldehyd zunächst glatt in Alkohol übergeführt wird, findet bei unseren Versuchsbedingungen sowohl die Bildung des Alkohols, als auch die Hydrierung des letzteren gleichzeitig und mit fast gleicher Geschwindigkeit statt, so daß nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff ein Gemisch fast gleicher Teile Aldehyd, Alkohol und Kohlenwasserstoff erhalten wird.

In Anlehnung an Beobachtungen von Rosenmund und Heise⁴⁾ haben wir mit Erfolg versucht, die zweite Reaktion, welche vom Alkohol zum

¹⁾ C. r. 154, 359 [1912].

²⁾ B. 42, 1486, 1685 [1909].

³⁾ B. 56, 2172 [1923].

⁴⁾ B. 54, 2038 [1921].