

Weiterentwicklung der Willstätterschen Adsorptions- und Elutionsmethoden bezeichnen kann, ist dann am 26. VI. 1933 einer Patentanmeldung zugrunde gelegt worden, deren Gegenstand ganz allgemein ein Verfahren zur Isolierung von feindispers verteilten, eine elektrische Ladung besitzenden Substanzen aus stark verdünnten, wäßrigen Lösungen war. Als spezielles Anwendungsgebiet sind die Isolierung geringer Mengen von Farbstoffen, Alkaloiden, Hormonen, Fermenten aus größeren Mengen von Flüssigkeiten, z. B. aus Körperflüssigkeiten, aber auch aus Mutterlaugen der Alkaloid- und Hormonherstellung an Hand von Beispielen beschrieben worden.

Die Gewinnung des Koproporphyrins I aus normalem Harn durch adsorptive Filtration hat Hoerburger in seiner Dissertation (Erlangen 1933) eingehend behandelt. Über das Prinzip der adsorptiven Filtration habe ich dann nochmals vorgetragen in einem Antrittsvortrag in Berlin am 8. Oktober 1934. Dieser Vortrag ist im Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin abgedruckt, der Inhalt ist in einem Referat von Silbereisen, betitelt „Kolloidwissenschaft und Bierbrauerei in den letzten 10 Jahren“ in der Kolloidzeitschrift erschienen.

Im Februarheft des „Hoppe-Seyler“ erschien dann eine Mitteilung von Koschara¹¹⁾, in der im wesentlichen fast das gleiche oder zum mindesten ein äußerst verwandtes Prinzip, nach dem wir das Koproporphyrin I aus Harn isoliert hatten, unter dem Namen „Adsorptionsanalyse wäßriger Lösungen“ als eine neue Arbeitsmethode dargestellt wird, die zum ersten Male an den Lyochromen von Koschara¹²⁾ erprobt worden sei. Und bald darauf kam dann die interessante Arbeit von Koschara¹³⁾, in der ihm die Isolierung des Uropterins aus normalem Harn gelungen ist.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, daß wir schon vor Koschara und unabhängig von diesem Autor das Koproporphyrin I aus dem Harn nach einem sehr ähnlichen Prinzip, allerdings von uns adsorptive Filtration genannt, isoliert haben.

Wir machen Hrn. Koschara auch keinerlei Vorwürfe, daß ihm unsere Arbeiten auf diesem Gebiet anscheinend entgangen sind, die auch vor denen Waldenströms¹⁴⁾ liegen. Viel wichtiger ist, daß in diesem Verfahren der adsorptiven Filtration oder Adsorptionsanalyse wäßriger Lösungen eine neue Arbeitsmethode sowohl der Wissenschaft wie der Technik zur Verfügung steht, die ihre Brauchbarkeit sowohl in unserem Falle, der Isolierung von kristallisiertem Koproporphyrin I, wie im Falle Koschara, der Isolierung des neuen Harnpigments Uropterin, erwiesen hat.

257. Hans Beyer: Neue aromatisch substituierte Fettsäuren aus δ -Chlor- γ -valerolacton, II. Mittell.: Über die Friedel-Craftssche Reaktion der Lactone.

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

(Eingegangen am 24. Mai 1937.)

In der I. Mittell.¹⁾ konnte ich zeigen, daß bei der Einwirkung von Benzol auf δ -Chlor- γ -valerolacton, $C_5H_7O_2Cl$, in Gegenwart von Aluminiumchlorid neben dem Austausch des Cl-Atoms gegen die Phenylgruppe eine quantitative Aufspaltung des Lactonringes erfolgt. Als Zwischenprodukt entsteht offenbar die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2AlCl_2$ bzw. die δ -Phenyl- γ -chlor-valeriansäure, aus der dann als Hauptprodukt in einer Ausbeute von 80% die γ , δ -Diphenyl-valeriansäure gebildet wird. In geringerer Menge kondensieren sich 2 Moleküle der δ -Phenyl- γ -chlor-valeriansäure unter dem Einfluß

¹¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **239**, 89 [1936].

¹²⁾ B. **67**, 761 [1934]; Ztschr. physiol. Chem. **229**, 103 [1934]; **232**, 101 [1935].

¹³⁾ Ztschr. physiol. Chem. **240**, 127 [1936].

¹⁴⁾ Dtsch. Arch. Klin. Med. **178**, 38 [1935].

¹⁾ B. **70**, 1101 [1937].

des AlCl_3 und nachfolgender Dehydrierung zur Anthracen-dibuttersäure-(9.10), $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Der dabei frei werdende Wasserstoff bewirkt andererseits die Reduktion eines Teils der obigen chlorierten Säure zur δ -Phenyl-*n*-valeriansäure, die als dritter Stoff isoliert wurde. Die blauviolette Fluorescenz der gelösten Anthracen-dibuttersäure-(9.10), die bei der katalytischen Hydrierung mit Platin wesentlich verstärkt wurde und nach Aufnahme von 4 H-Atomen unter Bildung der 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen-dibuttersäure-(9.10) $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4$ plötzlich verschwand, hatte zu der Annahme geführt, daß das Auftreten der Fluorescenz bei diesem Anthracen-Derivat eng an das Vorhandensein der orthochinoiden Bindungen geknüpft sein müßte. Auch das Addukt von Maleinsäure-anhydrid an Anthracen-dibuttersäure-(9.10) zeigte keine Fluorescenz.

Im Verfolg dieser Arbeit habe ich nun die Friedel-Craftssche Synthese beim δ -Chlor- γ -valerolacton mit Toluol ausgeführt und bin dabei nur zum Teil zu den erwarteten Ergebnissen gelangt. Auch hier findet in erster Reaktion ein Ersatz des Cl-Atoms gegen den Tolyrest und eine vollständige Öffnung des Lactonringes unter Bildung der als Zwischenprodukt anzunehmenden δ -*p*-Tolyl- γ -chlor-valeriansäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, statt. Aus ihr entsteht dann mit Toluol als Hauptprodukt die γ , δ -Di-*p*-tolyl-valeriansäure, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$, (I) in einer Ausbeute von 75%, bezogen auf das angewandte Lacton. Sie bildet ein stark viscoses, gelbliches Öl vom Sdp._{0.2} 195—197°, ihre Methyl- bzw. Äthylester sind ebenfalls ölige Flüssigkeiten.

In Übereinstimmung zu der Einwirkung von AlCl_3 auf das γ , δ -Diphenyl-valerylchlorid, die zur Bildung des 4-Benzyl- α -tetralons²⁾, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$, geführt hatte, entstand bei derselben Umsetzung aus dem Säurechlorid der γ , δ -Di-*p*-tolyl-valeriansäure unter Ringschluß das 4-*p*-Xylyl-7-methyl- α -tetralon, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}$, dessen Semicarbazon bei 212—214° schmilzt.

Bei der Trennung des Reaktionsgemisches der Friedel-Craftsschen Synthese durch Destillation im Hochvakuum wurde ferner ein gut krystallisierter, stark blauviolett fluorescierender Kohlenwasserstoff erhalten, der bei 224—225° schmilzt und nach der Analyse ein Dimethyl-anthracen, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$, darstellt. Dieser Kohlenwasserstoff wurde bereits sehr früh von Th. Zincke und C. W. Wachendorff³⁾ aus dem Steinkohlenteer und später von R. Anschütz und H. Immendorff⁴⁾ bei der Einwirkung von AlCl_3 auf Toluol gewonnen und als Dimethyl-anthracen erkannt. Über die Stellung der Methylgruppen konnten damals keine näheren Angaben gemacht werden. J. Lavaux⁵⁾ hat dann in einer Reihe von Arbeiten über alkylierte Anthracene festgestellt, daß sich dieser Kohlenwasserstoff aus zwei Isomeren A und B zusammensetzt, ohne jedoch die richtige Stellung der Methylgruppen zu finden. Später sind von verschiedenen Seiten weitere Beobachtungen über Dimethyl-anthracene gemacht worden, die bezüglich der Stellung der beiden Methylgruppen zu einer weitgehenden Verwirrung im Schrifttum führten. Erst im Jahre 1929 ergaben die Untersuchungen von G. T. Morgan und E. A. Coulson⁶⁾, daß der obige Kohlenwasserstoff vom Schmp. 224—225° ein Gemisch von 2.6- und 2.7-Dimethyl-anthracen darstellt, indem sie diese Körper

2) B. **70**, 1109 [1937].

3) B. **10**, 1481 [1877].

4) B. **17**, 2816 [1884]; **18**, 657 [1885].

5) Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1400 [1911] u. früher.

6) Journ. chem. Soc. London **1929**, 2203.

synthetisierten; sie gewannen z. B. durch Kondensation von *m*-Xylol mit *p*-Toluylochlord und AlCl_3 das 2.4.4'-Trimethyl-benzophenon, das beim Erhitzen unter Wasser-Abspaltung in 2.7-Dimethyl-anthracen überging. Die Verff. gaben in ihrer Arbeit gleichzeitig eine Übersicht über die Literatur der Dimethyl-anthracene⁷⁾, auf die ich in diesem Zusammenhang verweisen möchte. Ihre Ergebnisse wurden kürzlich von D. H. Hey⁸⁾ bestätigt.

Aus dem Erscheinen dieser beiden isomeren Kohlenwasserstoffe ergibt sich, daß auch bei der von mir ausgeführten Friedel-Craftsschen Reaktion ein Teil des Toluols unter Wanderung der Methylgruppe in *m*- bzw. *p*-Xylol und Benzol übergeht, ein *o*-Xylol scheint nicht aufzutreten. Diese Tatsache der Begünstigung der *m*- und *p*-Stellung im Ring bei Anwesenheit von AlCl_3 ließe sich vielleicht mit den jüngsten Beobachtungen von C. D. Nenitzescu und D. Curcaneanu⁹⁾ am 1.2-Dibrom-cyclohexan in Einklang bringen. Letzteres gibt mit Benzol und AlCl_3 unter vorhergehender Halogenwanderung 1.3- und 1.4-Diphenyl-cyclohexan.

Je zwei Moleküle des *m*- oder *p*-Xylols bzw. je eines des *m*- und *p*-Xylols kondensieren sich dann in zweiter Reaktion, wahrscheinlich über die entsprechenden Methyl-benzylchloride und anschließender Dehydrierung nach R. Scholl und Chr. Seer¹⁰⁾ zum 2.6- bzw. 2.7-Dimethyl-anthracen. Durch Behandlung des Gemisches der beiden Isomeren mit Ozon gelangte ich zu dem bekannten 2.7-Dimethyl-anthrachinon vom Schmp. 160—162°. Das 2.6-Dimethyl-anthrachinon ließ sich in Anbetracht der geringen Substanzmenge aus dem Reaktionsgemisch nicht isolieren, ist aber von Hey bei der Oxydation mit Chromsäure nachgewiesen worden.

Aus diesen Betrachtungen folgt, daß die Xylole unter dem Einfluß des AlCl_3 besondere Neigung zur Bildung von Anthracen-Derivaten besitzen, was durch nachfolgende Ergebnisse erhärtet werden konnte. In Analogie zu der eingangs erwähnten Anthracen-dibuttersäure-(9.10) sollte man jetzt das Auftreten der 2.6-Dimethyl-anthracen-dibuttersäure-(9.10) erwarten. Diese konnte jedoch bisher nicht gefaßt werden, sondern an ihrer Stelle isolierte ich 7—8% eines Gemisches, offenbar von 2.6- und 2.7-Dimethyl-anthracen-buttersäure-(10), $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$, (II u. IIa). Die Entstehung dieser beiden isomeren Säuren ist durch Kondensation von 1 Mol. δ -*p*-Tolyl- γ -chlor-valeriansäure mit je 1 Mol. *p*- bzw. *m*-Xylol unter Bildung der 2.6- bzw. 2.7-Dimethyl-dihydro-anthracen-buttersäure-(10) zu erklären. Letztere werden dann durch AlCl_3 zu obigen Anthracensäuren dehydriert. Demnach haben *m*- und *p*-Xylol größere Tendenz zur Anthracen-Bildung als je zwei Moleküle der γ -chlorierten Tolyl-valeriansäure untereinander. Gleichzeitig ist hiermit ein erster Weg zur Synthese dialkylierter Anthracen-carbonsäuren-(10) aufgefunden worden.

Der bei den erwähnten Dehydrierungsreaktionen, die zur Bildung der isomeren Dimethyl-anthracene und Dimethyl-anthracen-buttersäure-(10) führen, freierwende Wasserstoff reduziert nun andererseits einen Teil der δ -*p*-Tolyl- γ -chlor-valeriansäure zu der noch nicht bekannten δ -*p*-Tolyl-*n*-valeriansäure, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$, (III) vom Schmp. 71—73°, die jetzt im Verhältnis zur δ -Phenyl-*n*-valeriansäure in doppelter Menge (etwa

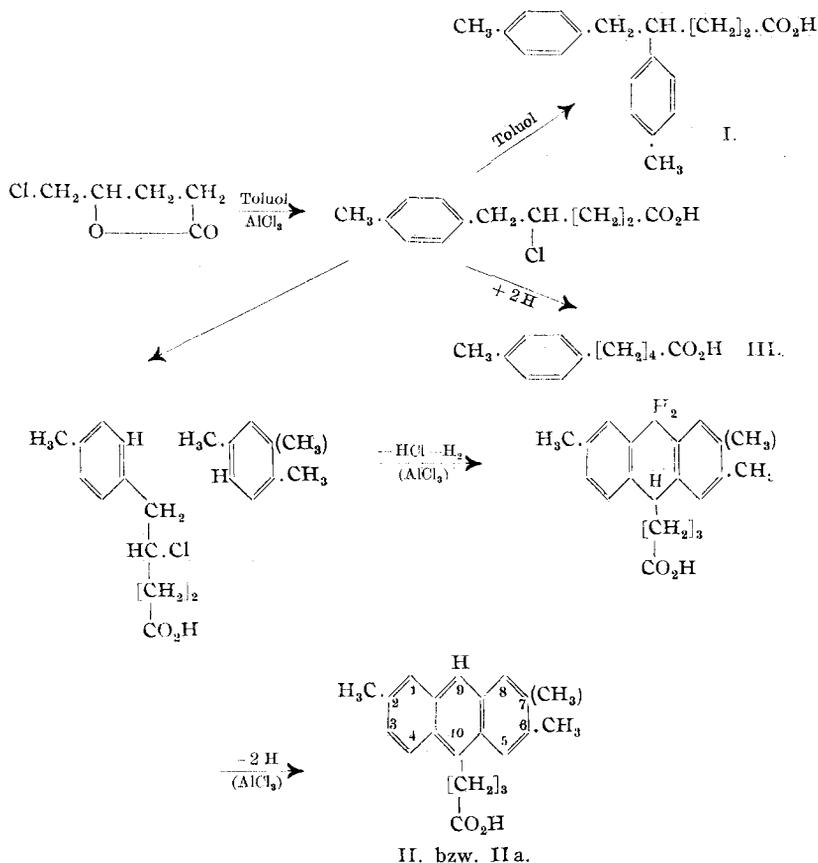
⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 2205 bzw. C. 1930 I, 382.

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1935, 72.

⁹⁾ B. 70, 346 [1937]. ¹⁰⁾ B. 55, 330 [1922].

40%, bezogen auf Lacton) entsteht. Somit ist auch die Bildungsweise dieser dritten Säure erklärt. Von ihr war bisher nur das Amid bekannt, das C. Willgerodt und W. Hambrecht¹¹⁾ durch Reduktion von *n*-Butyl-*p*-tolyl-keton mit gelbem Schwefelammonium bei 180° im Rohr in sehr geringer Menge erhalten hatten.

Abgesehen von der Bildung des 2.6- und 2.7-Dimethyl-anthracens ergibt sich demnach für die Entstehung der neuen Monocarbonsäuren aus δ -Chlor- γ -valerolacton und Toluol folgendes Reaktionsschema:



Die Abtrennung der 2.7-Dimethyl-anthracen-buttersäure-(10), $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$, (IIa), die den größten Anteil des Isomeren-Gemisches darstellt, von der 2.6-Dimethyl-anthracen-buttersäure-(10) gelang durch Umlösen aus Eisessig-HCl, wobei in reichlicher Menge fast reine 2.7-Dimethyl-anthracen-buttersäure-(10) in Form gelblicher Lanzetten ausfiel. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig-HCl bzw. aus viel Ligroin sowie durch Sublimation im Hochvakuum konnte die Säure mit konstantem Schmp. 189—192° erhalten werden. Die Stellung der Methylgruppen in dieser Säure ließ sich durch Oxydation mit Ozon sicherstellen; hierbei isolierte ich das bereits

¹¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 81, 84 [1910].

erwähnte 2.7-Dimethyl-anthrachinon, $C_{16}H_{12}O_2$, vom Schmp. 160—161°. Der Methyl- und Äthylester der Säure waren blaßgelbe, gut krystallisierte Körper, aus denen sich das Hydrazid vom Schmp. 207—208° darstellen ließ. Die Lösungen der Säure sowie die ihrer Derivate zeigen charakteristische blauviolette Fluoreszenz.

Bei der katalytischen Hydrierung der 2.7-Dimethyl-anthracen-buttersäure-(10) mit Platindioxyd nach Adams und Voorhees¹²⁾ in Eisessig wurde bereits in der Kälte eine langsame Aufnahme von 4 H-Atomen beobachtet. Auch hier verstärkte sich mit einsetzender Reduktion die Fluoreszenz zu tief dunkelviolett und verschwand plötzlich nach beendeter Wasserstoffaufnahme. Man gewann so die farblose, in Blättchen krystallisierende 1.2.3.4-Tetrahydro-2.7-dimethyl-anthracen-buttersäure-(10), $C_{20}H_{24}O_2$, die bei 143—145° schmilzt und keinerlei Fluoreszenz aufweist. Da die 4 H-Atome den orthochinoiden Seitenring in dem Anthracen-Skelett von Armstrong-Hinsberg¹³⁾ hydriert haben, so müßte die Fluoreszenz an die orthochinoide Konstitution gebunden sein, was mit den früheren Beobachtungen bei der Anthracen-dibuttersäure-(9.10) im Einklang steht. Sonderbarerweise ließ sich die obige Hydrierung bis jetzt nur im sauren Medium erreichen; die beiden Ester nahmen in den entsprechenden Alkoholen beim wiederholten Schütteln mit PtO_2 als Katalysator in H_2 -Atmosphäre auch in der Wärme keinen Wasserstoff auf. Hier scheint also die am orthochinoiden Seitenring haftende Methylgruppe den Eintritt des Wasserstoffs zu erschweren bzw. zu verhindern. Man gewann auf diese Weise den Methyl- bzw. Äthylester der 2.7-Dimethyl-anthracen-buttersäure-(10) in besonders reiner Form zurück; sie bildeten jetzt farblose, bereits in krystallisierter Form stark blauviolett fluoreszierende Prismen.

Durch Verschmelzen der 2.7-Dimethyl-anthracen-buttersäure-(10) mit Maleinsäureanhydrid gelangte ich zu dem gut krystallisierten Addukt, $C_{24}H_{22}O_5$, vom Schmp. 221—223°. Da das Anthracen, wie O. Diels und K. Alder¹⁴⁾ zuerst feststellten, als typisches Dien wirkt, dessen Enden in der 9.10-Stellung liegen, so tritt das Maleinsäure-anhydrid, wie bereits früher bei dem Additionsprodukt an die Anthracen-dibuttersäure-(9.10) gezeigt wurde, ebenfalls in die 9.10-Stellung unter Bildung der „endo“-Verbindung ein. Erwartungsgemäß verschwindet auch hierbei die Fluoreszenz mit dem Übergang des orthochinoiden in das benzoide System.

Es blieb nun nach Abtrennung der 2.7-Dimethyl-anthracen-buttersäure-(10) noch die Untersuchung der Mutterlauge des Gemisches übrig. Leider scheint die isomere 2.6-Dimethyl-anthracen-buttersäure-(10) nur in geringer Menge zu entstehen, was nach der Oxydation des Gemisches der entsprechenden Dimethyl-anthracene, in dem das 2.7-Dimethyl-anthracen ebenfalls die Hauptmenge bildete, zu erwarten war. Eine Isolierung der 2.6-Dimethyl-anthracen-buttersäure-(10) in reiner krystallisierter Form war aus dem bisher vorliegenden Material nicht möglich. Dagegen konnte ich bei der Einwirkung von Ozon auf die Mutterlauge eine kleine Menge des bekannten 2.6-Dimethyl-anthrachinons vom Schmp. 228—231° isolieren, was wohl auf das Vorhandensein

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1397 [1922].

¹³⁾ Proc. Roy. Soc. London **1890**, 101, u. A. **319**, 284 [1902].

¹⁴⁾ A. **486**, 191 [1931].

der isomeren Säure schließen läßt. Die anfangs erwartete und theoretisch mögliche 2.6-Dimethyl-anthracen-dibuttersäure-(9.10) dürfte wohl wesentlich schwerer löslich als die entsprechenden Monobuttersäuren und daher nicht in der Mutterlauge anzutreffen sein. Daß sie vielleicht in verschwindender Menge entsteht, ist nicht ausgeschlossen. Merkwürdig ist, daß bei dieser AlCl_3 -Synthese keine Monomethyl-anthracen-buttersäuren-(10) beobachtet wurden, woraus man den Schluß ziehen muß, daß die Tendenz zur Anthracenbildung beim Toluol selbst in Gegenwart von AlCl_3 nur sehr schwach sein kann. Die 2.6-Dimethyl-anthracen-buttersäure-(10), die diesmal noch nicht isoliert werden konnte, läßt sich sicher einfacher und reichlicher aus δ -Chlor- γ -valerolacton und *p*-Xylol bei Anwesenheit von AlCl_3 darstellen, was später versucht werden soll. Im übrigen setze ich die Arbeiten über die Friedel-Craftssche Reaktion der Lactone fort.

Beschreibung der Versuche.

Die Friedel-Craftssche Reaktion des δ -Chlor- γ -valerolactons in Toluol.

53.8 g δ -Chlor- γ -valerolacton¹⁵⁾ ($\frac{2}{5}$ Mol) in 400 ccm trockenem Toluol wurden bei Zimmertemperatur mit 80 g fein gepulvertem, sublimiertem Aluminiumchlorid ($\frac{3}{5}$ Mol) versetzt. Hierbei trat sofort Erwärmung auf 50—60° ein; man hielt das Reaktionsgemisch 6—8 Stdn. bei 70—80°, bis die lebhaft HCl-Entwicklung nachließ. Nach dem Stehenlassen über Nacht goß man die dunkelbraune Lösung in ein Gemisch von 200 ccm konz. HCl und 400 ccm Eiswasser und trieb das überschüss. Toluol mit Wasserdampf über. Das zurückbleibende tiefbraune, grünlich schillernde Harz wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und der Äther abgedampft. Der rotbraune harzige Rest reagierte gegen Lackmus stark sauer und wurde im Hochvakuum destilliert:

Frakt. I: Sdp._{0.2} 100—110° (Metallbadtemp. 175—185°). Dieser Vorlauf (2—3 g) bestand zum größten Teil aus unverändertem δ -Chlor- γ -valerolacton.

Frakt. II: Sdp._{0.2} 140—175° ansteigend (Badtemp. 185—230°). Die Hauptmenge eines schwach gelblichen, leicht flüssigen Öles ging bei 155—165° über, dann folgte ein Gemisch mit stark viscossem Öl. Gleichzeitig ging eine krystalline, lebhaft blauviolett fluoreszierende Substanz über. Gesamtmenge 22—24 g. Durch Aufnehmen der Fraktion in eiskaltem Aceton ließ sich die feste Substanz abtrennen. Der schwer lösliche Anteil bestand aus dem Gemisch des 2.6- und 2.7-Dimethyl-anthracens, Schmp. 224—225°. Ausb. 0.5—1 g.

Der in Aceton leicht lösliche Anteil wurde erneut im Hochvakuum destilliert und ergab als zweites Produkt eine Flüssigkeit vom Sdp._{0.1} 146—148° (Badtemp. 175—180°), die oft erst nach langem Stehen krystallisierte. Ausb. an δ -*p*-Tolyl-*n*-valeriansäure etwa 20 g.

Frakt. III: Sdp._{0.1} 175—210° (Badtemp. 230—260°), dickes gelblich-braunes Öl neben sehr wenig des festen Kohlenwasserstoffes. Gesamtmenge 38—40 g. Wiederholung der Destillation der Frakt. III gemeinsam mit den höher siedenden Resten der Frakt. II lieferte als Hauptprodukt obiger Reaktion

¹⁵⁾ H. Leuchs, B. 40, 303 [1907].

ein gelbliches viscoses Öl mit dem Sdp._{0,1} 195—197° (Badtemp. 235—240°).
Ausb. an γ , δ -Di-*p*-tolyl-valeriansäure etwa 40 g.

Frakt. IV: Das bei der Trennung im Kolben zurückbleibende rotbraune Harz wurde in etwa 40—50 ccm heißem Eisessig und wenigen ccm 50-proz. Essigsäure gelöst. In der Kälte begann die Abscheidung eines krystallinen Niederschlages, der sich bei 0° anreicherte. Ausb. an Gemisch der 2.6- und 2.7-Dimethyl-anthracen-buttersäure-(10) 3—3.5 g.

δ -*p*-Tolyl-*n*-valeriansäure.

Sie siedet bei 146—148°/0.1 mm und erstarrt nach längerem Stehenlassen bei 0° zu dichten farblosen Büscheln; in den meisten Lösungsmitteln ist sie leicht löslich, schwerer in Petroläther, am besten krystallisiert sie aus Ligroin in Form schiefabgeschnittener Blättchen. Reaktion gegen Lackmus sauer. Schmp. 71—73°, klar bei 74°.

$C_{12}H_{16}O_2$ (192). Kein Verlust bei 50° im Vakuum.

Ber. C 75.00, H 8.33. Gef. C 75.05, 75.17, H 8.58, 8.29 (HM).

Amid: Dargestellt aus dem Säurechlorid und 25-proz. Ammoniak. Es bildet farblose Nadeln und Prismen aus Wasser, ist in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt bei 113—114° [Literatur: 113°¹¹].

γ , δ -Di-*p*-tolyl-valeriansäure.

Sie stellt ein äußerst viscoses gelbliches Öl vom Sdp._{0,1} 195—197° dar, ist mit fast allen organischen Lösungsmitteln mischbar, schwerer mit Ligroin und Petroläther, nicht mischbar mit Wasser. Reaktion gegen Lackmus sauer. In Lösung und bei der Destillation zeigt sie schwach violette Fluorescenz. Bisher war keine Neigung zur Krystallisation zu bemerken.

$C_{10}H_{22}O_2$ (282). Ber. C 80.85, H 7.80 Mol.-Gew. 282.

Gef. „ 81.28, „ 7.71 (HM) „ 281 in Eisessig.

Methylester: 2.8 g Säure ($\frac{1}{100}$ Mol) wurden mit 28 ccm 10-proz. HCl-Methanol 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, die Lösung im Vakuum eingedampft und die restliche ölige Flüssigkeit destilliert. Sdp._{0,3} 169—171°. Der Ester ist eine hellgelbe Flüssigkeit, reagiert gegen Lackmus neutral und ist mit organischen Lösungsmitteln mischbar.

$C_{20}H_{24}O_2$ (296). Ber. C 81.08, H 8.10, OC_2H_5 10.47.

Gef. „ 81.20, „ 8.36 (HM), „ 10.10 (Zeisel-Vieböck).

Äthylester: Darstellung wie beim Methylester. Hellgelbes Öl vom Sdp._{0,1} 178° bis 179°.

$C_{21}H_{26}O_2$ (310). Ber. C 81.29, H 8.38, OC_2H_5 14.51.

Gef. „ 81.53, „ 8.38 (HM), „ 14.23.

4-*p*-Xylyl-7-methyl- α -tetralon.

8.5 g γ , δ -Di-*p*-tolyl-valeriansäure ($\frac{3}{100}$ Mol) versetzte man mit 6.6 g PCl_5 , es trat sofort starke HCl-Entwicklung und Erwärmung ein. Dann ließ man noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade, bis alles PCl_5 gelöst war und entfernte das $POCl_3$ im Vak. Das dunkelbraune Säurechlorid wurde in 50 ccm Schwefelkohlenstoff aufgenommen, mit 5 g $AlCl_3$ versetzt und 1 Stde. auf 70—80° erhitzt. Nach Zersetzung mit konz. HCl-Eiswasser trieb man den CS_2 mit Wasserdampf über und nahm das restliche Öl in Äther auf. Der Rückstand aus Äther wurde im Hochvakuum destilliert. Sdp._{0,1} 175—176° (Badtemp. 205—210°). Das grünlich fluoreszierende Öl zeigt neutrale Reaktion.

gegen Lackmus, ist halogenfrei und mischt sich mit organischen Lösungsmitteln.

$C_{19}H_{20}O$ (264). Ber. C 86.36, H 7.57.
Gef. „ 85.96, 86.09. „ 7.42, 7.33 (HM).

Semicarbazon: 0.53 g Keton ($\frac{2}{1000}$ Mol) und 0.26 g Semicarbazid-Hydrochlorid löste man in wenig wäßrigem Alkohol und dampfte mehrmals auf dem Wasserbade ein, wobei HCl entwich. Aus verd. Alkohol kamen derbe Keile und see-igelartige Krystallpocken. Der Stoff ist leicht löslich in Eisessig, schwerer in heißem Alkohol, ferner schwer löslich in Aceton, Äther und Benzol. Aus Aceton bildet er rechtwinklige Tafeln. Er sintert bei 205° und schmilzt schaumig bei 208—210°; rasch erhitzt, tritt erst bei 212—214° Zersetzung ein.

$C_{20}H_{23}ON_3$ (321). Kaum Verlust bei 100°, 15 mm. Ber. C 74.76, H 7.16, N 13.08.
Gef. „ 74.65, „ 7.10 (M), „ 12.85 (HM).

Gemisch von 2.6- und 2.7-Dimethyl-anthracen.

Der in Frakt. II übergehende, krystallisierte Körper war in Aceton ziemlich schwer löslich, zeigte neutrale Reaktion gegen Lackmus und bildete aus Ligroin glänzende, blauviolett fluoreszierende Blättchen, die bei 224—225° schmolzen. Der Stoff ist in Chloroform löslich, schwerer in den Alkoholen, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

$C_{16}H_{14}$ (206). Ber. C 93.20, H 6.79.
Gef. „ 93.14, „ 6.96 (M), Mol.-Gew. 197 (nach Rast).

Einwirkung von Ozon: 0.4 g des eutektischen Kohlenwasserstoffgemisches wurden in 40 ccm Chloroform bei Zimmertemperatur 1 Stde. mit Ozon behandelt, wobei sich die farblose Lösung gelb färbte. Nach dem Entfernen des Chloroforms im Vak. erhitzte man den Rest mit Wasser und dampfte im Vak. zur Trockne. Der tiefgelbe harzige Rest gab aus absol. Alkohol gelbe gekreuzte Nadelbüschel, die nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol auch derbe Prismen und längliche Plättchen bildeten und bei 163—165° schmolzen, klar bei 170°. (Angaben: Morgan u. Coulson⁶) 170°, Hey⁸) 159—160°.) Der Stoff ist mit 2.7-Dimethyl-anthrachinon, $C_{16}H_{12}O_2$, identisch. Ausb. 0.07 g.

Das im Filtrat verbliebene 2.6-Dimethyl-anthrachinon ließ sich bei der geringen Substanzmenge und durch das Auftreten vieler Nebenprodukte nicht isolieren, ist aber von Hey bei der CrO_3 -Oxydation der beiden Kohlenwasserstoffe eindeutig nachgewiesen worden. Schmp. 234—236° (Morgan 242°).

Isolierung der 2.7-Dimethyl-anthracen-buttersäure-(10).

Das unter Frakt. IV der Friedel-Craftsschen Reaktion gewonnene Gemisch der isomeren 2.6- und 2.7-Dimethyl-anthracen-buttersäuren-(10) (3 g) zeigte roh einen Schmp. von 175—177°. Nach dem Umlösen aus Eisessig-HCl stieg der Schmp. der bei 0° erhaltenen krystallisierten Substanz auf 185—187°. Sie stellte, wie im folgenden näher ausgeführt wird, fast reine 2.7-Dimethyl-anthracen-buttersäure-(10) dar. Ausb. 2 g + 0.23 g. Über die in der Mutterlauge vorhandenen Stoffe gab die folgende Reaktion Aufschluß:

Einwirkung von Ozon auf die Mutterlauge: Man verdampfte den Eisessig und die verd. HCl der Mutterlauge im Vak. und nahm den trocknen harzigen Rest in 20 ccm Chloroform auf. Die braune Lösung fluorescierte lebhaft violett. Dann leitete man bei Zimmertemperatur 1 Stde. Ozon

durch, wobei die Lösung hellgelb wurde und die Fluoreszenz verschwand. Nach dem Vertreiben des Chloroforms im Vak. erhitzte man kurz mit Wasser und nahm das restliche gelbe Harz in absol. Alkohol auf. Beim Stehenlassen krystallisierten gelbe Blättchen und Prismen, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 228—231° schmolzen, klar bei 234° (2,6-Dimethyl-anthrachinon, Schrifttum: Schmp. 234—236° nach Hey, 240° [korr.] nach Morgan). Ausb. etwa 25 mg.

$C_{16}H_{12}O_2$ (236). Ber. C 81.35, H 5.08. Gef. C 80.59, H 5.16 (M).

Anm.: Aus dem Auftreten des 2,6-Dimethyl-anthrachinons kann man auf das Vorhandensein der 2,6-Dimethyl-anthracen-buttersäure-(10) in der Mutterlauge schließen, vermutlich in einer Menge von 0.2—0.4 g.

2,7-Dimethyl-anthracen-buttersäure-(10).

Diese Säure krystallisierte zuerst beim Umlösen des unter Frakt. IV erhaltenen Isomeren-Gemisches aus Eisessig-HCl in Form scherenförmig angeordneter gelblicher Lanzettenbüschel. Sie wurde durch wiederholte Umkrystallisation aus heißem Eisessig (1:5) und Zugabe von verd. HCl bis zur stark kongosauen Reaktion und Kochen mit Tierkohle gereinigt. Reaktion gegen Lackmus sauer. Sie sintert bei 185° und schmilzt bei 187—189°, nach Sublimation im Hochvakuum bei 190—192° (im Vak.). Sie ist in Äther und Aceton leicht löslich, wenig schwerer in den Alkoholen, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin und unlöslich in Wasser. Aus Ligroin kam der Stoff in schwach gelblichen Stäbchen heraus. Alle Lösungen zeigen lebhaft blauviolette Fluoreszenz, die unter der Analysen-Quarzlampe intensiv leuchtend wird.

Die Säure ist ferner in der Wärme in 2-n. NH_3 und n-NaOH löslich, in der Kälte scheiden sich im ersten Falle Flocken ab, während das Natriumsalz in glänzenden, 6-seitigen Blättchen krystallisiert.

$C_{20}H_{20}O_2$ (292). Kein Verlust bei 100°, 15 mm, im Hochvak. tritt Sublimation ein.
Ber. C 82.19, H 6.85. Gef. C 82.31, H 6.91 (M).

Methylester: 0.29 g ($1/1000$ Mol) Säure wurden in 30 ccm 10-proz. HCl-Methanol 1 Stde. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt, die Lösung im Vak. verdampft und der kristalline Rest in heißem Methanol aufgenommen. In der Kälte kamen gelbliche, glänzende, z. T. spitzige Prismen, die bei 110° sintern und bei 115—117° schmelzen. Der Ester ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin. Die Lösungen fluorescieren violett. Ausb. 0.23 g.

$C_{21}H_{22}O_2$ (306). Kein Verlust bei 60°, 15 mm.

Ber. C 82.35, H 7.19, OCH_3 10.13, Mol.-Gew. 306.

Gef. „ 82.06, „ 7.18 (M), „ 10.00, „ 288 (nach Rast).

Anm.: Die katalytische Hydrierung des Methylesters in Methanol mit PtO_2 als Katalysator verlief negativ, man gewann den Ester in völlig farblosen, stark blauviolett fluoreszierenden Prismen zurück, die bei 116—118° schmolzen.

Äthylester: Die Darstellung entsprach der des Methylesters. Aus Äthylalkohol kamen blaßgelbe, schieß abgeschnittene Tafeln, die zu Drusen vereinigt waren. Reaktion gegen Lackmus neutral. Löslichkeiten vergl. Methylester. Nach dem Umlösen aus absol. Alkohol bildete der Stoff längliche 4-seitige Blättchen, die bei 81—83° schmolzen.

$C_{22}H_{24}O_2$ (320). Kein Verlust bei 20°, 15 mm.

Ber. C 82.50, H 7.50, OC_2H_5 14.06. Gef. C 82.49, H 7.55 (M), OC_2H_5 13.98.

Anm.: Auch hier konnte bei der katalytischen Hydrierung des Äthylesters in absol. Alkohol weder in der Kälte noch in der Wärme eine Aufnahme von Wasserstoff erreicht werden, desgleichen blieb die blauviolette Fluoreszenz erhalten. Der zurückgewonnene Ausgangsester bildete jetzt farblose Prismen, die stark violett fluorescierten

und unter der Analysen-Quarzlampe intensiv leuchteten. Er schmolz bei 83—85° unter Schaumbildung.

Hydrazid: 0.1 g Ester wurden in wenig Alkohol mit überschüss. Hydrazinhydrat versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. In der Kälte schieden sich verfilzte, gelbliche Nadelbüschel ab, die aus wäßrigem Alkohol umgelöst wurden und bei 207—208° schmolzen. Der Stoff ist in Aceton und Chloroform leicht löslich, schwerer in Äther, Benzol und Ligroin. Die Lösungen zeigen violette Fluorescenz.

$C_{20}H_{22}ON_2$ (306). Ber. C 78.43, H 7.19, N 9.15. Gef. C 78.50, H 7.41 (M), N 9.20 (HM).

1.2.3.4-Tetrahydro-2.7-dimethyl-anthracen-buttersäure-(10).

0.29 g Säure ($\frac{1}{1000}$ Mol) wurden in 15 ccm Eisessig bei Zimmertemperatur unter Zugabe von 60 mg PtO_2 in H_2 -Atmosphäre geschüttelt, wobei die blauviolette Fluorescenz der Lösung verstärkt wurde. Nach etwa 3 Stdn. war die Wasserstoff-Aufnahme beendet und die Fluorescenz völlig verschwunden. Der H_2 -Verbrauch entsprach genau 4 H-Atomen; auch in der Wärme blieb er unverändert. Man trennte vom Platin und engte die Lösung etwas ein. Nach Zugabe von verd. HCl bis zur stark kongosauren Reaktion kamen derbe verwachsene Blättchen, die nach dem Umlösen aus Eisessig-HCl bei 140° sinterten und bei 143—145° schmolzen. Reaktion gegen Lackmus sauer. Der Stoff ist in den Alkoholen, Aceton, Chloroform, Äther und Benzol leicht löslich, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Aus Ligroin bildet er schieflösliche, farblose Blättchen. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz.

$C_{20}H_{24}O_2$ (296). Kaum Verlust bei 100°, 15 mm, im Hochvak. sublimierbar.

Ber. C 81.08, H 8.10. Gef. C 80.86, 80.71, H 8.39, 8.47 (M).

Einwirkung von Ozon

auf 2.7-Dimethyl-anthracen-buttersäure-(10).

0.3 g Säure wurden bei Zimmertemperatur in 30 ccm Chloroform 1 Stde. mit Ozon behandelt; hierbei verfärbte sich die Lösung von bräunlich nach hellgelb, gleichzeitig verschwand die violette Fluorescenz. Man entfernte das Chloroform im Vak., erhitze mit Wasser und dampfte ein. Der harzige, gelbe Rest gab aus absol. Alkohol kleine Blättchen, die nach dem Umlösen aus heißem Alkohol bei 160—161° schmolzen, klar bei 168—170° (vergl. Hey: 159—160°, Morgan: 170° korr.). Ausb. etwa 0.05 g.

Mischprobe mit dem vorher aus dem Dimethyl-anthracengemisch dargestellten 2.7-Dimethyl-anthrachinon: 161—162°, klar bei 169—170°.

$C_{16}H_{12}O_2$ (236). Ber. C 81.35, H 5.08. Gef. C 81.15, H 5.26 (M).

Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an 2.7-Dimethyl-anthracen-buttersäure-(10).

0.15 g Säure wurden mit 0.07 g Maleinsäure-anhydrid innig verrieben und im Röhrchen erhitzt; bei 120—150° schmolz die Masse klar, man hielt noch 30 Min. bei dieser Temperatur. Aus Eisessig-HCl kamen farblose rechteckige Blättchen, die in den Alkoholen, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig löslich waren, schwerer in Ligroin. Aus Äther-Ligroin bildete der Stoff Lanzettenbüschel. Sämtliche Lösungen zeigten keine Fluorescenz. Das Addukt sintert bei 218° und schmilzt schaumig bei 221—223° unter Braunfärbung. Ausb. 0.15 g.

$C_{24}H_{22}O_6$ (390). Ber. C 73.85, H 5.64. Gef. C 73.54, H 5.79 (M).