

Studien in der Anthracenreihe.

I. Über Dibenzylanthracen und seine Derivate

von

Eduard Lippmann und Rodolfo Fritsch.

Aus dem III. chemischen Laboratorium der Universität des Prof. E. Lippmann.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1904.)

Bei Wiederholung der Versuche, welche die Reindarstellung des Dibenzylanthracens bezweckten, wurden wesentliche Abweichungen von den hier¹ gemachten Angaben beobachtet, so daß eine Überprüfung sämtlicher daselbst beschriebenen Versuche nach meiner Krankheit nicht nur als wünschenswert, sondern auch als notwendig gefunden wurde.

Darstellung des Dibenzylanthracens.

100 g Anthracen, 145 g Benzylchlorid, 10 g Zinkstaub und 1 l Schwefelkohlenstoff werden in einem Rundkolben mit aufsteigendem Kühler erhitzt. Zur Darstellung größerer Mengen dieses Kohlenwasserstoffes bedient man sich vorteilhaft eines hierzu geeigneten Apparates. Praktisch erwies sich die Verwendung eines kontinuierlichen Kohlensäurestroms behufs rascher Entfernung der gebildeten Salzsäure, da die Anwesenheit der letzteren den Endpunkt der Reaktion nicht erkennen läßt. Kann man keine Salzsäure mehr nachweisen, so wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen, so lange gewaschen, bis derselbe farblos abläuft.

Das so erhaltene Rohprodukt zeigt nach dem Umkristallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 239 bis 240°. Aus

¹ Monatshefte für Chemie, 1902, 402. Über Dibenzylanthracen von Ed. Lippmann und I. Pollak.

Eisessig werden lange Nadeln erhalten, die bei 241° schmelzen und starke blaue Fluoreszenz zeigen.

Der charakteristische Geruch der Substanz erinnert an Carbylaminbasen, während ihre Derivate geruchlos befunden wurden. Die Ausbeute beträgt 35% der angewendeten Anthracenmenge.

Was die Löslichkeit, das spezifische Gewicht betrifft, so behalten die früher gemachten Angaben ihre Gültigkeit.

Monobromdibenzylanthracen.

Die Bromierung wurde wesentlich verbessert, so daß man nicht mehr wie früher eine verdünnte Bromlösung in eine andere des Kohlenwasserstoffes eintropfen ließ. Das durch Kohlensäuregas verdünnte Brom läßt man Blase für Blase in eine Schwefelkohlenstofflösung des Kohlenwasserstoffes eintreten. Wir bedienten uns hierbei eines Apparates, der alle Kautschukverbindungen ausschließt und dieselben durch Glaschliffe ersetzt. Während nach der ursprünglichen Methode das Monobromid durch Bibromid und unverändertes Dibenzylanthracen verunreinigt erscheint, ist das nach beschriebener Methode dargestellte Präparat, wenn es einmal aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert wurde, chemisch rein, da es den Schmelzpunkt 187° zeigt. Die Ausbeute an Bromid beträgt 82% der theoretischen. Die Angabe, daß die Substanz unter Zersetzung schmilzt, gilt nur für ein nicht vollkommen gereinigtes Präparat, sonst erfolgt die Schmelzung bei raschem Erhitzen bei 187° ohne Zersetzung. Das Bromid bildet kleine, undeutliche, gelbe Kriställchen, die in warmem Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht, in der Kälte hingegen schwer löslich sind. Gegen andere Solventien kommt das Verhalten nicht in Betracht, da es sich mit höher siedenden zersetzt, ebenso findet mit Alkoholen, Phenolen und organischen Säuren Umsetzung statt.

Verhalten gegen Wärme.

Da das Bromid, wie aus obigem ersichtlich, bereits bei 80° sich zu zersetzen beginnt, unter Entwicklung von Bromwasserstoff, so war a priori wahrscheinlich, daß diese

Abspaltung von Säure bei einer zu bestimmenden Temperatur am günstigsten, d. h. bei Vermeidung von Nebenprodukten vor sich gehen würde. Der Versuch hat dieser Anschauung entsprochen, denn wir erhielten durch Erhitzen des Bromides im Xylolbade bei 125 bis 130° einen Kohlenwasserstoff, der, wie nachträglich gezeigt werden soll, als Dibenzalanthracen $C_{26}H_{40}$ zu betrachten ist. Bei 3 g Bromid währt die Dauer der Abspaltung zirka 50 Stunden.

Verhalten gegen Wasser.

Wird das Bromid mit viel Wasser lange Zeit bei Gegenwart eines Alkalis gekocht, so erhält man, wie die Beilsteinprobe erwies, ein bromfreies Produkt. Dasselbe hat weder den Charakter noch zeigt es die Zusammensetzung des zu erwartenden Alkohols, sondern wurde identisch befunden mit dem oben erwähnten Kohlenwasserstoff. Die seinerzeit hierüber veröffentlichten Analysenresultate beziehen sich offenbar auf ein durch eine sauerstoffhaltige Substanz verunreinigtes Präparat. Es ist leicht, ein solches Gemenge zu erhalten, das aber sich wesentlich in seinen Eigenschaften von dem später zu beschreibenden Alkohol unterscheidet.

3 g Bromid wurden mit 1250 g Wasser und 1·5 g Pottasche 15 Stunden mit aufsteigendem Kühler gekocht und nach dem Trocknen des Produktes auf der Tonplatte zuerst aus Benzol, dann aus Äther mit Soxhletapparat umkristallisiert. Die Eigenschaften, Schmelzpunkt sowie die später mitzuteilende Analyse identifizierten diese Substanz mit Dibenzalanthracen.

Verhalten gegen Kalium und Bleiacetat.

Da die trockenen Salze mit einer Benzollösung des Bromides selbst im Druckrohre unvollständig reagierten und sich immer unverändertes Bromid nachweisen ließ, so wurde eine Benzollösung des Bromides mit einer wässerigen dieser Salze am Rückflußkühler bis zur Bromfreiheit erhitzt.

Wird essigsäures Blei verwendet, so bildet sich in Wasser unlösliches Bleioxybromid, dagegen wird bei Verwendung von Kaliumacetat in Wasser lösliches Bromkalium gebildet. Das in

beiden Fällen erhaltene Produkt wird getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Die hierbei sich bildenden kristallinen Ausscheidungen erwiesen sich als Dibenzalanthracen, während die Mutterlauge bimolekulares Dibenzalanthracen enthielt, dessen Beschreibung weiter unten erfolgt.

Einwirkung des Bromides auf Chinolin.

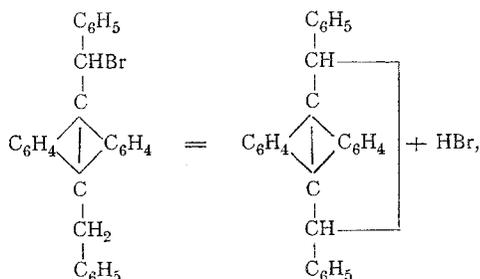
Dieselbe verläuft interessanterweise nach zwei verschiedenen, von den Versuchsbedingungen abhängigen Richtungen:

I. Wird ein Molekül Monobrombenzylanthracen in benzolischer Lösung auf 2 Moleküle Chinolin 20 Stunden (bei 10 g Bromid) am Wasserbad einwirken gelassen, so scheidet sich Chinolinbromhydrat aus, unter ausschließlicher Bildung des Dibenzalanthracens.

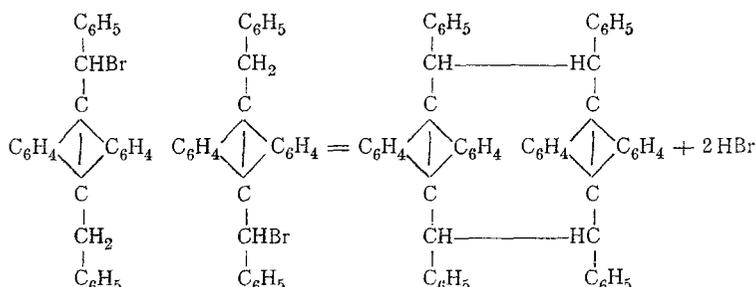
II. Läßt man auf ähnliche Weise ein Molekül Bromid auf ein Molekül Chinolin zirka 10 Stunden (bei 10 g Substanz) reagieren und fügt erst dann die gleiche Menge Chinolin hinzu, so entsteht als Hauptprodukt $C_{56}H_{40}$ das bimolekulare Dibenzalanthracen und in kleiner Menge $C_{28}H_{20}$.

Es ist immerhin bemerkenswert, daß Dibenzalanthracen und sein Polymeres nur unter gewissen Bedingungen sich nebeneinander bilden. Da die freiwerdende Bromwasserstoffsäure sofort von Chinolin gebunden wird, so kann an eine Polymerisation durch dieselbe wohl nicht gedacht werden. Vielmehr ist es wahrscheinlich, daß die Abspaltung des Bromwasserstoffes im ersten Falle intramolekular, während dieselbe im zweiten Falle aus 2 Molekülen Bromid erfolgt:

I.



II.



welche Anschauungen durch die später mitzuteilenden Molekulargewichtsbestimmungen bestätigt werden. 10 g Bromid wurden mit 3 g Chinolin nach oben beschriebener Weise 10 Stunden erhitzt, dann wurde nach Zusatz der gleichen Chinolinmenge gleich lang erhitzt, vom ausgeschiedenen bromwasserstoffsäuren Chinolin abfiltriert und die Benzollösung mit Salzsäure und Wasser geschüttelt, um überschüssiges Chinolin zu entfernen, dann mit Chlorcalcium getrocknet und das Benzol abdestilliert. Der benzolfreie Rückstand wird mit wenig Eisessig ausgekocht, und zwar so oft, als noch etwas gelöst wird. Aus den vereinigten Filtraten scheidet sich das Polymere in gelben kompakten Kristallen aus, während sich im ungelösten Rückstande Dibenzalanthracen befindet. Die Ausbeute betrug bei 10 g Ausgangsmaterial an $\text{C}_{56}\text{H}_{40}$ 3.7 g und an $\text{C}_{28}\text{H}_{20}$ 2.2 g, also zusammen 5.9 g, während die Theorie 8.1 g erwarten läßt, also 72.8%.

Die im Soxhlet mittels Äther gereinigte Substanz schmilzt scharf bei 184°, ist leicht löslich in heißem Benzol, Chloroform mit rötlicher Fluoreszenz, schwerer in Äther, spurenweise in Alkohol. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt lebhaftere Grünfärbung ein, zum Unterschiede von Dibenzalanthracen, das gegen dieses Reagens indifferent erscheint.

Analyse:

0.1506 g Substanz gaben 0.5192 g Kohlensäure und 0.0766 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{56}H_{40}$
C	94·02	94·38
H	5·64	5·62

Molekulargewichtsbestimmung:

Dieselbe wurde nach der Methode von Beckmann (Siedepunkterhöhung) von den Herren Alexander Pollak und Bruno Eissler im I. chemischen Universitätslaboratorium des Hofrats Professor A. Lieben unter der Leitung des Herrn Dr. C. Pomeranz ausgeführt und sagen wir den Herren für ihre Mühewaltung unseren besten Dank.

I. Substanz = 0·2135 g.

Gewicht des Lösungsmittels Benzol = 21·7 g Δ = 0·035°.

II. Substanz = 0·2995.

Gewicht des Lösungsmittels Benzol = 21·7 g Δ = 0·05°.

M Gefunden		M Berechnet für $C_{56}H_{40}$
I.	II.	712
733·7	720·4	

Mit Pyridin reagiert das Bromid auf ganz analoge Weise; es bilden sich beide Kohlenwasserstoffe: $C_{56}H_{40}$ Schmelzpunkt 184° und $C_{28}H_{20}$ Schmelzpunkt 236°.

Verhalten des Bromides gegen Eisessig.

Erhitzt man das Bromid mit großem Überschuß von Eisessig, so entweichen Ströme von Bromwasserstoff und dasselbe geht allmählich in Lösung. Das hierbei entstandene Produkt weist jedoch bei verschiedener Zusammensetzung wesentlich andere Eigenschaften auf als das seinerzeit als Alkohol beschriebene Präparat.

Wahrscheinlich lag damals ein Gemenge verschiedener Derivate vor, deren Reinigung mangelhaft durchgeführt wurde.

Die Analyse, die später angegeben werden soll, der Schmelzpunkt sowie andere Eigenschaften ergaben Identität mit dem Dibenzalanthracen. Gleiches Resultat lieferte ein Versuch im Druckrohre bei 145 bis 150°.

Darstellung des Dibenzalanthracens.

Wie dem oben Ausgeführten entnommen werden kann, entsteht dieser Kohlenwasserstoff bei verschiedenen Reaktionen, jedoch nur in geringen Mengen. Hieraus entwickelte sich naturgemäß das Bestreben, ein Verfahren zu finden, welches gestattet, größere Mengen in kurzer Zeit in reinem Zustande darzustellen.

Wir überzeugten uns bald, daß nachfolgende Methode die oben gewünschten Vorzüge besitzt. Erhitzt man das Bromid mit einem kleinen Überschuß von reinem Essigsäureanhydrid, so bemerkt man sofort reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff, welcher Umstand uns veranlaßte, da die Korksubstanz von dieser Säure verkohlt wird, diese Operation in eingeschliflenen Apparaten auszuführen.

Die Dauer der Reaktion beträgt bei 5 g zirka 5 Minuten. Man kühlt rasch ab und saugt den ausgeschiedenen kristallinen Niederschlag sofort ab, welcher bald als chemisch reines Dibenzalanthracen erkannt wurde, so daß nach Verdrängung des Anhydrids durch Äther jede weitere Reinigung entfällt. Ausbeute 50% der theoretischen. Die Prüfung auf Reinheit erfolgt durch den Schmelzpunkt und durch das Verhalten gegen Schwefelsäure.

Eigenschaften. Die so dargestellte Substanz schmilzt bei 234 bis 236°, doch wurde bei nach andern Methoden dargestellten Präparaten ein höherer Schmelzpunkt (237 bis 240°) beobachtet, obgleich die Analyse richtige Zahlen lieferte. Dieser Kohlenwasserstoff löst sich im Gegensatze zu dem früher beschriebenen Isomeren sehr schwer in Eisessig, Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, leichter hingegen in warmem Chloroform mit blauer Fluoreszenz und scheidet sich hieraus bei Zusatz von warmem Weingeist in hübschen gelben Kristallen aus.

Im Anhydridfiltrat befindet sich ein Gemenge verschiedener Substanzen: Kohlenwasserstoffe und ein Acetylderivat, dessen Trennung nicht gelang, dessen Anwesenheit aber durch einen Verseifungsversuch und Nachweis von Essigsäure festgestellt werden konnte.

Analyse des nach verschiedenen Methoden dargestellten Kohlenwasserstoffes:

- I. 0·1424 g Substanz, gewonnen aus Bromid durch Abspaltung von Bromwasserstoffsäure beim Erhitzen, gaben 0·4912 g Kohlensäure und 0·0787 g Wasser.
- II. 0·1536 g Substanz, gewonnen durch Kochen des Bromides mit Wasser, gaben 0·5324 g Kohlensäure und 0·0852 g Wasser.
- III. 0·1506 g Substanz, erhalten durch Kochen mit Chinolin, gaben 0·5192 g Kohlensäure und 0·0766 g Wasser.
- IVa. 0·1507 g Substanz, gewonnen durch Erhitzen des Bromides mit Eisessig, lieferten 0·5178 g Kohlensäure und 0·0826 g Wasser.
- IVb. 0·1412 g Substanz, gewonnen wie bei IVa, gaben 0·4895 g Kohlensäure und 0·0771 g Wasser.
- V. 0·1531 g Substanz, durch Erhitzen des Bromides mit Essigsäureanhydrid erhalten, gaben 0·5249 g Kohlensäure und 0·0884 g Wasser.

In 100 Teilen:

	I	II	III	IVa	IVb	V	Berechnet für $C_{28}H_{20}$
C	94·07	94·53	94·02	93·70	93·94	93·50	94·38
H	6·10	5·62	5·64	5·08	6·02	6·41	5·62

Molekulargewichtsbestimmung:

Ihre Ausführung nach der Methode der Siedepunkt-erhöhung nach Beckmann ergab folgende Resultate:

I. Substanz = 0·2505 g.

Gewicht des Lösungsmittels Benzol = 19·25 g, Δ = 0·10 g.

II. Substanz = 0·3050 g.

Gewicht des Lösungsmittels Benzol = 19·25 g, Δ = 0·11 g.

M Gefunden		M Berechnet für $C_{28}H_{20}$
I.	II.	
339·6	375·8	356

Bromierung des Dibenzalanthracens.

Bei dem Eintropfen einer Bromchloroformlösung in eine gleiche Lösung des Kohlenwasserstoffes fand anfangs Addition statt unter Lösung. Bald jedoch erfolgt Abspaltung von Brom-

wasserstoff, dessen Entwicklung beim Abdestillieren des Chloroforms noch zunimmt.

Der Rückstand erwies sich als bromhaltig, weshalb derselbe durch anhaltendes Kochen mit Xylol vollständig entbromt wurde. Das so erhaltene bromfreie Produkt erweicht nach dem Umkristallisieren aus Chloroform bei 243° und ergab bei der Analyse Zahlen, die auf eine Verunreinigung mit Xylol schließen lassen. Wird die Entbromung mit Eisessig vollendet, so erhält man ein bei 199° schmelzendes Präparat, das, mit Kalihydrat verseift, essigsäures Kalium lieferte.

Anilinderivat des Dibenzylanthracens.

Wird das Bromid $C_{28}H_{21}Br$ mit 2 Molekülen Anilin am Wasserbade bei Gegenwart von Chloroform erwärmt, so bemerkt man die Ausscheidung von Anilinbromhydrat. Es wurden 10 g Bromid in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst und 4 g Anilin zugefügt. Nach 10 Stunden wurde vom Anilinbromhydrat abfiltriert, zur Trockene eingeengt, mit Äther aufgenommen, um überschüssiges Anilin zu entfernen, und der Rückstand im Soxhlet mit wasserfreiem Äther extrahiert. Man erhält so gelblichgrüne Kristalle, die bei 233° scharf zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Während Chloroform diese Substanz leicht löst, nimmt Äther, Alkohol, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff sie schwer auf.

Die Verbindung hält, wie Analysen zeigten, hartnäckig Wasser zurück, das nicht durch Trocknen im Trockenkasten eliminiert werden kann, da die Verbindung zersetzlicher Natur ist. Durch Umkristallisieren des Anilinderivates aus wasserfreien Solventien erhält man es aber wasserfrei.

Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz:

0·1572 g Anilinderivat gaben 0·5240 g Kohlensäure und 0·0841 g Wasser.

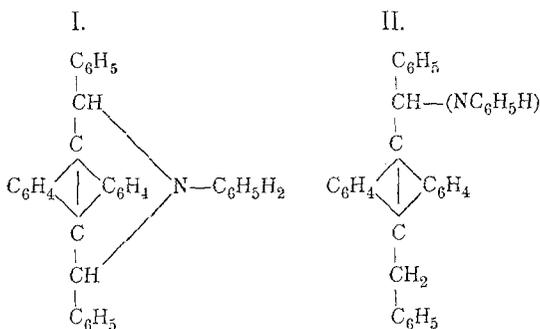
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{28}N$
C	90·90	90·89
H	5·94	6·01
N	—	3·10

Der Stickstoff läßt sich hier nach Lassaigne mit Natrium deutlich nachweisen; eine quantitative Bestimmung desselben konnte jedoch wegen des so geringen Stickstoffgehaltes ($3 \cdot 10^0/3$) nicht ausgeführt werden, da eine derartige Bestimmung sehr große Mengen Substanz in Anspruch nehmen würde.

Da die Strukturformel des Dibenzylanthracens 4 Benzolkerne aufweist, so wird durch diese Anhäufung negativer Gruppen die basische Natur des Anilins wesentlich beeinflusst, so daß dieses Derivat sich gegen Mineralsäuren inert verhält. Auch verhält es sich passiv gegen Methyljodid und Essigsäure-Anhydrid im Druckrohre.

Von den möglichen Konstitutionsformeln dürfte eine der zwei folgenden in Betracht kommen:



Die Formel I scheint dem Verhalten der Substanz gegen Säuren und Jodmethyl besser Rechnung zu tragen, da hier der Stickstoff fünfwertig ist. Auch spricht die Erfahrung entschieden dafür, daß die Bromwasserstoffsäure-Abspaltung mit dem Wasserstoff der CH_2 -Gruppe, die an den Kohlenstoff, in der Mesostellung, gebunden ist, stets erfolgt.

Äthoxyldibenzylanthracen.

Bereits in der ersten Mitteilung wurde seine Bildung wie Zusammensetzung beschrieben. Man erhält dasselbe in guter Ausbeute, wenn man zu einer kochenden Benzollösung des Bromides $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{Br}$ langsam Weingeist zutropfen läßt; hierbei scheidet sich der Ester unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoffsäure, aus. Die weißen Kriställchen schmelzen aus

Äther umkristallisiert, bei 197°, dagegen aus Benzol erhalten bei 217°, welche Differenz durch den Gehalt an Kristallbenzol zu erklären ist. Eine gewogene Menge des aus Benzol umkristallisierten Produktes wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 178° getrocknet; die Gewichtsabnahme beträgt 4·25%.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₂₈ H ₂₁ OC ₂ H ₅) ₄ ·C ₆ H ₆
C ₆ H ₆	4·25	4·60

Hiebei sinkt der Schmelzpunkt auf 194°. Ferner kann auch durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äther die Verbindung benzolfrei erhalten werden.

Analyse:

0·1897 g Substanz gaben 0·6241 g Kohlensäure und 0·1099 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₃₀ H ₂₆ O
C	89·72	89·55
H	6·43	6·46

Wir überzeugten uns schließlich, daß das Bromid ganz analog auf Methyl- und Amylalkohol reagiert, so daß diese Methode zur Darstellung der Alkyläther eine allgemeine genannt werden kann.

Verseifung des Äthers.

Dieselbe erfolgt nicht beim Erhitzen mit alkoholischem Ätzkali selbst im Druckrohre, wohl aber, wenn man den Äther mit fünfprozentiger Schwefelsäure lange Zeit kocht. 5 g wurden mit 100 cm³ dieser Säure 60 Stunden über freiem Feuer erhitzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und nach dem Trocknen aus einem Gemenge von Chloroform und Weingeist umkristallisiert. Im Destillate des schwefelsauren Filtrates konnte mittels der Jodoformreaktion sicher Weingeist nachgewiesen werden.

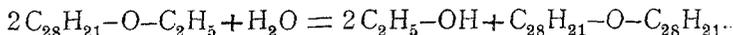
Analyse:

II. 0·1582 g der erhaltenen Substanz ergaben 0·4543 g Kohlen- säure und 0·0955 g Wasser.

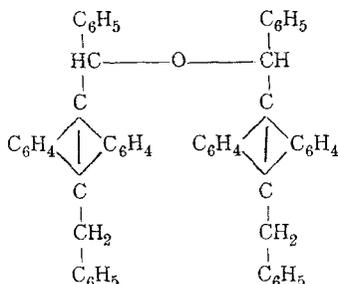
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{56}H_{42}O$
C	91·73	92·05
H	6·00	5·75

Die Reaktionsgleichung dürfte wie folgt verlaufen:



Seine Konstitutionsformel wäre:



Eigenschaften. Diese Substanz, welche in Lösung bläulich fluoresziert, kristallisiert in weißen Schuppen, die bei 213 bis 215° schmelzen, leicht löslich in Chloroform, Benzol, schwerer dagegen in Äther sind.

Acetat des Oxydibenzylanthracens.

Läßt man das Bromid auf Silberacetat einwirken, so verläuft die Reaktion nach zwei Richtungen. Einerseits wird Bromwasserstoffsäure abgespalten, die unter Bildung von Essigsäure Bromsilber bildet, während andererseits ein Atom Brom durch den Rest $-O-C_2H_3O$ ersetzt wird.

Obleich die Umsetzung bereits in der Kälte erfolgt, sahen wir uns doch veranlaßt, dieselbe bei Wasserbadtemperatur auszuführen, da die Produkte besser charakterisiert sind und die Reaktionsdauer gekürzt wird. Das Bromid, in Chloroform gelöst, wurde mit gewogener Menge im Vakuum vollständig getrockneten Silberacetates kurze Zeit digeriert. Eine Probe zeigte nach vollständiger Entfernung des Chloroforms und

der sich bildenden Essigsäure, daß das Brom vollständig eliminiert war.

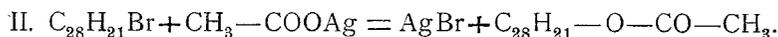
Die Dauer der Reaktion betrug bei 5 g Bromid und 2·7 g Silberacetat zirka 12 Minuten.

Das ausgeschiedene Bromsilber wird abgesaugt und so lange gewaschen, bis dasselbe einheitlich gefunden wurde. Die gesammelten Filtrate wurden abdestilliert und der Rückstand mit Äther aufgenommen, vom unlöslichen Anteil, der aus Dibenzalanthracen (Schmelzpunkt 236°) besteht, getrennt.

Die ätherische Lösung scheidet beim längeren Stehen einen Niederschlag ab, der nach der Reinigung, Lösen in Chloroform, Fällern mit Weingeist bei 158° erweicht und als Essigester des entsprechenden Alkohols angesehen werden muß.

Bei dem oben beschriebenen Versuch erhielt man 1·5 g Acetat und 2·5 g Kohlenwasserstoff.

Die Reaktion geht also nach folgenden zwei Gleichungen vor sich:



Eigenschaften. Der Ester erwies sich als leicht löslich in kaltem Chloroform, Äther; schwer hingegen wird derselbe von Weingeist (blaue Fluoreszenz), Benzin, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Er bildet weiße Kristalle, die sich mit Schwefelsäure grün färben.

Analyse:

0·1496 g Substanz gaben 0·4753 g Kohlensäure und 0·0792 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2$
C	86·44	86·53
H	5·88	5·70

Oxydibenzylanthracen.

Da, wie oben erwähnt, das Acetat in Weingeist schwer löslich ist, so geht die Verseifung mit alkoholischem Kali sehr langsam vor sich. Erhitzen im Druckrohr bei höherer Temperatur erwies sich als nachteilig, da unter diesem Umstand ein Gemenge von Dibenzalanthracen und seines Polymeren neben nur geringen Mengen Alkohol entsteht.

Bei Verarbeitung von 1 g Acetat währte die Verseifung 10 Stunden, nach welcher Zeit die alkoholische Lauge erneuert wurde, um weitere 10 Stunden erhitzt zu werden. Aus den vereinigten Filtraten wurde die Hauptmenge Alkohol abdestilliert, angesäuert, der ausgeschiedene flockige Niederschlag abgesaugt und nach dem Trocknen einer nochmaligen zehnstündigen Verseifung unterworfen. Die durch Waschen mit Wasser von Salzen befreite Substanz wurde nach dem Trocknen im Vakuum mit wenig Äther aufgenommen und durch Filtrieren von etwaigen Spuren von Kohlenwasserstoff getrennt.

Nach dem Abdunsten des Äthers wird der Rückstand aus viel Weingeist umkristallisiert. Der Alkohol scheidet sich in fleischroten Kriställchen aus, die bei 151° scharf schmelzen. In Weingeist gelöst zeigen diese rote Fluoreszenz. Von Chloroform und Benzol werden diese leichter aufgenommen.

Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz:

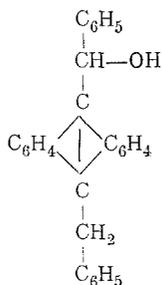
- I. 0·1488 g Substanz gaben 0·4879 g Kohlensäure und 0·0797 g Wasser.
 II. 0·1506 g Substanz gaben 0·4942 g Kohlensäure; die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{28}H_{22}O$
C	89·43	89·49	89·83
H	5·95	—	5·85

Daß hier wirklich ein Alkohol vorliegt, geht aus dem unzweideutigen Verhalten dieser Verbindung gegen Acetylchlorid hervor. Erhitzt man den Alkohol längere Zeit mit diesem Chlorid, so wird unter Entwicklung von Salzsäuregas das Acetat regeneriert, was durch den Schmelzpunkt, Verhalten gegen Lösungsmittel und die wieder auftretende bläuliche Fluoreszenz bestätigt wurde.

Da die Konstitutionsformel dieses Alkohols



wäre, so ist derselbe als sekundärer Alkohol aufzufassen, der bei der Oxydation ein Keton oder Anthrachinon und Benzoesäure geben kann, was durch weitere Versuche zu beweisen wäre.

Ähnliche Versuche mit dem analog dargestellten Dibromdibenzylanthracen sollen demnächst mitgeteilt werden.