

$(C_9H_5ClO)_x$. Ber. C 65.32, H 3.31, Cl 21.58.
Gef. » 65.65, » 3.64, » 22.02.

Weder Bromtruxon noch Chlortruxon zeigen die prächtigen Farbreactionen 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 salzaures Hydroxylamin in bemerkenswerther Weise verringert bzw. aufgehoben wird, wenn die beiden orthoständigen Wasserstoffatome durch Alkylreste oder Halogenatome substituirt sind, ferner dass Tetra- und Penta-Methylphloroglucin indifferent gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin sind, ferner, dass nach Victor Meyer orthodisubstituirte Benzösäuren und Mesanthracencarbonsäuren mit Salzsäure und Alkohol keine Ester bilden, war auch anzunehmen, dass, wenn im Anthracenmolekül ein Wasserstoffatom 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 abgeändert 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.

lösung versucht, leider mit Misserfolg, da selbst nach längerer Zeit geringe Mengen Salzsäuregas entwichen und in Folge dessen nur sehr kleine Ausbeuten erzielt wurden.

Schon bei früher ausgeführten Operationen, bei denen man zwei Mol.-Gew. AlCl_3 auf Anthracen reagiren liess, ergab sich die überraschende Thatsache, dass sehr oft eine bei $158-160^\circ$ schmelzende Verbindung erhalten wurde, während der Schmelzpunkt des reinen Anthraphenons, entgegengesetzt der ersten Mittheilung, nicht bei 138° , sondern bei 148° gefunden wurde. Liessen wir ein Mol.-Gew. AlCl_3 , also nur die Hälfte der früher angewendeten Menge, auf den Kohlenwasserstoff einwirken, so liess sich die Bildung der höher schmelzenden Verbindung nur beschränken, nie vermeiden; wie später gezeigt werden wird, stellt diese ein Gemenge von wenig Anthracen mit viel Anthraphenon vor. Bei Anwendung von frisch bereitetem Chloraluminium¹⁾ bildete sich diese Letztere ganz ausschliesslich, dagegen konnte das reine Anthraphenon in grösseren Mengen erhalten werden, wenn das fein verriebene Chlorid einige Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt war oder wenn ein Strom feuchter Luft über das Chlorid sehr langsam geleitet wurde. Da nach dieser Methode eine bestimmte Bemessung des Wasserzusatzes schwer zu erreichen war, so wurde hiervon abgesehen und dem wasserfreien Chlorid eine bestimmte Menge (ca. 10 pCt.) wasserhaltiges Chloraluminium ($\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$) zugesetzt. In einem Kolben mit aufrecht stehendem Kühler wurden molekulare Mengen von Anthracen, Benzoylchlorid und viel Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade erwärmt, das oben erwähnte Gemenge von Chlorid sehr langsam eingetragen, bis schliesslich kein Salzsäuregas mehr entwickelt wurde.

96 g blaustichiges Anthracen, 82 g Benzoylchlorid, 72 g AlCl_3 und 8 g wasserhaltiges Chloraluminium, endlich 1000 g Schwefelkohlenstoff wurden, wie oben erwähnt, 76 Stunden erwärmt.

Nachdem die Gasentwicklung beendigt war, wurde der flüssige Kolbeninhalt vom festen durch Absaugen getrennt; der Letztere stellt, am Wasserbade getrocknet, eine schwarze, pulvrige Masse vor, welche, in viel Wasser eingetragen, hellgelb wurde; nach vorhergehender Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure wurde dieselbe abgesaugt, getrocknet, pulverisiert und im Extraktionsapparat mit Weingeist extrahirt. Nach einigen Stunden erstarrt der Kolbeninhalt zu ziegelrothen oder braun gefärbten Krystallen, die in trocknem Zustande in Xylol gelöst wurden; die Lösung wurde warm in $\frac{1}{6}-\frac{1}{4}$ ihres Volumens Aether gegossen, der ausgeschiedene Krystallbrei abfiltrirt und mit Aether gewaschen; nach 2-3-maliger Wiederholung dieses

¹⁾ Versuche, welche mit Chlorzink oder Zinkstaub jüngst angestellt wurden, ergaben eine gute Ausbeute an Anthraphenon.

Verfahrens erhielt man ein citronengelbes Product, das bei 143—145° flüssig wurde und schliesslich, aus Essigester umkristallisiert, bei 148° schmelzende Nadeln ergab, die, wiederholt umkristallisiert, denselben Schmelzpunkt zeigten.

0.153 g Sbst.: 0.4997 g CO₂, 0.0735 g H₂O. — 0.1538 g Sbst.: 0.5016 g CO₂, 0.0710 H₂O.

C₁₄H₉.CO.C₆H₅. Ber. C 89.36, H 4.96.
Gef. » 89.07, 88.95, » 5.12, 5.3.

Hofrat V. v. Lang war so gefällig, uns über die Bestimmung der Krystalle Folgendes mitzuteilen:

»Krystallsystem monoklinisch.
a:b:c = 1.1704:1:0.8623.
ac = 94°34'.

Beobachtete Flächen 100, 110, 011, 101, 111.

Die Krystalle sind nach der Axe c stark verlängert. Die Flächen 100, 101, 111 treten nur untergeordnet auf.«

Die Verarbeitung des in Schwefelkohlenstoff löslichen Theiles erfolgte in der Weise, dass der Rückstand, der nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs zurückblieb, successive mit Salzsäure und Natronlauge gewaschen und auf einem Thonteller getrocknet wurde. Die Krystalle wurden im Extractionsapparat mit Weingeist extrahirt, aus welchem sich nach einiger Zeit wieder Krystalle ausschieden, die, aus Xylot krystallisiert, bei 158° schmolzen.

Aus 96 g Anthracen erhielten wir 42 g reinstes Anthraphenon. 28 g eines Gemenges von Anthracen mit Anthraphenon und einen Extractionsrückstand von 20 g. Dass die bei 158° schmelzende Substanz wirklich ein Gemenge darstellt, wurde zunächst durch die Elementaranalyse constatirt, welche den Kohlenstoff um 1½ pCt. und den Wasserstoff um den gleichen Betrag höher ergab, als die Formel des Anthraphenons verlangt. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig konnte das Gemenge in seine Componenten zerlegt werden. Kocht man diese Lösung einige Zeit und giesst sie in Wasser, so erhält man eine weisse Fällung, die getrocknet und aus Benzol umkristallisiert wurde; hierbei geht das in Benzol zerfliessliche Hydroproduct in Lösung, während das Anthracen in Tafeln auskristallisiert und durch weitere Krystallisation, schliesslich durch Sublimiren zwischen Uhrlässern auf dem Sandbad gereinigt wurde.

Schmp. 210—211°. 0.1382 g Sbst.: 0.4766 g CO₂, 0.0737 g H₂O.
C₁₄H₁₀. Ber. C 94.38, H 5.62.
Gef. » 94.05, » 5.92.

Um nun zu ermitteln, wie gross ungefähr in der bei 158° schmelzenden Substanz die Verunreinigung mit Anthracen sei, wurden 1.544 g reinstes Anthraphenon mit 3.202 g Anthracen in Essigester gelöst und nach dem Filtriren durch Zurückwägen des Filterrück-

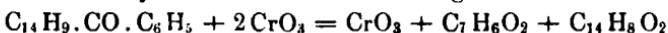
standes 3.159 g ungelöstes Anthracen ermittelt; es gingen demnach 0.043 g in Lösung, was 2.78 pCt. des angewandten Anthraphenons entspricht. Die so gewonnene Substanz, aus Essigester umkristallisiert, zeigte dieselbe Krystallform, Farbe und Schmelzpunkt (158°), wie die synthetisch dargestellte.

Oxydation.

Beim Eintritt eines Benzoylrestes in das Anthracenmolekül sind zwei Fälle denkbar: Das Radical tritt in die, bekanntlich bei Substitutionsvorgängen bevorzugte Mesostellung, dann sollten bei der Oxydation mit Chromsäure Anthrachinon und Benzoësäure entstehen, oder es wird ein Wasserstoff der Benzolkerne substituiert, dann könnte unter Umständen Benzoylanthrachinon gebildet werden; der ziemlich quantitativ ausgeführte Versuch rechtfertigte die oben ausgeführte Ansicht, die auch durch Gründe anderer Art gestützt wird; Versuche, welche unter verschiedenen Umständen zur Darstellung eines Phenylhydrazons variirt wurden, blieben erfolglos; auch wurde bei der Oximierung mit Hydroxylaminchlorhydrat, weder in alkalischer noch in saurer Lösung, weder bei 100° noch bei 150° im Einschmelzrohr das gesuchte Oxim erhalten. Würde der Benzoylrest in einen Benzolkern eingetreten sein, so stünde der Bildung eines Hydrazons oder Oxims kein Hinderniss entgegen. Wird aber ein Wasserstoff, der in der Mesostellung befindlichen Kohlenwasserstoffgruppe durch den Säurerest substituiert, so steht die Indifferenz der Ketosauerstoffgruppe gegen ihre Reagentien in bestem Einklang mit den eingangs auseinander gesetzten Gründen. Schon im Anthrachinon stösst die Oximierung, wie die Versuche von H. Goldschmidt zeigen, auf Schwierigkeiten und erstreckt sich, selbst bei hoher Temperatur ausgeführt, nur auf eine Carbonylgruppe.

Zur Oxydation wurden 1.8939 g Anthraphenon in der Wärme in Eisessig gelöst und mit 3 g Chromsäure erwärmt. Der bald sich abscheidende Niederschlag wurde auf ein gewogenes, bei 100° getrocknetes Filter gebracht; das abdestillirte Filtrat hinterliess einen Rückstand, der mit der Hauptmenge des Niederschlages vereinigt, mit Wasser, Alkohol, schliesslich mit Aether gewaschen und bei 105° getrocknet wurde. Sein Gewicht war 1.8981 g.

Wird die Oxydation durch die Gleichung



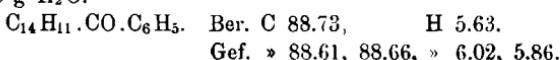
ausgedrückt, so würde diese 73.75 pCt. Anthrachinon verlangen, während 73.82 pCt. gefunden wurden. Das so erhaltene Anthrachinon krystallisiert in laugen, hellgelben, verfilzten Nadeln, die bei $273-275^{\circ}$ schmolzen und mit Zinkstaub und Alkali die charakteristische Rothfärbung zeigten. Im Filtrate konnte die Benzoësäure isolirt werden, indem mit Natronlauge das Chromoxyd in der Wärme gefällt

und durch Absaugen entfernt wurde; das mit Schwefelsäure ange-säuerte Filtrat wurde wiederholt ausgeäthert; die vereinigten ätherischen Auszüge wurden abdestillirt und hinterliessen einen blättrigen Rückstand, der, mit Thierkohle in wässriger Lösung entfärbt und wiederholt aus Wasser krystallisiert, scharf bei $120-121^{\circ}$ flüssig wurde.

Dihydroanthraphenon.

Die in der ersten Mittheilung gemachte Annahme, dass durch Reduction des Ketons in amylalkoholischer Lösung durch Natrium ein Carbinol oder Pinakon entstünde, erwies sich als irrig, da stets das angewandte Anthraphenon unverändert zurückerhalten werden konnte. Dagegen gelang die Reduction in eisessigsaurer Lösung, wenn man $1-1\frac{1}{2}$ Stunden mit gleicher Menge Zinkstaub kochte. Die vom Zink getrennte Lösung wurde in Wasser gegossen, schwach erwärmt und die klebrige, weisse Masse abfiltrirt, getrocknet und so lange aus Weingeist krystallisiert, bis sie weiss wurde. Wir erhielten weisse, glänzende Nadeln, die bei 101° scharf schmolzen und in alkoholischer Lösung schwach¹-ammoniakalische Silberlösung stark reduciren; mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung erhitzt, erhielten wir Anthra-chinon.

0.15 g Sbst.: 0.4874 g CO₂, 0.0813 g H₂O. — 0.1498 g Sbst.: 0.487 g CO₂, 0.079 g H₂O.



Zahlreiche, mit Essigsäureanhydrid und mit Benzoylchlorid beim Siedepunkt des Anhydrids resp. Chlorids, sowie bei höheren Temperaturen in der Bombe ausgeführte Versuche ergaben die Abwesenheit von Hydroxylgruppen, da das Hydroproduct intact blieb. Die Wassерstoffe haben sich also nicht an eine Carbonylgruppe, um etwa $>\text{CH.OH}$ zu bilden, sondern an die zwei in Mesostellung befindlichen CH-Gruppen angelagert, sodass diese Verbindung wohl auch als Benzoyl-Dihydro-anthracen zu betrachten ist; mit dieser Ansicht steht auch das Verhalten gegen Silbernitrat und das Resultat der Oxydation in bestem Einklang.

Nitroanthraphenon.

20 g Anthraphenon wurden in 1000 g Eisessig gelöst und 14—15 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5) langsam in die kalt gehaltene Lösung zutropfen gelassen. Nach mehrstündigem Stehen wird diese Lösung auf 50° erwärmt, in Wasser gegossen und abgesaugt; der Filterrückstand wird mit Ammoniak digerirt, wodurch theerige Verunreinigungen in Lösung gehen, abermals abgesaugt, auf dem Wasserbade getrocknet und aus Weingeist umkrystallisiert. Wir erhielten metallisch glänzende, goldgelbe Nadelchen, die bei 174° schmolzen.

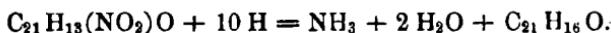
0.155 g Sbst.: 0.4405 g CO₂, 0.06009 g H₂O.

C₁₄H₁₃(NO₂)O. Ber. C 77.43, H 4.29.

Gef. » 77.06, » 3.97.

Die Nitrogruppe kann entweder ein Wasserstoffatom im Benzolring des Anthracens oder im Benzoylrest oder endlich in den Mesogruppen ersetzen; im ersten Falle müsste bei der Oxydation Nitroanthrachinon, im zweiten eine Nitrobenzoësäure und Anthrachinon, im dritten Anthrachinon neben Benzoësäure entstehen; wir erhielten aber nur Anthrachinon, und es war daher entweder der Wasserstoff der Mesogruppe oder jener des Benzoylrestes nitrit; es bedarf noch einer weiteren Untersuchung, ob bei dieser Oxydation eine Nitrobenzoësäure oder Benzoësäure allein gebildet wird.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure wird keine Amidoverbindung gebildet, sondern Dihydroanthraphenon regeneriert, während der Stickstoff Ammoniak bildet.



Das Ammoniak konnte bei einer anderen Probe des Nitrokörpers, der nicht mit Ammon behandelt war, als Platinsalmiak leicht erkannt werden; nach wiederholtem Umkristallisiren wurde der Schmelzpunkt der hierbei entstehenden Hydroverbindung zu 100–101° gefunden; auch die Elementaranalyse der Krystalle bestätigte die Anschauung.

Es soll uns vorbehalten sein, diese Reduction unter verschiedenen abzuändernden Verhältnissen zu studiren.

Tribenzoylanthracen.

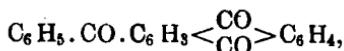
Aus dem bei der Extraction erhaltenen, oben erwähnten Rückstande von ca. 20 g konnten durch Umkristallisiren aus grösseren Mengen Benzol und schlieslich Nitrobenzol gelbe Krystalle von über 300° liegendem Schmelzpunkt erhalten werden. Dieselben färben concentrirte Schwefelsäure dunkelroth.

0.1515 g Sbst.: 0.4761 g CO₂, 0.0668 g H₂O. — 0.1945 g Sbst.: 0.6119 g CO₂, 0.0819 g H₂O.

C₁₄H₇(CO.C₆H₅)₃. Ber. C 85.71, H 4.5.

Gef. » 85.70, 85.75, » 4.8, 4.67.

Wenn man sich die beiden Wasserstoffe der in der Mesostellung befindlichen CH-Gruppen durch Benzoylreste ersetzt vorstellt, so müsste ein drittes Wasserstoffatom entschieden im Benzolkern substituiert sein. Bei beschränkter Oxydation könnte ein Benzoyl-Anthrachinon,



erhalten werden. Als wir 1 g Tribenzoylanthracen mit 0.5 g Chromsäure bei Gegenwart von Eisessig oxydirten, erhielten wir eine

dem Aeussern nach dem Anthrachinon sehr ähnliche Substanz, die in langen, gelblichen, verfilzten Nadeln krystallisierte, welche sich aber bereits bei 255—256° verflüssigten. Leider mussten wir wegen Substanzmangel auf ihre Reindarstellung verzichten! Bei Behandlung mit überschüssiger Chromsäure konnten schliesslich Anthrachinon und Benzoësäure constatirt werden.

Tetrahydrotribenzoylanthracen.

Die Darstellung dieses Derivats gelingt leicht, wenn das Benzoylderivat, in Eisessig suspendirt (es ist darin sehr schwer löslich), längere Zeit mit Zinkstaub gekocht wird, bis die Lösung vollständig klar geworden ist. Die vom Zinkstaub getrennte Lösung wird durch Destillation concentrirt, dann in Wasser gegossen. Die Ausscheidung wird filtrirt, getrocknet und mit Aether im Extractionsapparat behandelt. Der hierbei resultirende Rückstand wird anfangs aus Benzol, dann aus Eisessig krystallisiert. Aus dem ätherischen Auszug, der durch Schmiere und Harze gebräunt ist, kann man durch Destillation nur wenig Substanz gewinnen. Das Tetrahydroproduct wird in gelben Säulen (Schmp. 187—188°) gewonnen, die sich mit concentrirter Schwefelsäure tief grün färben. Ammoniakalische Silberlösung wurde beträchtlich reducirt. Da mit Essigsäure-anhydrid weder bei 130° noch bei höherer Temperatur im Einschmelzrohr ein Ester erhalten werden konnte, kann man auf Abwesenheit von Hydroxyl schliessen. Mit Chromsäure erhielten wir Benzoësäure und Anthrachinon.

Da nach der Elementaranalyse ein Tetrahydroproduct vorliegt, dürften zwei der addirten Wasserstoffatome in den seitenständigen Benzolringen des Anthracenkerns angelagert sein.

0.1618 g Sbst.: 0.5037 g CO₂, 0.0785 g H₂O. — 0.1511 g Sbst.: 0.4718 g CO₂, 0.0712 g H₂O.

C₁₄H₁₁(CO.C₆H₅)₃. Ber. C 85.00 H 5.20.
Gef. » 84.90, 85.10, • 5.37, 5.16.

Die Einwirkung der Chloride zweibasischer Säuren auf Anthracen, bei Gegenwart von Chloraluminium oder Zinkstaub, soll den Gegenstand weiterer Mittheilungen bilden.