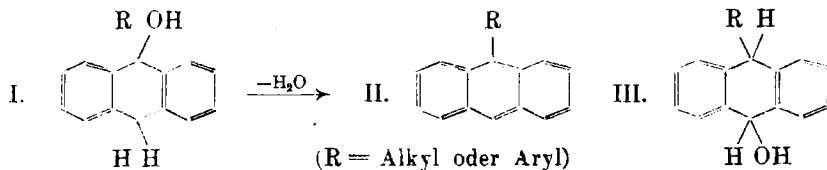


242. F. Krollpfeiffer und F. Branscheid:

Über die Einwirkung Grignardscher Verbindungen auf Anthron.

(Eingegangen am 24. April 1923.)

Für spektrochemische Untersuchungen benötigte der eine von uns¹⁾ das bisher noch unbekannte *ms*-Methyl-anthracen. *ms*-Alkyl-anthracene sind nach Liebermann²⁾ direkt aus Anthrachinon oder über die Alkyl-oxanthranole zugänglich. Das *ms*-Methyl-anthracen konnte Liebermann aber nicht erhalten. Da wir zu gleicher Zeit gerade mit einer anderen Arbeit über das Anthron, worüber wir später berichten werden, beschäftigt waren, versuchten wir, durch die Einwirkung Grignardscher Verbindungen auf Anthron zu den entsprechenden *ms*-substituierten Anthracenen zu gelangen³⁾. Hierbei mußten, wenn nicht Umlagerung des Anthrons in das Anthranol eintrat, zunächst in 9-Stellung substituierte 9-Oxy-9.10-dihydro-anthracene (I) entstehen, die dann weiter durch Wasserabspaltung in die *ms*-substituierten Anthracene (II) übergehen können.



In der Tat deutete die beim Zusammenbringen von Anthron und Grignardschen Verbindungen auftretende Fluoreszenz auf eine teilweise Umlagerung des Anthrons in Anthranol hin, und beim Aufarbeiten von mit berechneten Mengen durchgeführten Versuchen erhielten wir in der Hauptsache unverändertes Anthron zurück. Erst bei Anwendung von $2\frac{1}{2}$ –3 Mol. Grignardscher Verbindung auf 1 Mol. Anthron erreichten wir unser Ziel. Beim Arbeiten in der Kälte lassen sich die entsprechenden Hydro-anthranole (I) als Zwischenprodukte isolieren, während man durch Erhitzen des Ansatzes auf dem Wasserbade direkt die *ms*-substituierten Anthracene (II) erhält.

Liebermann mußte es für die von ihm dargestellten Alkyl-hydro-anthranole unentschieden lassen, ob ihre Konstitution der Formel I oder dem Symbol III entspricht. Zur Entscheidung dieser Frage versuchten wir das von Liebermann beschriebene *i*-Amyl-hydroanthranol darzustellen, um es mit dem von uns erhaltenen 9-*i*-Amyl-9-oxy-9.10-dihydro-anthracen zu vergleichen. Leider gelang es uns aber trotz mehrfacher Versuche nicht, das von Liebermann beschriebene Produkt in festem Zustande zu erhalten, eine Schwierigkeit, auf die auch schon Liebermann hinweist, dem die Isolierung seines Produktes nur bei »einer anhaltenden Winterkälte« gelang. Es bleibt deshalb unentschieden, ob die zwischen unserem 9-*i*-Amyl-9-oxy-9.10-dihydro-anthracen und dem von Liebermann beschriebenen *i*-Amyl-hydroanthranol bestehende Schmelzpunktsdifferenz von 21° durch Isomerie bedingt ist, oder ob Liebermann ein infolge der Darstellungsweise verunreinigtes Produkt vorgelegt hat.

1) Krollpfeiffer, A. 430, 161 [1923]. 2) A. 212, 100 [1882].

3) Gleichzeitig und unabhängig von uns hat sich auch A. Sieglitz mit gleichen Untersuchungen beschäftigt, wie wir durch zufällige private Mitteilung erfahren: vergl. hierzu die folgende Abhandlung von A. Sieglitz und R. Marx.

Beschreibung der Versuche.

Im allgemeinen arbeiteten wir nach folgendem Verfahren. Zu 3 Mol. der in der üblichen Weise dargestellten organischen Magnesiumverbindung läßt man unter Eiskühlung und ständigem Schütteln 1 Mol. in absol. Äther suspendiertes Anthron zutropfen. Will man die gebildeten Hydro-anthranole (I) isolieren, so zersetzt man nach $\frac{1}{4}$ -ständigem Stehen in der Kälte mit Eis- und Salmiaklösung. Zur Entfernung von unverändertem Anthron resp. gebildetem Anthranol wird die ätherische Schicht so lange mit verd. Natronlauge durchgeschüttelt, bis die Lauge farblos bleibt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat verdampft man den Äther unter Durchsaugen trockner Luft bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur. Das zunächst ölige Carbinol erstarrt beim Abkühlen und läßt sich durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus Petroläther unter Zusatz von etwas Benzol reinigen.

Erhitzt man nach Zusatz des gesamten Anthrons vor der Zersetzung erst noch ca. 1 Stde. unter Rückfluß auf dem Wasserbade und nach Abdestillieren des Äthers den festen Rückstand nochmals 1 Stde., so erhält man bei der Zersetzung direkt die entsprechenden *ms*-Anthracen-Derivate, die durch Vakuum-Destillation über Natrium und durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Die Ausbeute wechselt mit der Natur der angewandten Magnesiumverbindung.

ms-Methyl-anthracen ($\text{II R} = \text{CH}_3$): Aus Methylalkohol schwach gelblich-grüne Nadelchen, die bei $79\text{--}80^\circ$ schmelzen.

0.1054 g Sbst.: 0.3630 g CO_2 , 0.0582 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}$. Ber. C 93.70, H 6.30. Gef. C 93.96, H 6.18.

9-Äthyl-9-oxy-9.10-dihydro-anthracen ($\text{IR} = \text{C}_2\text{H}_5$): Aus einem Gemisch von Petroläther und Benzol derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 87° .

0.1134 g Sbst.: 0.3566 g CO_2 , 0.0710 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 85.67, H 7.20. Gef. C 85.79, H 7.01.

Die Substanz spaltet im Vakuum über Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur unter Bildung von 9-Äthyl-anthracen Wasser ab. Ihre Lösungen fluorescieren nicht.

ms-Äthyl-anthracen ($\text{II R} = \text{C}_2\text{H}_5$): Aus Methylalkohol oder Petroläther farblose, stark blau fluorescierende Blättchen vom Schmp. 59° (Liebermann: $60\text{--}61^\circ$).

9-Äthyl-10-chlor-anthracen: Dieses ebenfalls für optische Zwecke benötigte Präparat wurde durch Chlorieren einer mit Eis gekühlten Lösung von 9-Äthyl-anthracen in der 20-fachen Menge Chloroform mit der berechneten Menge Chlor erhalten. Aus Methylalkohol schwach gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 111° .

0.0706 g Sbst.: 2.9 ccm $n_{\text{D}}^{20}/10$ -AgNO₃ (nach Baubigny).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cl}$. Ber. Cl 14.74. Gef. Cl 14.57.

9-*i*-Amyl-9-oxy-9.10-dihydro-anthracen ($\text{IR} = \text{C}_5\text{H}_{11}$): Aus Petroläther farblose, derbe Krystalle, die bei $94\text{--}95^\circ$ schmelzen.

0.0940 g Sbst.: 0.2948 g CO_2 , 0.0716 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}$. Ber. C 85.66, H 8.33. Gef. C 85.56, H 8.32.

Liebermann beschreibt sein *ms-i*-Amyl-hydroanthranol als »völlig weiße, zu Gruppen vereinigte Nadeln, welche bei $73\text{--}74^\circ$ schmelzen«.

ms-i-Amyl-anthracen ($\text{II R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$): Das bei der direkten Darstellung gewonnene Produkt besaß keinen scharfen Schmelzpunkt. Beim

Aufnahmen mit niedrig siedendem Petroläther hinterblieb mit etwas Anthrachinon verunreinigtes Anthracen. Letzteres entsteht wahrscheinlich durch Zerfall des intermediär gebildeten Carbinols in Anthracen und Amylalkohol, eine Möglichkeit, auf die auch schon Liebermann⁴⁾ hingewiesen hat. Aus dem Petroläther krystallisiert beim teilweisen Verdunsten des Lösungsmittels das *ms*-*i*-Amyl-anthracen in schwach meergrünen Nadeln von blauer Fluorescenz, die bei 61° schmelzen (Liebermann: 59°).

9-Phenyl-9-oxy-9.10-dihydro-anthracen (IR = C₆H₅): Derbe, farblose Krystalle aus Petroläther unter Zusatz von Benzol. Schmp. 112—113°.

0.1015 g Subst.: 0.3274 g CO₂, 0.0540 g H₂O.

C₂₀H₁₆O. Ber. C 88.19, H 5.93. Gef. C 87.97, H 5.95.

Das Carbinol zeigt beim Versetzen mit Schwefelsäure nur im ersten Augenblick ganz schwach die Erscheinung der Halochromie, da es sofort unter Wasserabspaltung in *ms*-Phenyl-anthracen übergeht.

ms-Phenyl-anthracen (IR = C₆H₅): Aus Alkohol schwach gelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 151—152° (Baeyer: 152—153°).

Das Anthron wurde uns von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik und den Höchster Farbwerken bereitwilligst zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Marburg, Chemisches Institut.

243. A. Sieglitz und R. Marx:

Über die Einwirkung Grignardscher Verbindungen auf Anthron.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 24. April 1923.)

Nachdem es dem einen¹⁾ von uns kürzlich gelang, Fluoren-essigsäure aus Fluorenon, Zink und Brom-essigester in einfacher Weise darzustellen, versuchten wir ähnlich vom Anthron zur Anthracen-9-essigsäure zu gelangen. Die Untersuchung dieser Reaktion ist noch nicht abgeschlossen. Dagegen gelangten wir in diesem Zusammenhang bei der Einwirkung von Magnesium-halogenalkylen auf Anthron zu einer einfachen Darstellungsweise²⁾ der bisher schwer zugänglichen *ms*-Alkyl-anthracene³⁾. Dabei konnten wir nur im Falle des Äthyl-anthracens die eigentlich zu erwartende Vorstufe des 9-Äthyl-9-oxy-9.10-dihydro-anthracens isolieren, während in den übrigen Fällen direkt die entsprechenden Kohlenwasserstoffe entstanden. Außer dem auch von Krollpfeiffer und Branscheid bereiteten 9-Methyl-anthracen wurden das *n*-Propyl- und *n*-Butylderivat neu dargestellt. Die Ausbeute betrug 40—60% d. Th.

Die Kohlenwasserstoffe lassen sich durch ihre Pikrate charakterisieren; hervorzuheben ist dabei, daß beim Butyl-anthracen 2 Mol. des Kohlenwasserstoffs mit 1 Mol. Pikrinsäure zusammentreten. Durch Reduktion der Kohlenwasserstoffe mit Natrium-amalgam in alkohol. Lösung entstanden

¹⁾ A. 212, 105 [1882]. ⁵⁾ A. 202, 61 [1880].

²⁾ A. Sieglitz und H. Jassoy, B. 54, 2135 [1921].

³⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung von F. Krollpfeiffer und F. Branscheid. Durch Übereinkunft mit Hrn. Krollpfeiffer haben wir unsere Arbeitsgebiete abgegrenzt.

⁴⁾ C. Liebermann, A. 212, 100 [1882].