

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].

¹⁾ A. Sieglitz und H. Jassoy, B. 54, 2135 [1921].

²⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung von F. Krollpfeiffer und F. Branscheid. Durch Übereinkunft mit Hrn. Krollpfeiffer haben wir unsere Arbeitsgebiete abgegrenzt.

³⁾ C. Liebermann, A. 212, 100 [1882].

in fast quantitativer Ausbeute die erwarteten Alkyl-dihydroanthracene, die, im Gegensatz zu den Ausgangsstoffen, mit Pikrinsäure keine Doppelverbindungen lieferten.

Beschreibung der Versuche.

9-Methyl-anthracen: Wir verfahren etwas abweichend von Krollpfeiffer und Branscheid. In die kalte Grignard-Lösung (3 Mol.) wurde im Verlauf von 20 Min. eine handwarme Lösung von Anthron (1 Mol.) in thiophen-freiem, natrium-trocknem Benzol unter Schütteln zugegeben. Schwache Wärmeentwicklung, Farbumschlag nach dunkelgrün. Beim Zersetzen mit Eiswasser fällt eine gelbe, zähe Masse aus, die nach Zusatz von verd., kalter Schwefelsäure in Lösung geht. Nach dem Abtrennen wird die Benzol-Äther-Schicht mit verd. Natronlauge mehrfach durchgeschüttelt, getrocknet und das Lösungsmittel langsam abdunsten gelassen. Zunächst schieden sich Nebenprodukte aus, Anthrachinon, Dianthron (Misch-Schmp.), dann große, gelbe Krystalle von Methyl-anthracen, die, nacheinander aus Benzol, Ligroin (Sdp. 70—80°) und 96-proz. Alkohol umkrystallisiert, bei 81.5° schmolzen.

0.1640 g Sbst.: 0.5637 g CO₂, 0.0895 g H₂O.

C₁₅H₁₂ (192.18). Ber. C 93.75, H 6.25. Gef. C 93.77, H 6.11.

Das Methyl-anthracen krystallisiert aus Benzol in schwach gelbgefärbten, derben Prismen, aus Alkohol in Nadeln. Am besten fällt man es aus letzterem Lösungsmittel durch vorsichtigen Zusatz von Wasser. Es ist in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Konz. Schwefelsäure löst es in der Kälte mit grüner Farbe. Durch Reinigung über das Pikrat erhält man ein heller gefärbtes, jedoch nicht farbloses Produkt von gleichem Schmp. Im Vakuum läßt es sich unzersetzt destillieren. Sdp.₁₂ 196—197°.

Das Pikrat entsteht durch Vereinigung molarer Mengen der Komponenten in siedender absol. alkohol. Lösung. Tief braunrote Nadeln. Schmp. 137° (unter Zersetzung).

0.1833 g Sbst.: 0.4031 g CO₂, 0.0607 g H₂O. — 0.1326 g Sbst.: 12.2 ccm N (20°, 715 mm).

C₂₁H₁₅O₇N₃ (229.08). Ber. C 59.85, H 3.59, N 9.98.

Gef. » 59.99, » 3.70, » 10.12.

9-Methyl-9.10-dihydro-anthracen: Zu 6 g Methyl-anthracen in 50 ccm 96-proz. Alkohol wurde im Verlauf von 14 Stdn. ein 5-facher Überschuß 4-proz. Natrium-amalgams nach und nach gegeben, wobei unter Rühren zum Sieden erhitzt wurde. Von Zeit zu Zeit wurde mit verd. Schwefelsäure (10-proz.) vorsichtig abgestumpft. Das Reaktionsgemisch wurde von Quecksilber und unverbrauchtem Amalgam abgegossen, mit 500 ccm Wasser verdünnt und mehrfach mit Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Benzols hinterbleiben 4.9 g schwach rot-gefärbter Nadeln vom Schmp. 60°. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man lange, farblose Nadeln von 9-Methyl-9.10-dihydro-anthracen, Schmp. 61.5—62°.

0.1815 g Sbst.: 0.6168 g CO₂, 0.1172 g H₂O.

C₁₅H₁₄ (194.11). Ber. C 92.73, H 7.26. Gef. C 92.68, H 7.22.

Es löste sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Mit Pikrinsäure in absol.-alkohol. und in benzolischer Lösung entstand keine Doppelverbindung.

9-Äthyl-9-oxy-9.10-dihydro-anthracen entstand bei peinlichen Arbeiten in der Kälte und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit

verd. Salniaklösung. Beim Abdunsten des Benzols blieb der Stoff neben geringen Mengen eines dunkeln Öls in großen, wasserhellen Rhomboedern zurück. Umkrystallisiert aus Benzol, Methylalkohol, Schmp. 88—89°.

0.0985 g Sbst.: 0.3089 g CO₂, 0.0633 g H₂O.

C₁₆H₁₆O (224.21). Ber. C 85.67, H 7.19. Gef. C 85.55, H 7.19.

9-Äthyl-anthracen entsteht durch Vakuum-Destillation des eben beschriebenen Stoffes (Sdp.₁₁ 189—191°). Man erhält es direkt, wenn man eine warme Anthron-Lösung ohne starke Kühlung auf die Grignard-Lösung einwirken läßt und mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Weiße Blättchen, Schmp. 59°.

9-n-Propyl-anthracen: Farblose Nadeln aus Benzol und Alkohol. Schmp. 69—70°.

0.1734 g Sbst.: 0.5876 g CO₂, 0.1116 g H₂O.

C₁₇H₁₆ (220.2). Ber. C 92.68, H 7.32. Gef. C 92.45, H 7.20.

Mit konz. Schwefelsäure grüne Färbung.

Pikrat: Braunrote Nadeln, Schmp. 113.5—114.5° (unter Zersetzung).

0.1093 g Sbst.: 0.2471 g CO₂, 0.0420 g H₂O.

C₂₃H₁₈O₇N₃ (449.28). Ber. C 61.46, H 4.26. Gef. C 61.67, H 4.20.

9-n-Propyl-9.10-dihydro-anthracen: Farbloses Öl, Sdp.₁₁ 176° 176°. Zersetzt sich bei zu langsamem Destillieren unter leichter Gelbfärbung.

0.2416 g Sbst.: 0.8116 g CO₂, 0.1711 g H₂O.

C₁₇H₁₈ (222.14). Ber. C 91.84, H 8.16. Gef. C 91.62, H 7.93.

9-n-Butyl-anthracen: Aus Äthylalkohol lange, farblose Nadeln, Schmp. 49—50°. Mit konz. Schwefelsäure grüne Färbung.

0.1303 g Sbst.: 0.4401 g CO₂, 0.0890 g H₂O.

C₁₈H₁₈ (234.14). Ber. C 92.25, H 7.75. Gef. C 92.12, H 7.64.

Pikrat: Tief braunrote Nadeln, Schmp. 82° (ohne Zersetzung).

0.1752 g Sbst.: 0.4651 g CO₂, 0.0883 g H₂O. — 0.1633 g Sbst.: 9.3 ccm N (19°, 721 mm). — 0.1466 g Sbst.: 8.2 ccm N (19°, 723 mm).

2 C₁₈H₁₈, C₆H₃O₇N₃ (697.33). Ber. C 72.28, H 5.63, N 6.02.

Gef. » 72.40, » 5.64, » 6.15, 6.21.

9-n-Butyl-9.10-dihydro-anthracen: Farbloses, blau fluoreszierendes Öl. Sdp.₁₁ 191—192°.

0.1498 g Sbst.: 0.5019 g CO₂, 0.1121 g H₂O.

C₁₈H₂₀ (236.16). Ber. C 91.46, H 8.54. Gef. C 91.38, H 8.40.

244. Theodor Posner und Walter Heumann: Beiträge zur Kenntnis der Indigo-Gruppe, III¹⁾: Über die Einwirkung von nitrosen Gasen auf o-Tolyindigo.

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

(Eingegangen am 25. April 1923.)

Da erwartet werden durfte, daß die bei der Einwirkung nitrosen Gase auf Indigo²⁾ gesammelten Erfahrungen für die Konstitutionsaufklärung komplizierterer Farbstoffe von Nutzen sein könnten, erschien es uns wichtig, diese Reaktion noch an anderen indigoiden Farbstoffen bekannter Struktur zu verfolgen. Wir wählten zu diesem Zweck zunächst den dem gewöhnlichen Indigo besonders nahestehenden o-Tolyindigo (I).

¹⁾ H. Abhandlung: Posner und Pyl, B. 56, 31 [1923].

²⁾ Posner und Aschermann, B. 53, 1925 [1920].