

*ms*-Tetrahydro-[10.10'-diacridyl].

1 g „unlösliches Hydro-acridin“ wird in 100–120 ccm heißes Pyridin eingetragen, welches etwa 1 Min. zum Sieden erhitzt wird. Dann wird sofort vom Ungelösten abgesaugt und abgekühlt. Es scheiden sich kleine, farblose Prismen aus. Sie schmelzen bei 220°, wenn man die Schmelz-Capillare bei 205° in das vorgewärmte Bad taucht. Bei langsamerem Anheizen schmelzen sie unter Dunkelfärbung und nach vorherigem Sintern bei 208–210°.

4.739, 5.456 mg Stbst.: 14.950, 17.260 mg CO<sub>2</sub>, 2.32, 2.67 mg H<sub>2</sub>O, 0.018, 0.017 mg Asche. — 2.900 mg Stbst.: 0.200 ccm N (22°, 766 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 86.62, H 5.60, N 7.78.  
Gef. „ 86.39, 86.54, „ 5.50, 5.19, „ 8.04.

Die Substanz ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Wie alle *ms*-Hydro-acridine hat sie keinen basischen Charakter.

Da sich zeigte, daß die erstarrte Schmelze bei nochmaligem Erhitzen schon bei 119–123° schmolz, lag die Vermutung nahe, daß die Verbindung in gleiche Moleküle Acridan und Acridin zerfallen war, deren Gemisch bei derselben Temperatur schmilzt. Eine Mischprobe bestätigte dies. Ferner trat beim Lösen der Schmelze in Alkohol und Hinzufügen von etwas Salzsäure die grüne Chinhydran-Farbe auf.

Die Substanz wurde in Schwefelsäure (3 ccm : 1 ccm Wasser) 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und dann in Wasser gegossen. Ammoniak fällte aus der klaren gelben Lösung eine farblose Base aus, die beim langsamen Erhitzen verkohlte, aber beim Eintauchen in ein 250° heißes Bad schmolz.

In heißem Nitro-benzol löste sich die Verbindung II. Es entstand neben Acridin durch Oxydation des primär gebildeten Acridans Anilin.

## 58. O. Hinsberg:

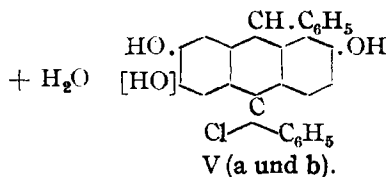
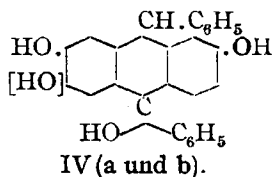
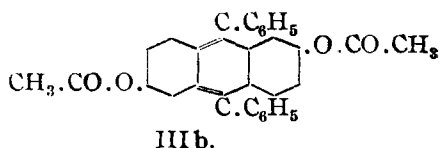
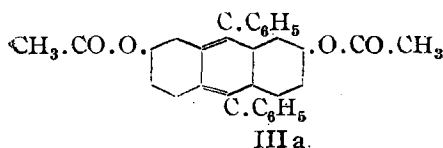
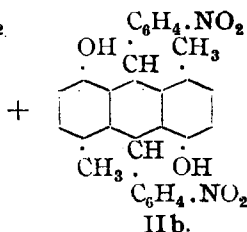
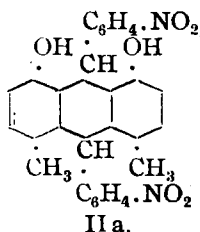
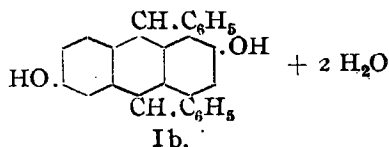
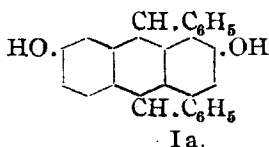
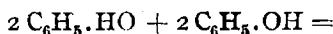
## Über die Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Phenole.

(Eingegangen am 5. Januar 1929.)

Die Reaktion zwischen aromatischen Aldehyden und Phenolen bei Gegenwart von Kondensationsmitteln verläuft nach den bisherigen Forschungen auf diesem Gebiet fast ausnahmslos unter Bildung von Triphenyl-methan-Derivaten, wobei 2 Mol. Phenol mit 1 Mol. Aldehyd unter Wasser-Austritt reagieren.

Wie die vorliegende Abhandlung zeigt, läßt sich die Reaktion aber auch in eine andere Richtung lenken, wenn man nämlich äquivalente Mengen eines Phenols und eines aromatischen Aldehyds bei Gegenwart von Säuren (Eisessig — Salzsäure) unter Druck erwärmt. Es entstehen dabei wahrscheinlich Abkömmlinge des 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-anthracens.

Der einfachste Fall dieser Art — Wechselwirkung von Phenol und Benzaldehyd — wird im Folgenden näher beschrieben werden. Er verläuft unter Bildung eines Gemisches zweier orts-isomerer Formen des Dioxy-diphenyl-dihydro-anthracens (Ia und b).



Eine analoge Verbindung wird bei der Einwirkung von 1 Mol. *p*-Nitrobenzaldehyd auf 1 Mol. *p*-Kresol bei Gegenwart von Eisessig-Salzsäure erhalten. Auch hier entstehen wahrscheinlich zwei isomere Formen (IIa und b). Durch Oxydation des acetylierten Dioxy-diphenyl-dihydroanthracens erhält man die entsprechenden Anthracen-Derivate IIIa und b. Verseift man diese, so entsteht nicht etwa Dioxy-diphenyl-anthracen, sondern eine Hydrat-Form,  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (IVa und b), welche sich vom Benzaurin ableitet, wie schon daraus hervorgeht, daß sie sich in Alkalilauge mit ganz ähnlicher Färbung auflöst, wie Benzaurin selbst. Diese Hydrat-Form enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei  $120^\circ$  entweicht. Die Abspaltung eines zweiten Moleküls Wasser, welche zum Dioxy-diphenyl-anthracen führen sollte, konnte nicht erreicht werden. Ein direkter Beweis für die hier angegebenen Formeln, etwa durch Überführung einer der Verbindungen in ein schon bekanntes Anthracen-Derivat, ist nicht gelungen; sie sind daher noch nicht als sicher bewiesen zu betrachten.

### Beschreibung der Versuche.

2.7 (+2.6)-Bis-[acetyl-oxy]-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-anthracen.

Ein Gemisch von 10 g Phenol und 12 g Benzaldehyd wird mit 40 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm Eisessig übergossen. Das Ganze wird im geschlossenen Rohr im siedenden Wasserbade 6 Stdn. unter öfterem

Umschütteln erwärmt. Das Reaktionsprodukt, ein rötliches Harz, wird zunächst durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt; es wird sodann getrocknet und durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von wenig Zinkstaub acetyliert. Das auf die übliche Weise isolierte rohe Acetylprodukt wird öfter aus Eisessig unter Zusatz von Methylalkohol umgefällt, bis der Schmp.  $202^{\circ}$  (dickflüssig) erreicht ist; man erhält so eine farblose, undeutlich krystallisierte Substanz, welche schwerlöslich in Alkohol, mäßig löslich in Eisessig ist. Der Schmp.  $202^{\circ}$  läßt sich durch Umkrystallisieren ohne Veränderung der Zusammensetzung noch erhöhen; man hat den Eindruck, daß ein schwer trennbares Gemisch von zwei Formen (vergl. Ia und b) vorliegt. Auch in den bei der Reinigung abfallenden Mutterlaugen scheint sich (neben wenig Diacetyl-dioxy-diphenyl-methan) ein solches niedriger schmelzendes Gemisch zu befinden.

22.95 mg Sbst.: 67.385 g  $\text{CO}_2$ , 11.4 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_4$ . Ber. C 80.35, H 5.36. Gef. C 80.08, H 5.52.

#### 2.7 (+ 2.6)-Dioxy-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-anthracen (Ia und b).

Die Diacetylverbindung wird durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge leicht zu der Dioxyverbindung verseift; diese wird durch Zusatz von verd. Salzsäure zu der Verseifungslauge als farbloser Niederschlag gewonnen. Man erhält die Verbindung in farblosen Kryställchen, welche sich gegen  $250^{\circ}$  dunkel färben und dabei sintern. Auch beim längeren Liegen an der Luft oder beim Umkrystallisieren findet leicht, durch Oxydation bedingt, Dunkelfärbung statt. Das Dioxy-diphenyl-dihydro-anthracen ist löslich in Alkohol und Eisessig; die alkalische Lösung gibt mit Ferricyankalium einen braunroten Niederschlag.

#### 2.7 (+ 2.6)-Bis-[acetyl-oxy]-9.10-diphenyl-anthracen (IIIa und b).

Einige g der Diacetylverbindung vom Schmp.  $202^{\circ}$  werden, in warmem Eisessig gelöst, mit einer heißen konz. Auflösung von überschüssigem Kaliumbichromat in Essigsäure versetzt. Man erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade, fällt das entstandene Oxydationsprodukt mit Wasser aus und reinigt es durch Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zufügung von Methylalkohol. Zum Schluß wird die Substanz in Chloroform gelöst und durch Zusatz von Ligroin wieder zur Abscheidung gebracht. Es resultieren gelbe Krystalle, welche zwischen  $215^{\circ}$  und  $235^{\circ}$  zu einer dicken Flüssigkeit schmelzen. Aus der Lösung in heißem Eisessig scheidet sich die Substanz amorph ab; erst nach dem Zusatz von Methylalkohol tritt Krystallisation ein.

Auch hier liegt, wie schon der unscharfe Schmelzpunkt zeigt, ein Gemisch zweier isomerer Formen vor.

5.32 mg Sbst.: 15.715 g  $\text{CO}_2$ , 2.55 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_4$ . Ber. C 80.72, H 4.93. Gef. C 80.57, H 5.33.

#### 2.7 (+ 2.6)-Dioxy-9.10-diphenyl-anthracen-Hydrat (IVa und b).

Einige g der eben beschriebenen Acetylverbindung werden mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade bis zur Entstehung einer

blauvioletten Lösung erwärmt. Man verdünnt mit Wasser und fällt durch Zusatz von verd. Salzsäure das Gemisch der beiden stellungsisomeren Anthracen-Hydrate aus. Zur Gewinnung von analysenreiner Substanz wird die bei Zimmer-Temperatur getrocknete Substanz in schwach erwärmtem Eisessig-Alkohol gelöst und durch Zusatz von etwas Wasser wieder zur Abscheidung gebracht. Man erhält das Dioxy-diphenyl-anthracen-Hydrat (Gemisch der Formen a und b) auf diese Weise als gelbrotes Krystallpulver, welches bei hoher Temperatur unter Zers. schmilzt und in Eisessig, sowie in Methylalkohol bei Zimmer-Temperatur mäßig löslich ist. Aus der Eisessig-Lösung fällt konz. Salzsäure ein rot gefärbtes Chlorhydrat, welchem wohl die Formel V zukommt.

Die Alkalisalze lösen sich in Wasser mit intensiv violetter Farbe, ganz ähnlich wie die Benzaurinsalze.

Beim längeren Kochen der Verbindung mit Eisessig scheidet sich eine braune, schwerlösliche Substanz ab. Sie ist noch nicht näher untersucht; vielleicht liegt ein unter Mitwirkung des Luft-Sauerstoffs entstandenes Oxydationsprodukt vor.

1.805 mg Sbst. (im Exsiccator getr.): 5.205 mg CO<sub>2</sub>, 0.81 mg H<sub>2</sub>O. — 0.048 g Sbst. (über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getr.) verloren bei 120° 0.0021 g H<sub>2</sub>O. — 3.995 mg Sbst. (bei 120° getr.): 12.055 g CO<sub>2</sub>, 1.868 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 78.34, H 5.53, H<sub>2</sub>O 4.02. Gef. C 78.64, H 5.00, H<sub>2</sub>O 4.37.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 82.11, H 5.26. Gef. C 82.30, H 5.16.

Ein allerdings nur mit kleinen Mengen angestellter Versuch, durch Zinkstaub-Destillation des Dioxy-diphenyl-anthracen-Hydrats zu dem sauerstoff-freien Diphenyl-anthracen zu gelangen, ergab kein positives Resultat.

1.8(+1.5)-Dimethyl-4.5(+4.8)-dioxy-9.10-bis-[*p*-nitro-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen (IIa und b).

1.1 g *p*-Kresol werden gemeinsam mit 1.5 g *p*-Nitro-benzaldehyd unter Zufügung eines Gemisches von 6 ccm Eisessig und 3 ccm konz. Salzsäure in Einschnmelzrohr mehrere Stunden auf 100° erwärmt. Häufiges Umschütteln des Reaktionsgemisches ist notwendig. Nach Ablauf der Reaktion hat sich das Endprodukt nahezu vollständig abgeschieden. Man löst es zur Reinigung in Eisessig und fällt mit wäßriger Kochsalz-Lösung wieder aus. Diese Prozedur wird mehrmals wiederholt; schließlich wird mit Methylalkohol in der Wärme extrahiert.

Das zurückbleibende Produkt ist ein schwach gelbes Pulver, welches über 270° schmilzt; es ist leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol. Die Alkalisalze sind gelb gefärbt und schwer löslich in Wasser. Wahrscheinlich liegt auch hier ein Gemisch von zwei orts-isomeren Formen vor.

7.935 mg Sbst.: 0.43 ccm N (22°, 720 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Ber. N 5.81. Gef. N 5.78.

Freiburg i. B.