

283. Erich Haack:

Zur Frage nicht-klassischer Isomerie-Fälle bei Anthracen-Derivaten.

[Aus d. Allgemein. Chem. Institut Göttingen.]

(Eingegangen am 14. Mai 1929.)

In ihrer wohl weitgehend bekannten Annalen-Arbeit¹⁾ finden W. Schlenk und E. Bergmann eine Reihe von Isomerie-Fällen bei relativ einfachen aromatischen Stoffen, für welche die klassische Vorstellung von ebenen Ringsystemen keine Erklärung bieten konnte. Wie bekannt, haben Schlenk und Bergmann wegen dieser überzähligen Isomerien sich für einen nicht-ebenen Bau der kondensierten Ringsysteme Anthracen, Fluoren und Inden ausgesprochen.

Beim genauen Studium der genannten Arbeit fielen mir einige Erklärungs-Möglichkeiten im klassischen Sinne auf, vor allem die Ähnlichkeit (z. B. in den Schmelzpunkten) einiger „isomerer“ Anthracen-Derivate (besonders des 9.10-Diphenyl-anthracens) mit ihren 9.10-Reduktionsprodukten. Inzwischen ist ja auch²⁾ die scheinbare Isomerie bei der 9.10-Dihydro-anthracen-9-carbonsäure auf verschiedene Reduktionsstufen zurückgeführt. Da mir auch für die Isomeren-Paare

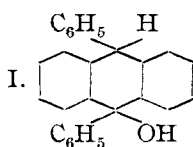
9.10-Diphenyl-anthracen,
9-Phenyl-10-o-tolyl-anthracen,
9.10-Dihydro-9-phenyl-anthracen

die oben erwähnte Erklärungs-Möglichkeit durch die Beweisführung der Verfasser nicht völlig ausgeschlossen erschien, so stellte ich diese drei Verbindungen nach den Angaben der Verfasser dar und möchte nun über die Ergebnisse meiner Untersuchung berichten.

I. Die beiden isomeren 9.10-Diphenyl-anthracene.

Neben dem bekannten 9.10-Diphenyl-anthracen vom Schmp. 247°³⁾, das als ambrafarbene oder gelbe oder in seltenen Fällen auch farblose Oktaeder beschrieben wird⁴⁾, glauben Schlenk und Bergmann ein isomeres 9.10-Diphenyl-anthracen vom Schmp. 214° gefunden zu haben, das in farblosen Krystalldrusen auftritt. Sie erhielten diese Substanz bei einer wenig klaren

Reaktion, nämlich beim Kochen von 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-9-oxy-anthracen (I) mit metallischem Kalium und anschließendem Weiterkochen des Gemisches nach Zusatz eines Alkylhalogenids. Als wirksam haben sich folgende Halogenide erwiesen (in der Reihenfolge ihrer Wirksamkeit): Jodmethyl, Jodäthyl, Isopropylchlorid, Chlor-dimethyläther, Benzylchlorid, *tert.* Butylchlorid. Übrigens trat der weiße Körper (Schmp. 214°) auch ohne Zusatz von Halogenid auf, wenn auch nur in kleiner Menge.

¹⁾ A. 463, 98—227 [1928].²⁾ H. Meerwein, B. 62, 1046 [1929].

³⁾ Der Übersichtlichkeit halber gebe ich — wenn nicht besonders vermerkt — im theoretischen Teil stets die von Schlenk und Bergmann gefundenen Schmelzpunkte an. — Die Schmelzpunkte der Diagramme sind unkorrigiert (nur die Kugel des Thermometers taucht ein), diejenigen im Versuchsteil korrigiert (Thermometer taucht völlig ein).

⁴⁾ A. 469, 152, 171, 179.

Das gelbe Diphenyl-anthracen (Schmp. 247⁰) halten die Verfasser nicht für das Zwischenprodukt bei der Bildung des weißen Körpers, weil sie beim Kochen des gelben Kohlenwasserstoffs mit Kalium und Jodmethyl keine Veränderung oder Umwandlung finden konnten.

Beim genauen Befolgen der Schlenkschen Vorschrift erhielt ich ebenfalls die farblosen Krystalldrusen neben gelbem Diphenyl-anthracen, allerdings nie in der von den Verfassern angegebenen Ausbeute.

Wenn die Substanz vom Schmp. 214⁰ ein isomeres Diphenyl-anthracen war, so mußte sie beim Erhitzen mit Schwefel auf 180⁰ unverändert bleiben wie das gewöhnliche Diphenyl-anthracen. War sie aber ein Hydrokörper, so mußte sie bei dieser Behandlung unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung in das gewöhnliche Diphenyl-anthracen übergehen. Ein Versuch ergab, daß sie mit Schwefel bei 180⁰ lebhaft Schwefelwasserstoff entwickelte und nach 1-stdg. Erhitzen aus schmelzpunkts-reinem Diphenyl-anthracen vom Schmp. 247⁰ bestand.

Es mußte also ein hydriertes Diphenyl-anthracen vorliegen, und in der Darstellung des weißen Körpers mußte eine Reduktionsmöglichkeit bestehen. Bei der Prüfung des Ausgangsmaterials, des 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-9-oxy-anthracens, auf seine Neigung, Wasser abzuspalten ergab sich, daß bei 2-stdg. Kochen in Xylol noch kein Wasser abgespalten wird. Sobald dem Xylol aber eine alkalische Substanz, z. B. ein Stück festes Kaliumhydroxyd oder auch Kaliummetall, zugefügt wird, tritt äußerst leichte Wasser-Abspaltung ein, so daß 5 g Oxy-Körper nach 5 Min. langem Kochen mit einem kleinen Stück festem Kaliumhydroxyd in Xylol nur noch aus völlig reinem Diphenyl-anthracen bestehen (ganz blaßgelbe Krystalle mit schwach blauer Fluoreszenz). Beim Kochen des Oxy-Körpers mit Kalium in Xylol, wie es die Schlenksche Vorschrift verlangt, tritt das Wasser so rasch aus, daß es als kleine Tröpfchen im Kühler zu erkennen ist, und das Kalium lebhaft Wasserstoff entwickelt. Bei einem solchen Reaktionsverlauf muß natürlich teilweise Reduktion des durch Wasser-Abspaltung aus dem Oxy-Körper entstandenen Diphenyl-anthracens eintreten. Weitere Reduktion dürfte wohl durch das Kalium zusammen mit dem in den Alkylhalogeniden — vor allem den höher siedenden — enthaltenen Alkohol erfolgen. Die Halogenide können nämlich gut durch kleine Mengen Alkohol ersetzt werden. So erhielt ich beim Kochen von 1 Mol. Diphenyl-anthracen (Schmp. 247⁰) mit 1 Mol. Kalium in Xylol unter tropfenweisem Zusatz von Äthylalkohol die charakteristischen Drusen vom Schmp. 214⁰ in vorzüglicher Ausbeute.

Zur Identifizierung stellte ich die beiden möglichen 9.10-Dihydro-9.10-diphenyl-anthracene dar, von denen das eine nach Schlenk⁵⁾ bei 190⁰ bzw. 199⁰ schmilzt (dargestellt durch Hydrolyse des Dinatrium-diphenyl-anthracens), das andere nach Schlenk⁶⁾ unscharf bei 208⁰, nach Haller und Guyot⁷⁾ unscharf bei 218⁰ (durch Reduktion von Diphenyl-anthracen mit Natrium und Amylalkohol).

Bei der Reduktion von Diphenyl-anthracen mit Natrium und Amylalkohol erhielt ich ebenfalls ein Rohprodukt von unscharfem Schmelzpunkt, das ich aber durch mehrmaliges fraktioniertes Krystallisieren aus Essigester

⁵⁾ A. 463, 154.

⁶⁾ A. 463, 153.

⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 31, 802 [1904].

leicht in seine beiden Komponenten zerlegen konnte, nämlich einen Stoff vom Schmp. 198.5–199.5° (korr.), der völlig mit dem von Schlenk aus Dinatrium-diphenyl-anthracen dargestellten übereinstimmt, und in eine Substanz vom Schmp. 227–228° (korr.), die das reine andere Isomere vorstellt, das offenbar bisher nur im Gemisch mit dem niedriger schmelzenden Isomeren beobachtet worden war.

Beide Dihydro-Körper gaben aber mit der zu untersuchenden Substanz, dem weißen „Diphenyl-anthracen“ vom Schmp. 214° Schmelzpunkts-Depressionen, waren also nicht damit identisch. Eine Klärung lieferte aber die quantitative⁸⁾ Dehydrierung mit Schwefel (Auffangen des entstehenden Schwefelwasserstoffs in einem Kaliapparat). Beim 2-stdg. Erhitzen mit Schwefel auf 180° (im Stickstoff-Strom) liefert nämlich Diphenyl-anthracen (Schmp. 247°) keine Spur von Schwefelwasserstoff, dagegen das „Isomere“ (Schmp. 214°) ca. 0.6 Mol. Die beiden durch Reduktion von Diphenyl-anthracen erhaltenen Substanzen (Schmp. 198.5–199.5°, korr. und 227–228°, korr.) liefern je 1 Mol., genau wie ein Dihydro-diphenyl-anthracen verlangt. Ihnen kommt also offenbar die ihnen zugeschriebene Konstitution auch wirklich zu, während der unbekannte Körper vom Schmp. 214° offenbar höchstens zu 50–60 % Dihydro-Körper sein kann. Als wahrscheinlichste zweite Komponente kommt natürlich in erster Linie Diphenyl-anthracen in Frage.

Daß die Substanz auch wirklich ein solches Gemisch ist, war bewiesen, als aus künstlichen Mischungen des gelben Diphenyl-anthracens (Schmp. 247°) und des Dihydro-diphenyl-anthracens vom Schmp. 227–228° (korr.) (nicht aber des Isomeren vom Schmp. 198.5–199.5°, korr.) die Substanz vom Schmp. 214° in völlig identischer Form erhalten wurde. Sie krystallisiert aus beliebigen Mischungen der beiden Bestandteile neben einer der Komponenten rein aus.

Um ganz sicher zu sein, daß tatsächlich der Körper vom Schmp. 214° aus Dihydro-diphenyl- und aus Diphenyl-anthracen besteht, wurde das Absorptionsspektrum der in Frage kommenden Substanzen im Ultraviolett gemessen⁹⁾. In Fig. 1 sind die Absorptionskoeffizienten, die in der gewählten Anordnung ein quantitatives Maß für die Konzentration sind, aufgetragen, und zwar im oberen Teil vom Dihydro-diphenyl-anthracen Schmp. 227°, korr. (ausgezogen) und 197.5°, korr. (gestrichelt), im unteren vom Diphenyl-anthracen mit dem Schmp. 247° (ausgezogen), vom Körper mit dem Schmp. 214° (gestrichelt) und von einem Gemisch von 50 % Diphenyl-anthracen und 50 % Dihydro-diphenyl-anthracen vom Schmp. 227°, korr. (ausgezogen).

Es zeigt sich ganz deutlich, daß die beiden isomeren Dihydro-Körper ein praktisch identisches Spektrum haben, das erst bei ca. 280 Å anfängt, starke Absorption zu zeigen. Das Diphenyl-anthracen hat ein ausgesprochenes Maximum bei ca. 365 Å. Genau dasselbe Kurvenbild, aber nur die halben Absorptionskoeffizienten hat der Körper vom Schmp. 214°. Das bedeutet halbe Konzentration des absorbierenden Körpers, also des Diphenyl-anthracens.

⁸⁾ Nach einem Vorschlage von Dr. Junge. Die Eignung der Methode auch für andere hydro-aromatische Systeme soll noch untersucht werden.

⁹⁾ Die Messung führte Dr. Smakula vom Physikal. Institut Göttingen aus. Ihm sei auch hier bestens dafür gedankt.

Ein isomeres Diphenyl-anthracen müßte eine Kurve ergeben, die in allen Stücken mit der Kurve des gewöhnlichen Diphenyl-anthracens übereinstimmt, wie es sich ja auch bei den beiden isomeren Dihydro-Körpern

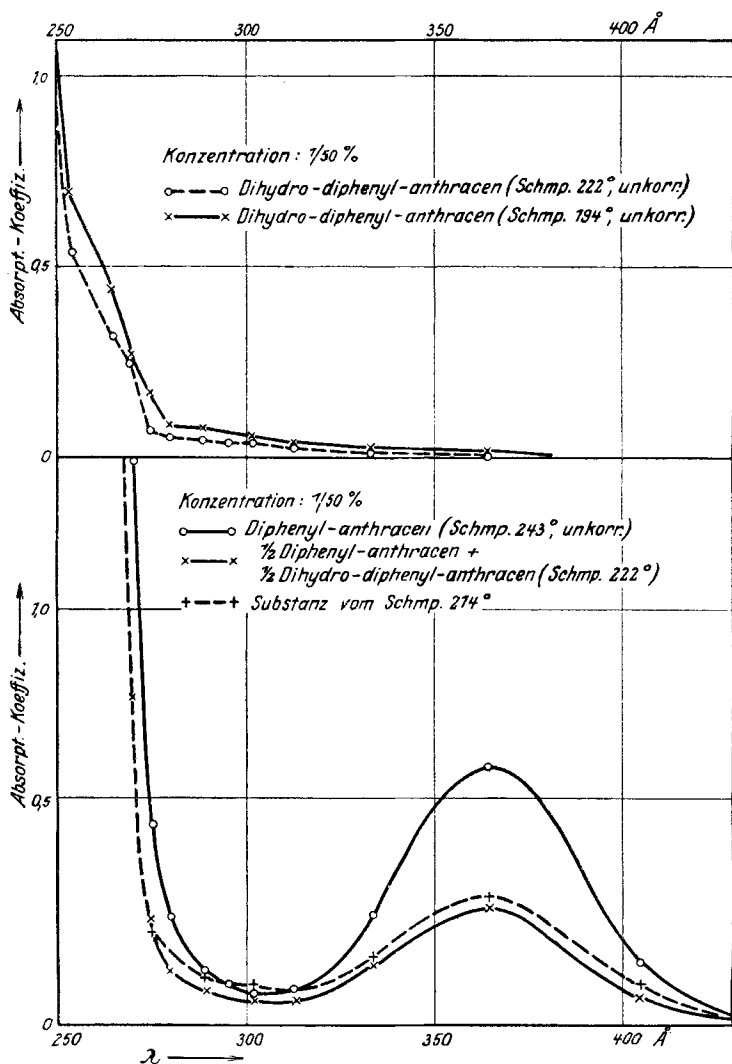


Fig. 1.

(obere Kurven) zeigt. Dafür stimmt aber die Kurve des Körpers vom Schmp. 214° praktisch mit der Kurve der 50-proz. Mischung aus Diphenyl-anthracen und Dihydro-diphenyl-anthracen überein.

Da das Produkt vom Schmp. 214° aus allen Mischungs-Verhältnissen von Dihydro- und rein aromatischem Körper krystallisierte und sich auch beim Umkrystallisieren aus Essigester, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol + Alkohol und Xylol + Alkohol nicht zersetzte, schien eine Molekülverbindung vorzuliegen, die in Lösung (wie die Absorptionskurven

zeigen) weitgehend dissoziiert ist. Das Schmelz- und Taupunkts-Diagramm¹⁰⁾ zeigte auch sehr deutlich, daß eine solche Verbindung im Verhältnis 1:1 tatsächlich besteht. (Fig. 2.) Man muß dabei an die Beobachtungen anderer Forscher denken (z. B. von Borsche¹¹⁾ beim Methysticin und Dihydro-methysticin), die ebenfalls fanden, daß manche Hydrierungsprodukte sich nur schwer oder gar nicht von den Ausgangsmaterialien trennen lassen. Vielleicht besteht unter gewissen räumlichen Voraussetzungen tatsächlich eine verbreitete Neigung, Molekülverbindungen zwischen Ausgangskörper und Hydrierungsprodukt zu liefern.

Daß die Neigung zur Verbindungs-Bildung von räumlichen Faktoren abhängig ist, erhellt ganz eindeutig aus dem Schmelzdiagramm des isomeren Dihydro-diphenyl-anthracens (Fig. 3) vom Schmp. 197.5° bis 198.5°, kor., das die normale Kurve zweier Substanzen darstellt, die weder Mischkrystalle noch Verbindungen liefern. In Übereinstimmung damit erhält man auch aus einem Gemisch dieser beiden Substanzen bei langsamer Krystallisation stets einheitliche und schmelzpunkts-reine Krystalle der beiden Komponenten.

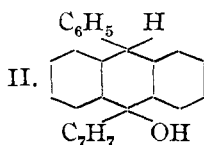
Mit der Tatsache, daß der von Schlenk und Bergmann gefundene Körper vom Schmp. 214° eine äquimolare Additionsverbindung aus Diphenyl-anthracen und seinem Dihydro-Derivat ist, stehen auch die von den Verfassern zur Stützung ihrer Ansicht (Isomerie) ausgeführten Reaktionen nicht im Widerspruch. Sie fanden nämlich: 1. daß die Substanz eine Natrium-Additionsverbindung bildet, 2. daß diese Additionsverbindung bei der Hydrolyse Dihydro-diphenyl-anthracen liefert, 3. daß Quecksilber aus der Natrium-Verbindung Natrium herauspaltet und das Ausgangsmaterial (Schmp. 209° bis 211°) regeneriert. Diese Beweise wären nur dann zwingend, wenn man den völlig quantitativen Verlauf dieser Reaktionen zeigen könnte, was aber Schlenk und Bergmann offenbar wegen der Schwierigkeiten gar nicht versucht haben.

Schließlich stimmt noch das Analysen-Ergebnis besser mit meinen Befunden überein; denn das Mittel aus 6 Analysen¹²⁾ beträgt: C 94.05, H 6.03 %, während für Diphenyl-anthracen sich berechnet: C 94.6, H 5.4 %, für eine Substanz $\frac{1}{2}$ Dihydro-diphenyl- + $\frac{1}{2}$ Diphenyl-anthracen aber: C 94.26, H 5.74 %.

II. Die beiden isomeren 9-Phenyl-10-o-tolyl-anthracene.

Auf einem völlig analogen Wege, nämlich durch Kochen von 9.10-Dihydro-9-phenyl-10-o-tolyl-10-oxy-anthracen (II) mit Kalium und *tert.* Butylchlorid, haben Schlenk und Bergmann¹³⁾ ebenfalls eine unbekannte Substanz vom Schmp. 172–173° erhalten, die sie als isomeres Phenyl-o-tolyl-anthracen ansprachen.

Es liegt auf der Hand, daß es sich hier um ganz ähnliche Vorgänge und Substanzen handeln muß wie beim Diphenyl-anthracen. Nach den Erkenntnissen beim Diphenyl-anthracen hielt ich es für unnötig, den Schlenkschen



¹⁰⁾ H. Rheinboldt, Journ. prakt. Chem. [2] **111**, 242 [1925].

¹¹⁾ B. **62**, 360–367 [1929].

¹²⁾ Schlenk und Bergmann, A. **463**, 176.

¹³⁾ A. **463**, 181.

Versuch mit dem Oxy-Körper und mit *tert.* Butylchlorid nachzuarbeiten. Ich bemühte mich vielmehr, durch teilweise und durch vollständige Reduktion von Phenyl-tolyl-anthracen Produkte zu erhalten, auf welche die Schlenkschen Angaben paßten.

Der Oxy-Körper spaltete beim Kochen in Xylol mit Kaliumhydroxyd wieder leicht Wasser ab und gab völlig reines Phenyl-tolyl-anthracen vom

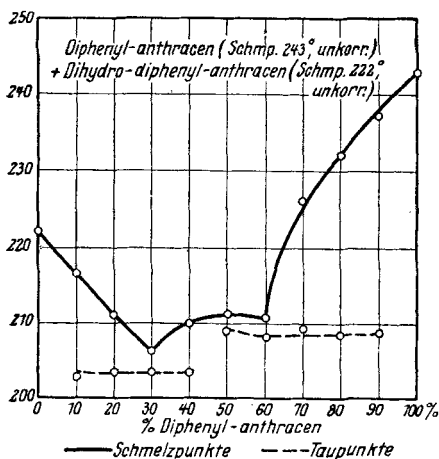


Fig. 2.

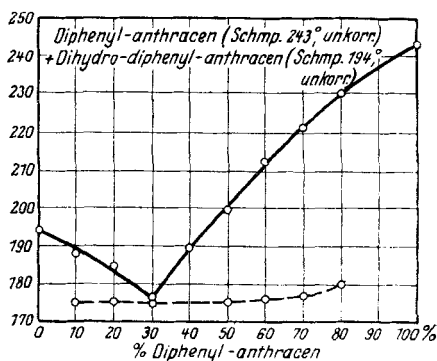


Fig. 3.

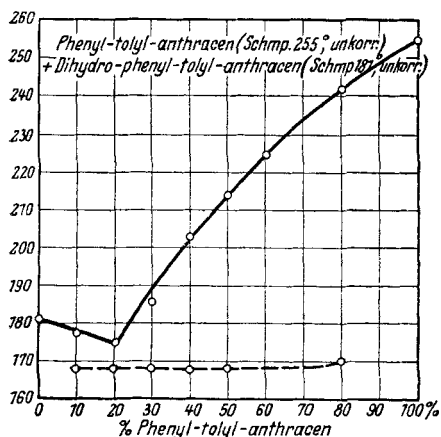


Fig. 4.

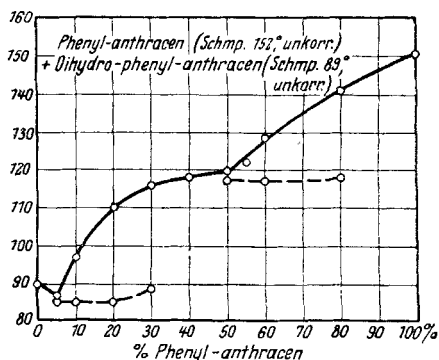


Fig. 5.

Schmp. 257°. Dieses wurde mit der von Schlenk angegebenen Menge Kalium in Xylol (ebenfalls angegebene Menge) gekocht und tropfenweise mit Äthylalkohol versetzt. Nachdem alles Kalium in Lösung gegangen war, wurde gemäß der Schlenkschen Vorschrift mit viel (ca. 4-fache Menge des Xylols) Äthylalkohol versetzt und über Nacht bei 0° stehen gelassen. Der krystallinische Niederschlag ($\frac{1}{5}$ der angewandten Menge Phenyl-tolyl-anthracen)

bestand aus fast reinem Ausgangsmaterial. Der ebenfalls krystallinische Rückstand aus der Mutterlauge schmolz nach 2-maliger Umkrystallisation aus wenig Amylalkohol (nach Schlenks Angabe) unscharf bei $170-173^{\circ}$, unkorrr. Weitere Krystallisation aus wenig Amylalkohol brachte im Schmelzpunkt auch keinen nennenswerten Fortschritt. Krystallisierte man aber die Substanz aus ziemlich viel Essigsäure-anhydrid und darauf aus Xylol (je 2-mal), so resultierten Krystalle vom völlig scharfen Schmelzpunkt $186-187^{\circ}$, korrr. Ihr Aussehen (auch das der unreinen Substanz) glich vollkommen der Beschreibung („schräg abgeschnittene, farblose Tafeln“). Die Substanz war ein Dihydro-phenyl-tolyl-anthracen, denn Kochen mit Natrium und Amylalkohol veränderte sie nicht mehr weiter.

Auch bei der völligen Reduktion von Phenyl-tolyl-anthracen mit Natrium und Amylalkohol erhält man ein Produkt, das roh sehr unscharf schmilzt. Nach 1- bis 2-maliger Krystallisation aus Amylalkohol ist auch hierbei der Schmelzpunkt ca. $170-174^{\circ}$, unkorrr., und die Substanz besteht aus farblosen, schräg abgeschnittenen Tafeln. Fraktionierte Krystallisation aus Essigsäure-anhydrid und dann Xylol ergibt als Hauptprodukt farblose Tafeln vom konstanten Schmp. $186-187^{\circ}$, korrr., neben einer kleinen Menge eines niedriger schmelzenden Gemisches, das nicht zerlegt wurde. Daß die Substanz ein Dihydro-Derivat ist, wurde durch quantitative Dehydrierung bewiesen. Das zu erwartende zweite isomere 9.10-Dihydro-9-phenyl-10-0-tolyl-anthracen konnte ich aus der geringen Menge Substanz, die ich besaß, nicht darstellen. Es scheint bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol auch nur in sehr kleiner Menge zu entstehen.

Aus Mischungen des Phenyl-tolyl-anthracens mit dem Dihydro-Derivat vom Schmp. $186-187^{\circ}$ krystallisierte stets zuerst reiner aromatischer Kohlenwasserstoff aus (z. B. aus Essigsäure-anhydrid fast quantitativ), darauf ein nicht völlig reines Hydroprodukt, das je nach der Fraktion von ca. $160-175^{\circ}$, unkorrr., schmolz. Es schien somit zwischen den beiden Substanzen keine Molekularverbindung zu bestehen. Das wurde auch durch ein Schmelzpunktdiagramm bestätigt, Fig. 4, das völlig dem Diagramm Fig. 3 gleicht. Somit scheint das Dihydro-phenyl-tolyl-anthracen vom Schmp. $186-187^{\circ}$, korrr., dem Dihydro-diphenyl-anthracen vom Schmp. $198.5-199.5^{\circ}$, korrr., zu entsprechen, wie das ja auch nach den Schmelzpunkten wahrscheinlich war. Das dem isomeren Dihydro-diphenyl-anthracen vom Schmp. $227-228^{\circ}$, korrr., entsprechende Tolyl-Derivat scheint also bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol nur in geringer Menge zu entstehen, ganz im Gegensatz zum Diphenyl-anthracen, wo dieses Isomere das Hauptprodukt der Reduktion ist. Bei ihm wäre dann wohl auch wieder eine Molekülverbindung mit dem aromatischen Grundkörper zu erwarten.

Nach diesen Befunden halte ich es für sicher, daß Schlenk und Bergmann in ihrem vermeintlichen Phenyl-tolyl-anthracen vom Schmp. $172-173^{\circ}$ ein nicht völlig reines Dihydro-phenyl-tolyl-anthracen vor sich gehabt haben. Als Beimischung ist wahrscheinlich etwas Phenyl-tolyl-anthracen vom Schmp. 257° und vielleicht auch eine geringe Menge des isomeren Dihydro-phenyl-tolyl-anthracens anzunehmen. Reaktionen, die mit dieser Annahme nicht vereinbar wären, sind von den Verfassern nicht ausgeführt worden.

III. Die beiden isomeren 9.10-Dihydro-9-phenyl-anthracene.

Als 9.10-Dihydro-9-phenyl-anthracen wird in der Literatur ein Körper beschrieben, den A. v. Baeyer und Schillinger¹⁴⁾ im Jahre 1880

¹⁴⁾ A. 202, 61 [1880].

durch Reduktion von Phenyl-oxanthron mit Phosphor und Jodwasserstoff erhalten hatten. Er schmolz bei 120–120.5⁰¹⁵⁾, ließ sich unzersetzt destillieren und gab mit Pikrinsäure in Benzol eine Braunfärbung, offenbar eine Additionsverbindung (die aber nicht isoliert wurde). v. Baeyer selbst läßt die Frage offen, ob diese Färbung dem Körper — dessen Analyse auf ein Dihydro-phenyl-anthracen stimmte — selbst eigentümlich ist oder auf einer Beimengung von 9-Phenyl-anthracen beruht. Wurde diese Substanz mit stärkerer Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt über 127⁰) erhitzt, so resultierte eine Verbindung vom Schmp. 87⁰, die Baeyer und Schilling auf Grund von Analysen für ein Tetrahydro-phenyl-anthracen oder für ein Gemisch von Di- und Hexahydro-phenyl-anthracen hielten. C. E. Linebarger¹⁶⁾ hat diese Verbindung als Dihydrid des Phenyl-anthracens beschrieben (Schmp. 87–88⁰).

Schlenk und Bergmann erhielten auf zwei Wegen einen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 87⁰, den sie mit gutem Grund als 9.10-Dihydro-9-phenyl-anthracen ansprachen. Diese Substanz entstand nämlich bei der Hydrolyse der Natrium-Additionsverbindung des 9-Phenyl-anthracens und bei der Reduktion von 9-Phenyl-anthracen mit Natrium und Amylalkohol. Da Schlenk und Bergmann die Baeyerschen Angaben nicht nacharbeiteten, glaubten sie, in dem Dihydro-Körper vom Schmp. 87⁰ ein Isomeres zu dem Baeyerschen 9.10-Dihydro-9-phenyl-anthracen gefunden zu haben. In dieser Annahme wurden sie bestärkt, als sie selbst einmal (aus der Beschreibung entnehme ich: nur ein einziges Mal) eine Substanz vom Schmp. 123⁰ erhielten, als sie nämlich Phenyl-anthracen mit Natrium und Amylalkohol reduzierten. Sie schreiben diesen nicht gewöhnlichen Reaktionsverlauf — sonst erhielten sie nämlich stets die Substanz vom Schmp. 87⁰ — der Herkunft des Phenyl-anthracens¹⁷⁾ zu, obwohl dieses sich außer durch seine Gelbfärbung nicht von dem sonst benutzten farblosen Präparat¹⁸⁾ unterschied.

Die Verfasser konnten auch den Kohlenwasserstoff vom Schmp. 123⁰ in den vom Schmp. 87⁰ umwandeln, indem sie ihn mit Natrium reagieren ließen und die entstandene Verbindung — ihrer Ansicht nach Substitutionsverbindung¹⁹⁾ — mit Alkohol hydrolysierten. Die Substanz vom Schmp. 87⁰ reagierte dagegen nicht mehr mit Natrium und konnte auch auf anderem Wege nicht in das höherschmelzende „Isomere“ übergeführt werden.

Ich selbst erhielt bei der Reduktion von 9-Phenyl-anthracen (aus Phenyl-anthron) mit Natrium und Amylalkohol stets ein Reduktionsprodukt vom Schmp. 87⁰. Diese Substanz ließ sich mit Schwefel unter Entwicklung von genau 1 Mol. Schwefelwasserstoff in 9-Phenyl-anthracen überführen. Sie ist also mit ziemlicher Sicherheit das 9.10-Dihydro-9-phenyl-anthracen. Bei vollständiger Reduktion ein anderes Produkt zu erhalten, gelang mir nicht. Wohl aber kann man bei unvollständiger Reduktion Gemische zwischen Phenyl-anthracen und Dihydro-phenyl-anthracen erhalten, die im Schmelzpunkt zwischen

¹⁵⁾ Schlenk und Bergmann zitieren: 123⁰.

¹⁶⁾ C. 1892, I 386.

¹⁷⁾ Aus Anthron mit Phenyl-magnesiumbromid.

¹⁸⁾ Aus Phenyl-anthron.

¹⁹⁾ Das Reaktionsprodukt des Körpers vom Schmp. 123⁰ mit Natrium halten Schlenk und Bergmann deshalb für eine Substitutionsverbindung, weil sie daraus durch Natrium-Entzug mittels Quecksilbers über eine Schmiere hinweg Phenyl-anthracen (Schmp. 151⁰) isolieren konnten.

87° und 151° liegen. Diese Tatsache erklärt sich leicht aus dem Schmelzdiagramm der beiden Substanzen, das Fig. 5 zeigt. Das Eutektikum liegt bei etwa 95% Dihydro-phenyl-anthracen und 5% Phenyl-anthracen, also so nahe an der einen Komponente, daß man nur selten eine Schmelzpunkts-Erniedrigung bei einem Gemisch erhalten wird. Das Diagramm zeigt aber auch ganz deutlich, daß ein 50-proz. Gemisch beider Körper völlig einheitlich und scharf bei 119–120° (unkorr.) schmilzt. Es handelt sich hier nicht um ein Eutektikum, sondern um eine Molekülverbindung, wie ja auch die Kurve der Taupunkte ganz eindeutig zeigt.

Es ist nun höchst wahrscheinlich, daß A. v. Baeyer diese Molekülverbindung in Händen gehabt hat, und daß auch Schlenk und Bergmann durch irgendeinen Zufall ihr Phenyl-anthracen nicht völlig reduziert haben und so das Gemisch von Ausgangsmaterial mit Reduktionsprodukt erhalten haben. Die noch vorhandenen geringen Schmelzpunkts-Differenzen — 119–120° unkor. (Diagramm), 120–120.5° (A. v. Baeyer), 123° (Schlenk und Bergmann) — erklären sich schon aus dem verschiedenen Korrektionsgrad der benutzten Schmelzpunkts-Apparate; denn der dem Wert von 119–120° entsprechende korrigierte Wert ist etwa 123°.

Es wurde nun geprüft, ob die Molekülverbindung, bzw. das Gemisch, sich konstant umkrystallisieren läßt, so daß ein einheitlicher Körper vorgetauscht werden konnte. Das ist nun nur mit Einschränkung der Fall. Krystallisiert man aus wenig heißem Methylalkohol (Schlenk und Bergmann benutzten dieses Lösungsmittel) oder aus wenig Äthylalkohol um, so bleibt nach 2-maligem Krystallisieren der Schmp. 119° (unkorr.) bestehen, und man erhält den Körper in flachen Nadeln, die manchmal auch den glimmer-artigen Blättchen gleichen, welche Schlenk und Bergmann beschreiben. Krystallisiert man aber aus viel Lösungsmittel um, so daß höchstens $\frac{1}{3}$ des angewandten Materials wieder auskrystallisiert, so erhält man zuerst reines Phenyl-anthracen, dann aus den Mutterlaugen ein Gemisch vom Schmp. 118° unkor., dann unreines Dihydro-Produkt vom Schmp. < 90°.

Bei 1–2-maliger Umkrystallisation konnte es also Baeyer und auch Schlenk leicht entgehen, daß sie keine einheitliche Substanz vor sich hatten. Die beschriebenen Eigenschaften und Reaktionen stimmen mit dieser Erklärung auch vollkommen überein.

1. v. Baeyer erhielt aus seiner Substanz beim Kochen mit sehr starker Jodwasserstoffsäure das Dihydro-phenyl-anthracen vom Schmp. 87°. Schlenk und Bergmann²⁰⁾ erklären diese Reaktion durch katalytische Umwandlung des höher schmelzenden „Dihydro-Körpers“ unter dem Einfluß der Säure. Plausibler ist aber die Reduktion der noch vorhandenen 50% Phenyl-anthracen, das anscheinend von weniger konzentrierter Jodwasserstoffsäure kaum, von starker aber doch reduziert werden kann.

2. Die Braunfärbung mit Pikrinsäure ist dem Phenyl-anthracen zuzuschreiben, was ja auch Baeyer selbst nicht für ausgeschlossen hielt.

3. Das Produkt vom Schmp. 123° reagiert mit Natrium. Es handelt sich einfach um die Addition von Natrium an die vorhandenen 50% Phenyl-anthracen. Eine Substitution, wie Schlenk und Bergmann

²⁰⁾ A. 463, 160 Anm.

annehmen, scheint bei den wirklichen Dihydro-anthracenen nicht vorzukommen, wie denn auch das Dihydro-phenyl-anthracen vom Schmp. 87° nicht mit Natrium reagiert.

4. Das Entstehen des Hydrokörpers vom Schmp. 87° bei der Hydrolyse dieser Natriumverbindung ist zu erwarten.

5. Beim Behandeln der Natriumverbindung mit Quecksilber entsteht Phenyl-anthracen, das aber erst aus einer Schmiere isoliert werden muß. Auch das ist zu erwarten, da ja nach den oben mitgeteilten Krystallisations-Versuchen das Gemisch getrennt werden kann, wobei zuerst Phenyl-anthracen auskrystallisiert.

Ich bedaure zwar, das Baeyersche „Dihydro-phenyl-anthracen“ vom Schmp. $120-120.5^{\circ}$ aus Mangel an Ausgangsmaterial und auch das Schlenksche Analogon vom Schmp. 123° nicht in Händen gehabt zu haben, glaube aber nach den obigen Untersuchungen mit Sicherheit sagen zu können, daß es sich in beiden Fällen um äquimolare Mischungen von Phenyl-anthracen und 9,10-Dihydro-9-phenyl-anthracen gehandelt hat. Das wirkliche 9,10-Dihydro-9-phenyl-anthracen ist das von Baeyer und von Schlenk aufgefundene Produkt vom Schmp. 87° .

Nachdem Meisenheimer²¹⁾ beim Diphenyl-indon, Meerwein²²⁾ bei der 9,10-Dihydro-anthracen-9-carbonsäure, Kliegl²³⁾ bei der Fluoren-9-carbonsäure, der 9-Methoxy-fluoren-9-carbonsäure, dem 9-Benzhydryl-fluoren, dem Diphenylen-diphenyl-äthylen und ich selbst beim 9,10-Diphenyl-anthracen, dem 9-Phenyl-10-*o*-tolyl-anthracen und dem 9,10-Dihydro-9-phenyl-anthracen nur Produkte erhalten konnten, die nach der klassischen Stereochemie erklärt werden können, scheint es, daß wir uns die kondensierten aromatischen Ringsysteme wohl doch eben vorstellen können. In diesem Falle müßten auch bei den noch nicht geklärten Fällen klassische Erklärungen erwogen werden.

Beschreibung der Versuche.

Die Ausgangsmaterialien wurden nach den Schlenkschen Angaben hergestellt, die sich gut bewährten.

1. Substanz vom Schmp. 214° (Schlenk und Bergmann).

Die Nacharbeitung der Schlenkschen Angaben verlief bei mir nicht völlig identisch. Daher ein Beispiel: 3 g 9,10-Dihydro-9-oxy-9,10-diphenyl-anthracen (I) wurden in 36 ccm Xylol mit 0.6 g Kalium 2 Stdn. gekocht, dann 12.5 ccm *tert.* Butylchlorid (Kahlbaum) zugesetzt und weitere 2 Stdn. gekocht. Das Kalium ist völlig verbraucht. Es wird mit ca. 50 ccm Alkohol versetzt und der bald auftretende Krystall-Niederschlag nach 2 Stdn. abfiltriert: 1.25 g hellgelbe Krystalle, Schmp. $247-248^{\circ}$ (korr.), also 9,10-Diphenyl-anthracen. Aus der Mutterlauge (mit dem Waschalkohol) krystallisierten über Nacht 0.3 g weißes Produkt vom Schmp. 211 bis 214° (korr.). Nach 1-maligem Umlösen aus Amylalkohol und 4-maligem Krystallisieren aus Toluol-Alkohol liegt der Schmp. konstant und scharf bei 217° (korr.).

²¹⁾ A. 469, 26 [1929].

²²⁾ B. 62, 1046 [1929].

²³⁾ B. 62, 1327 [1929].

Die gesamten Mutterlaugen werden abgedampft und der Rückstand aus Essigester langsam krystallisiert: fast farblose Drusen und gelbe kompakte Krystalle, die ausgelesen werden konnten. 0.5 g farbloses, 0.2 g gelbes Produkt. Somit Gesamtausbeute an farblosem: 0.8 g, an gelbem: 1.45 g. Ähnlich verliefen auch andere Versuche.

2. 9.10-Diphenyl-anthracen aus 9.10-Dihydro-9-oxy-9.10-diphenyl-anthracen.

5 g Oxy-körper werden in 30–40 ccm Xylol mit einem Stückchen (ca. 1 g) festem Ätzkali 10 Min. gekocht, mit Wasser versetzt und bis zur Entfernung des Xylols abgedampft. — Der Rückstand wird abfiltriert, mit viel Methylalkohol gewaschen und getrocknet: 4.6 g hellgelbe Krystalle. Schmp. 249–250° (korr.).

3. Substanz vom Schmp. 214° (Schlenk und Bergmann) aus 9.10-Diphenyl-anthracen.

1 g Diphenyl-anthracen wird in 30 ccm Xylol mit 0.3 g Kalium (kleine Kugeln) gekocht und von Zeit zu Zeit aus einer feinen Capillare mit einem Tropfen Alkohol versetzt. Nach ca. $2\frac{1}{2}$ –3 Stdn. ist alles Kalium verschwunden. Es wird mit dem doppelten Volumen Methylalkohol vermischt und nach 3 Stdn. filtriert. 0.7 g fast farblose Krystalle, die von ca. 209–225° (korr.) schmolzen. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester erhält man gut trennbar ein Gemisch von farblosen Drusen (Schmp. 214°–216°, korr.) und hellgelben Krystallen (Schmp. 245–247°); je 0.3 g.

Die 1. Mutterlauge wird abgedampft, der hellrote Rückstand (ca. 0.3 g) in Essigester gelöst, mit wenig Tierkohle entfärbt und langsam krystallisieren gelassen. Es entstehen 3 Sorten von Krystallen, die ausgesucht werden: 1. große, farblose, viereckige Tafeln mit Pyramiden, Schmp. 194–197° (korr.); 2. farblose, kleine Drusen, Schmp. ca. 210° (korr.); 3. schwach gelbliche Prismen, Schmp. 245° (korr.). Alle 3 Stoffe etwa zu gleichen Teilen (je 0.06 bis 0.1 g).

Die Krystalle vom Schmp. 194–197° sind identisch mit dem weiter unten beschriebenen Dihydro-diphenyl-anthracen (Schmp. 198.5–199.5°, korr.).

4. Die beiden 9.10-Dihydro-9.10-diphenyl-anthracene.

1.7 g 9.10-Diphenyl-anthracen werden in 40 ccm Amylalkohol gekocht und im Laufe von 10 Min. mit 1.2 g Natrium versetzt. Nach dem Verschwinden des Natriums wird mit viel Wasser vermischt und bis zum Verschwinden des Amylalkohols abgedampft. Der weiße Rückstand enthält eine kleine Menge in 96-proz. Äthylalkohol leicht löslicher Substanz, die ausgewaschen, aber wegen der geringen Menge nicht untersucht wurde. Der in kaltem Äthylalkohol schwerlösliche Rückstand wird in Nitro-benzol + Alkohol (1 : 1) gelöst und langsam krystallisieren gelassen. Über Nacht: 0.8 g farblose Krystalldrusen, Schmp. 217–222° (korr.). Nach 2-maliger Krystallisation aus Toluol + Alkohol und 2-maliger aus Essigester Schmp. scharf und konstant bei 227–228° (korr.): farblose, tafelige Krystalle.

Aus der Nitro-benzol-Mutterlauge + Waschkohol krystallisieren bald noch 0.2 g einer Substanz aus, die bei 191–197° (korr.) schmilzt. Nach 1-maligem Umlösen aus Toluol + Alkohol und 3-maliger Krystallisation

aus Essigester Schmp. konstant und scharf 198.5—199.5° (korr.). Es wurde auch die von Schlenk für das isomere 9.10-Dihydro-9.10-diphenyl-anthracen (Schmp. 190° bzw. 199°) aus Dinatrium-diphenyl-anthracen gefundene Dimorphie (dünne, lange Nadeln und viereckige Tafeln mit Pyramiden) beobachtet.

Die Rest-Mutterlauge enthielt noch ca. 0.5 g eines Gemisches von viel Isomerem, Schmp. 227—228° und wenig vom Schmp. 198.5—199.5°.

5. Quantitative Dehydrierung mit Schwefel.

Methode: Es wurde die Substanz mit etwa dem 4—5-fachen der theoretischen Menge Schwefel (unvermischt) in einem ca. 15 cm langen Jenaer Reagensglas mit oben angebrachtem seitlichen Ansatz zusammen-geschmolzen (je nach dem Schmelzpunkt der Substanz 200—230°). Durch einen trocknen und sauerstoff-freien Stickstoff-Strom (Einleitungsrohr bis 1.5 cm über der Substanz) wird der entstehende Schwefelwasserstoff in einen Absorptionsapparat gespült, der mit 50-proz. Kalilauge + etwa 5% Bleiacetat (zur besseren Sichtbarmachung des Schwefelwasserstoffs) gefüllt ist. Die letzten Reste von sublimierendem Schwefel werden in dem mit einem Glaswolle-Pfropfen gefüllten seitlichen Ansatzrohr (an dem der Kaliapparat Glas an Glas angeschlossen ist) zurückgehalten. Die Dauer des Versuches beträgt etwa 2 Stdn.

a) Dehydrierung des 9.10-Dihydro-diphenyl-anthracens vom Schmp. 227—228° (korr.): 0.0922 g Sbst. + 0.0484 g Schwefel gaben bei 3-stdg. Erhitzen (eingetaucht bei 230°, dann 1 Stde. bei 185°, 2 Stdn. bei 175°) 0.0100 g Schwefelwasserstoff; ber. für ein Dihydro-Produkt: 0.00944 g.

b) Dehydrierung des 9.10-Dihydro-9.10-diphenyl-anthracens vom Schmp. 198.5—199.5° (korr.): 0.0997 g Sbst. + 0.0764 g Schwefel gaben bei 2-stdg. Erhitzen auf 180° 0.0098 g H₂S; ber. für ein Dihydro-Derivat 0.0102 g.

c) Dehydrierung des Produkts vom Schmp. 214° (Schlenk): 0.1027 g Sbst. + 0.4 g Schwefel gaben bei 3 1/2-stdg. Erhitzen auf 180° 0.0070 g H₂S. Berechnet auf ein Dihydro-Derivat: 0.0105 g H₂S. Berechnet auf 1/2 Diphenyl-anthracen + 1/2 Dihydro-anthracen: 0.0053 g. — 0.1316 g Sbst. + 0.4 g Schwefel gaben bei 2 1/2-stdg. Erhitzen auf 185° 0.0082 g H₂S. Berechnet auf ein Dihydro-Derivat: 0.0135 g H₂S. Berechnet auf: 1/2 Diphenyl-anthracen + 1/2 Dihydro-anthracen: 0.0068 g. — 0.0974 g Sbst. + 0.078 g Schwefel gaben bei 2 1/4-stdg. Erhitzen auf 180° 0.0062 g H₂S. Berechnet auf ein Dihydro-Derivat: 0.0100 g H₂S. Berechnet auf: 1/2 Diphenyl-anthracen + 1/2 Dihydro-anthracen: 0.0050 g.

6. 9-Phenyl-10-o-tolyl-anthracen.

Darstellung aus dem Oxy-Körper genau wie beim Diphenyl-anthracen. Schmp. des mit Methylalkohol gewaschenen und getrockneten Produkts: 261—262° (korr.).

7. Behandlung von 9-Phenyl-10-o-tolyl-anthracen in Xylol mit Kalium und wenig Alkohol.

0.5 g Anthracen-Körper werden mit 7 ccm Xylol und 0.15 g Kalium wie bei Versuch 3 behandelt. Nach dem Verschwinden des Kaliums wird mit der 5-fachen Menge Alkohol versetzt und über Nacht bei 0° stehen gelassen. Ausfall: 0.1 g, Schmp. 255° (korr.) Aus der Mutterlauge durch Abdampfen, Verreiben mit Methylalkohol, Waschen und Trocknen: 0.25 g, weißes Krystallpulver, Schmp. ca. 164—169° (korr.). Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus wenig Amylalkohol: 0.12 g, Schmp. 176—177° (korr.).

Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid und 2-maligem aus Xylol: Schmp. 186—187° (korr.).

8. Reduktionsversuch 1: Bei Kochen des vorstehend beschriebenen Produkts (Schmp. 176—177°) mit Amylalkohol und Natrium tritt keine Veränderung ein (Schmp. ca. 175°).

9. Reduktion des 9-Phenyl-10-*o*-tolyl-anthracens.

2.7 g Phenyl-tolyl-anthracen werden in 70 ccm Amylalkohol mit 2 g Natrium gekocht. Die Lösung wird heiß filtriert, mit Wasser versetzt, mit Eisessig angesäuert, über Nacht stehen gelassen. Farbloser, krystallinischer Ausfall: 2 g. Nach dem Umkrystallisieren nacheinander aus: a) Essigester + Methylalkohol: Schmp. 176—181° (korr.), b) wenig Essigester (darin aber leicht löslich): Schmp. 182—184°, e) Essigsäure-anhydrid: Schmp. 184 bis 185° (korr.), d) Xylol: Schmp. 186—187° (korr.), e) Xylol: Schmp. 186 bis 187° (korr.). Die Mutterlaugen-Rückstände schmolzen je nach der Fraktion von 154—181°. Aus ihnen ließ sich durch Krystallisation der Körper vom Schmp. 186—187°, neben wenig eines Gemisches vom unscharfen Schmp. 155°, gewinnen.

Das Produkt vom Schmp. 186—187° bildet schöne, farblose, schräg abgeschnittene Tafeln, wie sie Schlenk und Bergmann für ihren Körper vom Schmp. 172—173° beschreiben.

10. Versuch, Mischkrystalle vom 9-Phenyl-10-*o*-tolyl-anthracen und 9.10-Dihydro-9-phenyl-10-*o*-tolyl-anthracen zu bekommen: 0.1 g Dihydrokörper (Schmp. 180°, korr.) + 0.15 g Phenyl-*o*-tolyl-anthracen werden in wenig Essigsäure-anhydrid gelöst und langsam erkalten gelassen: Große, dünne Blätter, 0.15 g, Schmp. 260—261° (korr.), also fast reiner aromatischer Körper. Beim Stehen scheidet die Mutterlauge noch 0.05 g ab: Schmp. 182—184°. Es tritt also Trennung in die Komponenten ein.

11. Dehydrierung des Dihydro-körpers (Schmp. 186—187°).

0.1032 g Substanz + 0.05 g Schwefel gaben bei 3-stdg. Erhitzen auf 185° 0.0099 g H₂S; ber. für ein Dihydro-Derivat: 0.0101 g H₂S.

12. 9.10-Dihydro-9-phenyl-anthracen.

Die Reduktion von 9-Phenyl-anthracen mit ca. 4 Mol. Natrium + Amylalkohol, mit Xylol und 4—5 Mol. Natrium unter Zutropfen von Alkohol, mit Xylol und 4—5 Mol. Kalium unter Zutropfen von Alkohol ergab stets Produkte, die aus Methylalkohol in flachen Nadeln mit dem Schmp. zwischen 90° und 91° (korr.) krystallisierten.

13. Dehydrierung dieses Dihydrokörpers (Schmp. 90—91.5°): 0.8276 g Sbst. + 0.3 g Schwefel gaben bei 3-stdg. Erhitzen auf 180—190° 0.1112 g H₂S; ber. auf ein Dihydro-Derivat: 0.1103 g H₂S.

14. Misch-Krystallisationen: 0.1134 g Phenyl-anthracen (Schmp. 156°, korr.) und 0.1134 g Dihydro-anthracen (Schmp. 91—91.5°, korr.) werden zusammengeschmolzen: Schmp. 122—123°, korr. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol: Schmp. 123°, nach 1-maliger weiterer Krystallisation aus wenig Methylalkohol: Schmp. 122—123°, nach Krystallisation aus viel Methylalkohol (ca. die 3-fache zur Lösung ausreichende Menge) fällt eine kleine Menge glimmer-artiger Blättchen aus: Schmp. 155—156° (korr.). Die Mutterlauge wird durch Abblasen mit Luft in 2 Fraktionen zerlegt: Fraktion 1: Schmp. 122°, Fraktion 2: Schmp. unter 90°.