

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1932, Nr. 10.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

9. November.

323. Edward de Barry Barnett und Raymond A. Lowry: Notiz über 2.3-Benzanthron und 2.3-Benzanthranylacetat.

[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London.]

(Eingegangen am 13. September 1932.)

Fieser¹⁾ hat angegeben, daß 2.3-Benzanthron (Naphthacenanthron) nach der Pyridin-Acetanhydrid-Methode nicht in das entsprechende Anthranylacetat umgewandelt werden kann. Nach den in unseren Laboratorien gewonnenen Versuchs-Ergebnissen mit anderen Bz-substituierten Anthronen erschien diese Angabe recht unwahrscheinlich, und wir haben dementsprechend auch feststellen können, daß, wie zu erwarten, das Anthron sich leicht acetylieren läßt und ein gut krystallisierendes Acetat liefert. Das angewandte 2.3-Benzanthron wurde sowohl aus Tetralin nach der Methode von Fieser, wie auch bequemer durch Kondensieren von Naphthalin-dicarbonssäure-(2.3)-anhydrid mit Benzol, Reduktion der entstandenen 3-Benzoylnaphthoesäure-(2) zur 3-Benzyl-naphthoesäure-(2) und nachfolgende Dehydratation mit Zinkchlorid hergestellt.

Beschreibung der Versuche.

3-Benzoylnaphthoesäure-(2)²⁾: 7 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid wurden zu 5 g Naphthalin-dicarbonssäure-(2.3)-anhydrid und 80 ccm Benzol gefügt. Die bei gewöhnlicher Temperatur einsetzende, lebhaftere Reaktion wurde nach $\frac{1}{2}$ Stde. durch einige Minuten langes gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das in der üblichen Weise aufgearbeitete Produkt schmolz nach dem Umlösen aus Toluol bei 210°, wie Waldmann und Mathiowitz angeben.

3-Benzyl-naphthoesäure-(2): 4 g der obigen Säure, 15 g Zinkstaub, 75 ccm Ammoniak ($d = 0.880$), 75 ccm Wasser, 25 ccm NaOH (33-proz.) und etwas Kupfersulfat-Lösung wurden auf dem Wasserbade erhitzt, bis der erhaltene Niederschlag beim Ansäuern einer filtrierten Probe in Natriumcarbonat vollständig löslich war (nach 16 Stdn.). Das Produkt wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und nach dem Ausfällen aus seiner filtrierten Natriumcarbonat-Lösung aus Toluol umgelöst. Die farblosen Krystalle schmolzen bei 204°.

0.1507 g Sbst.: 0.4555 g CO₂, 0.0757 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₂. Ber. C 82.4, H 5.34. Gef. C 82.4, H 5.58.

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2329 [1931].

²⁾ vergl. Waldmann u. Mathiowitz, B. **64**, 1713 [1931].

2.3-Benzanthranylacetat: Die Versuche, aus der obigen Benzyl-naphthoesäure durch Schwefelsäure Wasser abzuspalten, waren erfolglos, doch wurde das Anthron glatt erhalten, als 3.5 g der Säure, mit 15 g Zinkchlorid innig vermischt, 20 Min. auf 175° erhitzt wurden. Das entstandene Anthron schmolz nach dem Umlösen aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol bei 184°; Fieser (l. c.) gibt den Schmp. des ganz reinen Anthrons mit „etwa 196°“ an. Es wurde acetyliert durch 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade mit Pyridin und Acetanhydrid. Das entstandene Acetat war nach dem Umlösen aus Eisessig und aus Toluol orange-gelb und schmolz bei 213°. Mit kaltem Alkohol. Alkali gab es nicht sofort, sondern erst beim Erwärmen eine purpurrote Färbung.

0.1503 g Subst.: 0.4621 g CO₂, 0.0699 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₂. Ber. C 83.9, H 4.90. Gef. C 83.9, H 5.17.

Dasselbe Produkt (Schmp. und Misch-Schmp.) wurde erhalten, als eine Probe des nach Fieser hergestellten Anthrons acetyliert wurde.

Tetrahydro-2.3-benzanthron und Tetrahydro-2.3-benzanthranylacetat: Das Tetrahydro-2.3-benzanthron ist von J. v. Braun und Fieser³⁾ durch Reduktion des Chinons⁴⁾, sowohl katalytisch, als auch mit Zink und Salzsäure hergestellt worden. Die Reduktion wird indessen am bequemsten nach der üblichen Methode mittels konz. Schwefelsäure und Aluminium-Pulver ausgeführt. Die Acetylierung durch Pyridin und Acetanhydrid erfolgte schnell auf dem Wasserbade; das entstandene Acetat wurde durch Umlösen aus Cyclohexan gereinigt. Es bildete blaßgelbe Kristalle, die bei 175° schmolzen.

0.1507 g Subst.: 0.4567 g CO₂, 0.0852 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₂. Ber. C 82.8, H 6.21. Gef. C 82.7, H 6.28.

Die Autoren sprechen den Imperial Chemical Industries Ltd. ihren Dank aus für die Überlassung von Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) und für eine finanzielle Unterstützung, durch die auch andere Kosten gedeckt werden konnten.

³⁾ A. 459, 300 [1928].

⁴⁾ Die Herstellung von Tetrahydro-naphthoyl-benzoesäure erfolgte durch langsames Zufügen von 80 g AlCl₃ zu 40 g Phthalsäure-anhydrid und 40 g Tetralin in 130 ccm Tetrachlor-äthan. Die Reaktion trat schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und war in etwa 3 Stdn. beendet. Die Ausbeute beträgt 97%; das Verfahren ist viel bequemer als die von Schroeter, B. 54, 248 [1921], oder Fieser, loc. cit., beschriebenen Methoden.