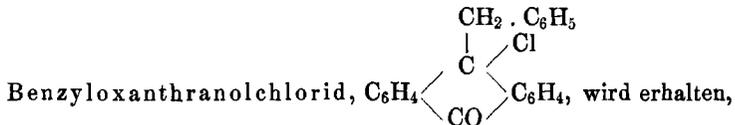


## 401. Carl Bach: Ueber Benzyloxanthranol.

(Eingegangen am 4. August.)

In Fortsetzung meiner Untersuchung über das Benzyloxanthranol<sup>1)</sup> habe ich noch eine Anzahl Derivate desselben erhalten, welche nun ein gutes Bild von den Umformungen dieser Verbindung geben und mit den von Liebermann und dessen Schülern an den Alkyloxanthranolen erhaltenen Resultaten in allen Punkten übereinstimmen. Namentlich ist es mir gelungen, die noch fehlenden Reductionsstufen des Benzyloxanthranols, sowie einige interessante Umsetzungen des Brombenzylanthrons<sup>2)</sup> zu erhalten.

Als weiterer Beweis für die Anwesenheit der Hydroxylgruppe im Benzyloxanthranol wurde das Chlorid darzustellen versucht.



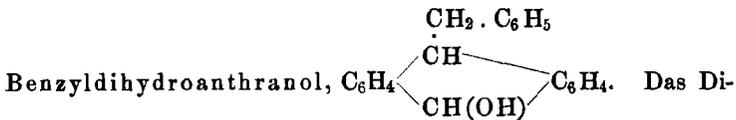
wenn man die berechnete Menge Phosphorpentachlorid<sup>3)</sup> auf trockenes, gepulvertes Benzyloxanthranol im Kölbchen einwirken lässt. Das gebildete braune Oel wird mit der 4—6fachen Menge Petroleumäther verdünnt und vom überschüssigen Phosphorpentachlorid abfiltrirt. Beim Verdunsten des Petroleumäthers bleiben gelbliche Krystalle zurück, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Petroleumäther farblose Blättchen bilden, deren Schmelzpunkt unscharf zwischen 95° und 102° liegt. Dieselben müssen vor Luftfeuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden, da sie sich mit Wasser unter Salzsäureabspaltung leicht zersetzen. Die Lösung in Benzol zeigt schöne blaue Fluorescenz; in concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit rother Farbe.

	Gefunden	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> OCl
Cl	11.25	11.14 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1567.

<sup>2)</sup> So nenne ich jetzt der Kürze wegen die früher von mir als Monobrom-  
 $\text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{C} \cdot \text{Br}$   
 dehydrobenzyloxanthranol  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$  bezeichnete Verbindung, indem ich mich des von Liebermann und Lindemann (diese Berichte XIII, 1584) für die Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{C} \\ || \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$  vorgeschlagenen abgekürzten Ausdruckes »Anthron« bediene.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 455; Ann. Chem. Pharm. 212, 85.



hydroanthranol ist bisher nur in wenigen Beispielen bekannt, dessen wichtigstes das von v. Perger<sup>1)</sup> vom Anthrachinon aus erhaltene Dihydroanthranol ist, welches aus Anthrachinon mittelst Zinkstaub und Ammoniak dargestellt wird. Das Benzylidihydroanthranol entsteht bei der Reduction des Benzylloxanthranols mit Zinkstaub und Ammoniak sowie beim Kochen der alkoholischen Lösung mit der berechneten Menge Natriumamalgam. Aus der letzteren dunkelorange gefärbten alkoholisch alkalischen Lösung erhält man die neue Verbindung durch Wasserzusatz als gelbe, klebrige Masse, die nach dem Trocknen in Benzol gelöst durch Ligroin in gelblichen Nadelchen gefällt wird. Dieselben oxydiren sich an der Luft leicht theilweise zu Anthrachinon, von dem man daher auch kleine Mengen in dem Reactionsproduct findet, aber durch Krystallisation leicht entfernen kann. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Benzylidihydroanthranol mit gelber Farbe, die bald ins Grüne umschlägt. Ein scharfer Schmelzpunkt konnte nicht erhalten werden, da die Zersetzung der Substanz zwischen 130—140° beginnt.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}$
C	87.30	87.51	88.11 pCt.
H	5.68	6.31	6.29 »

Die interessanteste Eigenschaft das v. Perger'schen Dihydroanthranols ist seine leichte Zersetzung in Anthracen und Wasser durch Kochen z. B. der alkoholischen Lösung. In gleicher Weise zerlegt sich das Benzylidihydroanthranol beim Kochen mit verdünntem Eisessig fast quantitativ nach der Gleichung



in Benzylanthracen und Wasser. Da der Luftzutritt nicht ausgeschlossen war, so bildeten sich kleine Mengen von Anthrachinon.

Aus der Stellung, welche das Brom im Brombenzylanthron  $\text{CBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

$$\text{C}_6\text{H}_4 < \overset{\text{C}}{\parallel} \text{CO} > \text{C}_6\text{H}_4$$

einnimmt, muss man auf eine leichte Beweglichkeit desselben schliessen. Die Bestätigung hierfür und die grosse Reactionsfähigkeit der Verbindung zeigen die folgenden Versuche, bei denen das Brom durch Wasserstoff, Aethoxyl und Amid ersetzt worden ist.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. N. F. 23, 137

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C}(\text{OH}) \end{array}$$

Benzylantranol,  $\text{C}_6\text{H}_4$   $\left\langle \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}(\text{OH}) \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ , wird erhalten, indem

man die berechnete Menge von Natriumamalgam auf das in Alkohol gelöste Brombenzylanthron in der Kälte einwirken lässt. Bei der Wasserstoffentwicklung färbt sich die gelbe Lösung orange, welche Farbenreaction den Anthranolen eigen ist. Aus der alkalischen Lösung erhält man durch Zusatz von Wasser und einigen Tropfen Salzsäure das Benzylantranol in gelblichen Flocken, welche, nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt, gelbe Nadeln vom Schmp. 183° bis 184° bilden. In Alkohol, Aether, Eisessig sind dieselben leicht löslich, in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$
C	88.10	88.74 pCt.
H	5.61	5.63 »

Durch Stehen an der Luft geht das Benzylantranol in Benzyl-oxantranol über.

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ || \\ \text{C} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$$

Aethoxybenzylanthron,  $\text{C}_6\text{H}_4$   $\left\langle \begin{array}{c} \text{C} \\ || \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ , erhält man,

wenn man in Alkohol gelöstes Brombenzylanthron mit der berechneten Menge von frisch bereitetem Natriumalkoholat im Kölbchen mit aufsteigendem Kühler erwärmt. Nach Abscheidung des Bromnatriums wird die rothe Lösung in kaltes Wasser gegossen, wobei sich die neue Verbindung am besten nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure als gelbes krystallinisches Pulver abscheidet. Dasselbe löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig und bildet aus absolutem Alkohol umkrystallisirt gelbe Blättchen, welche bei 171—173° unter Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2$
C	83.97	84.66 pCt.
H	5.60	5.53 »

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit der blutrothen Farbe der alkalischen Lösung des Oxantranols.

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C} \cdot \text{NH}_2 \\ || \\ \text{C} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$$

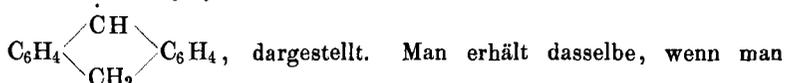
Amidobenzylanthron,  $\text{C}_6\text{H}_4$   $\left\langle \begin{array}{c} \text{C} \\ || \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ , wird erhalten,

wenn man in Benzol gelöstes Brombenzylanthron mit trockenem

Ammoniakgas sättigt; hierbei scheidet sich ein orangebraunes Oel ab, welches unter Alkohol fest wird. Von dem bei der Reaction gebildeten Bromammonium wird die Masse durch Behandeln mit Wasser getrennt. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroleumäther erhält man das Amin als orangefarbene amorphe Flocken, die bei 150—152° schmelzen und in concentrirter Schwefelsäure sich mit hellviolett-rother Farbe lösen.

	Gefunden			Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> ON
	I.	II.	III.	
C	84.47	—	—	84.85 pCt.
H	5.31	—	—	5.05 »
N	—	4.10	4.75	4.71 »

Als weitest gehende Reductionsstufe des Benzyloxanthranols wurde schliesslich noch das Benzylanthracendihydrür, CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



Benzylanthracen in Alkohol gelöst mit der berechneten Menge Natriumamalgam im Kölbchen mit Kühler längere Zeit erhitzt. Auch bei weiter gehender Reduction des Benzyloxanthranols mit starker Jodwasserstoffsäure und Phosphor im zugeschmolzenen Rohr wird das Dihydrür erhalten. Aus absolutem Alkohol krystallisirt der Körper in hübschen, prismatischen Nadeln, die sich in concentrirter Schwefelsäure erst beim Erwärmen mit dunkelgrüner Farbe lösen. Schmelzpunkt 110—111°.

	Gefunden	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>18</sub>
C	93.20	93.33 pCt.
H	6.91	6.66 »

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.