

309. C. Liebermann und S. Lindenbaum:
Ueber einige mesophenylirte Derivate des Anthracens.

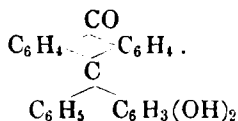
(Eingegangen am 25. April 1905.)

Bei der Fortsetzung unserer Versuche mit Phenylanthronchlorid¹⁾ in der Richtung der Gomberg'schen Reactionen hat sich das Phenylanthronchlorid als ein soviel ungünstigerer Ausgangspunkt im Vergleich zum Triphenylchlormethan erwiesen, dass wir unsere Versuche in dieser Richtung eingestellt haben. Hier sollen nur zum Schluss noch einige Verbindungen beschrieben werden, welche wir gelegentlich unserer Beschäftigung mit dem Phenylanthronchlorid beiläufig dargestellt haben.

Das Phenylanthronchlorid haben wir in unserer Abhandlung irrtümlich als bisher unbekannt bezeichnet; dasselbe ist indess schon vor längerer Zeit von Haller und Guyot²⁾ dargestellt worden. Sie haben auch schon die leichte Beweglichkeit seines Chloratoms zu einigen Austauschbenutzungen, speciell zur Darstellung des von A. Baeyer³⁾ bereits angedeuteten Diphenyl-anthrons, indem sie das Phenylanthronchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid in Reaction brachten.

Unsere Absicht, vom Phenylanthronchlorid durch abwechselnde Austausche und Halogenirungen bis zum Tetraphenylanthracenhydrür vorzudringen, haben wir nicht ganz zu Ende geführt, weil mehrfache, im Verlauf unserer Arbeit erschienene Veröffentlichungen von Haller und Guyot⁴⁾ zeigen, dass diese, wenn auch auf anderem Wege, zu demselben Ziel gelangen.

Die grosse Leichtbeweglichkeit des Chlors im Phenylanthronchlorid zeigt sich darin, dass die meisten Austauschreactionen schon beim blossen längeren Zusammenstehen der Reagentien in der Kälte vor sich gehen. Selbst der Eingriff in den Benzolkern bedarf in günstigsten Fällen garnicht der Reactionsverschärfung durch Aluminiumchlorid; so giebt Phenylanthronchlorid mit Resorcin einfach durch Kochen in Benzollösung das Dioxy-diphenylanthron,



¹⁾ Diese Berichte 37, 3338 [1904].

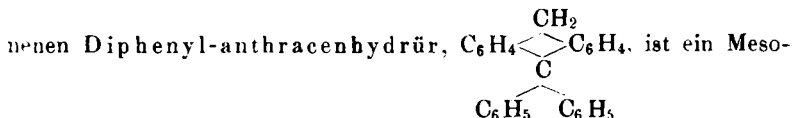
²⁾ Compt. rend. 121, 102 [1895]. In M. M. Richter's Lexikon und Nachträgen I und II ist diese Verbindung nicht aufgeführt.

³⁾ Ann. d. Chem. 202, 65 [1880].

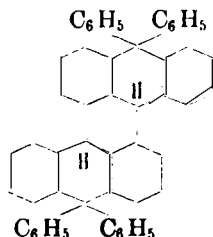
⁴⁾ Compt. rend. 138, 1251 [1904]; 139, 9 [1904]; 140, 283 und 343 [1905].

Andere Phenole freilich (Phenol und *o*-Kresol) reagieren hierbei mittels der Hydroxylgruppe unter gleichzeitiger Anlagerung eines zweiten Phenolmoleküls an die Carbonylgruppe.

Die durch die eingetretenen Phenyle gesteigerte Beweglichkeit überträgt sich auf alle Atome der Mesogruppe. So wird im Diphenyl-anthron schon durch blosses Kochen seiner Eisessiglösung mit Zinkstaub der Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt. In dem so gewonnenen Diphenyl-anthracenhydrür,



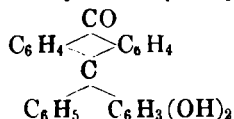
wasserstoffatom bei Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstoff leicht substituierbar, während es allerdings, vielleicht in Folge esterischer Behinderung, nicht gelingt, gleichzeitig auch an Stelle des zweiten Wasserstoffatoms Brom einzuführen. Das so entstandene Diphenylbromanthracenhydrür zeigt wieder die gleiche Leichtbeweglichkeit des Broms, sodass sich dieses mit Wasser oder Alkohol leicht herausnehmen und durch Hydroxyl, Alkoxyl u. a. austauschen lässt. Erhitzt man das Bromid für sich oder besser in siedendem Naphtalin zum Schmelzen, so verliert es sein gesamtes Brom als Bromwasserstoff, wobei ein durch seine Schwerschmelzbarkeit, Unlöslichkeit und seinen Reactionsmangel ausgezeichneter Kohlenwasserstoff $\text{C}_{52}\text{H}_{36}$, zweifellos das Condensationsproduct:



entsteht, den wir der Kürze wegen als Tetraphenyl-heptacyclicen bezeichnen wollen, und der dadurch von Interesse ist, dass er den bisher höchstmolekularen aromatischen Kohlenwasserstoff darstellt.

Experimentelles.

2'.4'- oder 3'.5'-Dioxy-9.9-diphenyl-anthron-(10),



Eine Lösung von 3 g Phenylanthronchlorid und 3 g Resorcin in 50 ccm trockenem Benzol wird ca. $\frac{1}{2}$ Stunde am Kühler gekocht, wo-

bei sich Chlorwasserstoff entwickelt. Schon in der Hitze scheidet sich das Reactionsproduct ab, der Rest wird nach dem Abkühlen durch Ligroin gefällt. Die Ausbeute ist sehr gut. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung in laugen, farblosen Nadeln, die beim Trocknen auf 125° Krystall-Wasser bezw. -Alkohol unter Verwittern verlieren und damit ergaben:

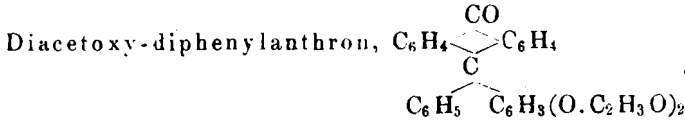
0.1755 g Sbst.: 0.5287 g CO₂, 0.0774 g H₂O.

C₂₆H₁₈O₃. Ber. C 82.51, H 4.80.

Gef. » 82.18, • 4.94.

Schmp. der bei 125° getrockneten Verbindung 259—261°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin. Mit gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure löslich; in wässrigem Alkali leicht löslich, durch Säure fällbar.

Um zu sehen, ob hier das Resorcin ätherartig oder mittels des Benzolkerns in das Anthracen eingetreten ist, wurde die Acetylverbindung in gewohnter Weise dargestellt.



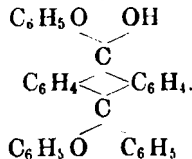
Derbe, farblose Tafeln aus absolutem Alkohol. Schmp. 191—192°.

0.1718 g Sbst.: 0.4878 g CO₂, 0.0757 g H₂O.

C₃₀H₂₂O₅. Ber. C 77.90, H 4.80.

Gef. » 77.45, • 4.93.

9.10-Diphenoxy-9 phenyl-anthranolhydrür-(10).



2 g Phenylanthronchlorid und 6 g Phenol werden in 25 ccm trockenem Benzol gelöst. Bald entwickelt sich Salzsäure. Nach zweitägigem Stehen setzt man viel Ligroin zu, wodurch das Reactionsproduct erst etwas schmierig, bald aber gut krystallinisch in sehr guter Ausbeute ausfällt. Man krystallisirt aus Eisessig um.

0.1716 g Sbst.: 0.5270 g CO₂, 0.0813 g H₂O. — 0.1764 g Sbst.: 0.5449 g CO₂, 0.0819 g H₂O.

C₃₂H₃₄O₃. Ber. C 84.18, H 5.30.

Gef. » 83.77, 84.26, » 5.30, 5.20.

Weisse, glänzende Tafeln vom Schmp. 251—252°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, leichter in Aceton, fast

unlöslich in Aether und Ligroin. In wässrigem Alkali fast unlöslich. Fügt man der alkoholischen Lösung einen Tropfen Alkali zu, so fällt aus der nun gelb gewordenen Lösung die Verbindung nicht mehr durch Wasser, sondern erst durch Säure. Sie besitzt also schwach saure Eigenschaften.

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man zu einer Lösung von 5 g Phenylanthranol und 15 g Phenol in 150 g Eisessig 25 g concentrirte Schwefelsäure zugeibt. Nachdem alles mit gelber Farbe in Lösung gegangen ist, beginnt die Ausscheidung von weissen, derben Kryställchen, die sich bei zweitägigem Stehen des Gemisches vollendet. Ausbeute fast quantitativ.

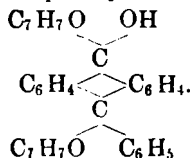
0.1765 g Sbst.: 0.5409 g CO₂, 0.0935 g H₂O.
 C₃₂H₂₄O₃. Ber. C 84.18, H 5.30.
 Gef. » 83.60, » 5.93.

Diphenoxy-phenyl-acetyl-anthranolhydrür.

Aus der vorigen Verbindung durch Acetyliren gewonnen. Lange weisse Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmp. 169—171°.

0.1757 g Sbst.: 0.5270 g CO₂, 0.0847 g H₂O.
 C₃₄H₂₆O₄. Ber. C 81.90, H 5.26.
 Gef. » 81.82, » 5.40.

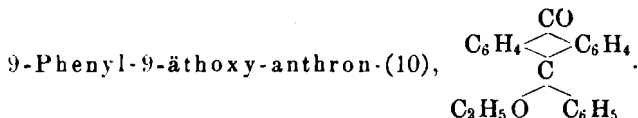
9.10-Di-*o*-kresoxy-9-phenyl-anthranolhydrür-(10),



Die Verbindung erhält man beim Kochen der Benzollösung gleicher Theile Phenylanthronchlorid und *o*-Kresol. Nach dem Verdampfen zur Trockne krystallisirt man den Rückstand zwei Mal aus Alkohol um.

Derbe, farblose Tafeln vom Schmp. 196—197°. Eigenschaften analog der Phenolverbindung.

0.1759 g Sbst.: 0.5392 g CO₂, 0.0913 g H₂O.
 C₃₄H₂₈O₃. Ber. C 84.26, H 5.83.
 Gef. » 83.62, » 5.81.



Beim kurzen Kochen von Phenylanthronchlorid mit dem zehnfachen Gewicht absoluten Alkohols scheidet sich die Verbindung in

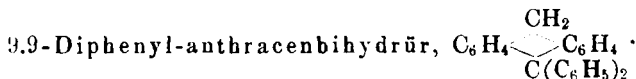
farblosen, rhombischen Tafeln aus. Schmp. 156—158°. Unlöslich in Alkali, nicht acetylirbar. In concentrirter Schwefelsäure mit derselben purpurrothen Farbe löslich wie Phenyl-oxanthranol, in das es dabei übergeht.

0.1751 g Sbst.: 0.5442 g CO₂, 0.0931 g H₂O.

C₂₂H₁₈O₂. Ber. C 84.04, H 5.78.

Gef. • 84.78, » 5.95.

Die entsprechende Methylverbindung, welche Haller schon in Händen hatte, schmilzt bei 169—171°.



In die siedende Lösung von 4 g Diphenylanthron in 200 ccm Eisessig trägt man im Verlauf von 1—2 Stunden 40 g Zinkstaub ein und lässt dann noch 1—2 Stunden sieden. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich der Kohlenwasserstoff zum Theil in kleinen, farblosen Nadeln ab, der Rest wird mit Wasser gefällt. Ausbeute fast quantitativ. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig schmilzt die Verbindung bei 195—196°.

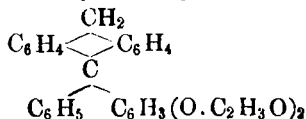
0.1726 g Sbst.: 0.5942 g CO₂, 0.0367 g H₂O.

C₂₆H₂₀. Ber. C 93.93, H 6.07.

Gef. » 93.91, » 6.27.

In Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Aceton leicht, in Alkohol, Eisessig schwer lösliche, farblose Nadelchen. Unlöslich in kalter, concentrirter Schwefelsäure, beim Erhitzen allmählich unter theilweiser Zerstörung gelöst. Die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig ergibt Diphenyl-anthron¹⁾.

2'.4'- oder 3'.5'-Diacetoxy-9.9-diphenyl-anthracenbihydrür,



Unter obigen Versuchsbedingungen reducirt sich auch das Diacetyldiphenylanthron zu seiner Bihydrürstufe. Das schliesslich mit Wasser ausgefällte Reductionsproduct wird aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Kleine, farblose Nadel-

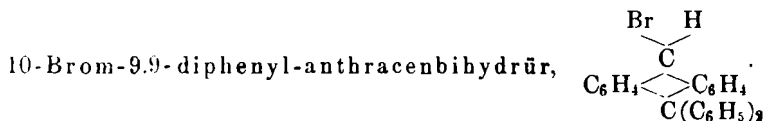
¹⁾ Phenyl-oxanthranol, der Ausgangspunkt dieser ganzen Reihe von Verbindungen, ist bisher noch nicht direct auf Anthracen zurückgeführt worden. Da uns dies wünschenswerth schien, haben wir versucht, Phenyl-oxanthranol mit Chromsäure und Eisessig zu Anthrachinon zu oxydiren. Dies gelingt auch bei lange fortgesetzter Oxydation, aber mit schlechter Ausbeute, da ein Theil der Substanz bei der Oxydation zerstört wird.

chen. Schmp. 212—214°. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure allmählich mit hellgelber Farbe. Wird von Alkali schwer, leichter von alkoholischer Salzsäure verseift.

0.1700 g Sbst.: 0.4994 g CO₂, 0.0896 g H₂O.

C₃₀H₂₄O₄. Ber. C 80.33, H 5.40.

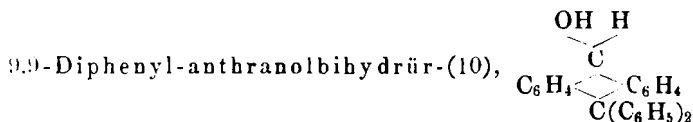
Gef. » 80.13, » 5.90.



5 g Diphenylanthracenhydrür werden mit einem grossen Ueberschuss an Brom in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst zwei Tage sich selbst überlassen. Dann wird im Vacuum vollständig verdunstet und der krystallisirte Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt, schliesslich mit Ligroin gewaschen. Man erhält so die Bromverbindung in guter Ausbeute in schönen, farblosen Nadeln. Die Substanz tauscht ihr Brom sehr leicht aus. Bei 214—216° schmilzt sie und wird gleich darauf wieder fest unter Verlust ihres gesammten Bromgehalts und Bildung eines über 300° schmelzenden Kohlenwasserstoffs.

0.1758 g Sbst.: 0.0785 g AgBr. — 0.1710 g Sbst.: 0.0791 g AgBr.

C₂₆H₁₉Br. Ber. Br 19.45. Gef. Br 19.00, 19.68.

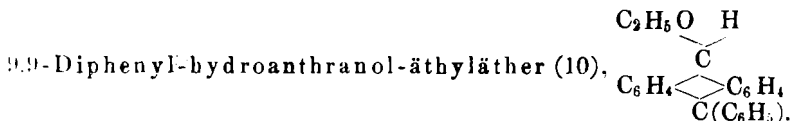


2 g Bromdiphenylanthracenbibihydrür werden in 150 ccm siedendem Eisessig gelöst und allmählich in kleinen Portionen die gleiche Menge Wasser zugefügt, wobei sich das neue Product in kleinen Nadelchen abscheidet. Man fügt nach dem Erkalten noch etwas mehr Wasser hinzu und krystallisirt die Substanz aus sehr wenig absolutem Alkohol um. Kleine, farblose Kryställchen, welche bei 240—241° schmelzen, in wässrigem Alkali unlöslich sind und sich in concentrirter Schwefelsäure orangeroth lösen.

0.1748 g Sbst.: 0.5701 g CO₂, 0.0976 g H₂O.

C₂₆H₂₀O. Ber. C 89.62, H 5.79.

Gef. » 88.97, » 6.25.



Die Verbindung entsteht bei längerem Kochen des Bromdiphenylanthracenhydrürs mit Alkohol, aber besser unter Anwendung von

alkoholischem Kali. 2 g Bromdiphenylanthracenhydrür werden in einer Lösung von 2 g Kali in 40—50 ccm absoluten Alkohols $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Dann wird mit Salzsäure angesäuert, mit Wasser gefällt und die ausgewaschene bromfreie Substanz aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt. Farblose, derbe, zu Rosetten vereinigte Nadeln. Schmp. 158—159°. Unlöslich in Alkali. Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe.

0.1756 g Subst.: 0.5723 g CO₂, 0.1054 g H₂O.

C₂₈H₂₄O. Ber. C 89.32, H 6.43.

Gef. • 88.90, » 6.72.

Tetraphenyl-heptacyclen, C₅₂H₃₆ (Formel s. S. 1800).

In 40 g siedendes, reines Naphtalin wurden 2 g Bromdiphenylanthracenhydrür eingetragen und die hellbraune Lösung 20 Minuten gekocht. Schon während des Kochens scheiden sich glitzernde Kryställchen des neuen Kohlenwasserstoffs ab. Nach dem Erkalten wird das Naphtalin durch Auskochen mit Alkohol entfernt.

0.1733 g Subst.: 0.6000 g CO₂, 0.0933 g H₂O.

C₅₂H₃₆. Ber. C 94.50, H 5.50.

Gef. » 94.44, » 6.03.

Gelblich weisse Kryställchen, die noch nicht bei 360° schmelzen und in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich sind. Selbst von siedender, concentrirter Schwefelsäure werden sie kaum angegriffen.

Organ. Labor. der Techn. Hochschule zu Berlin.

310. C. Willgerodt: Ueber Abkömmlinge von Jodchinolinen mit mehrwerthigem Jod.

(Eingegangen am 19. April 1905.)

Bis zum Jahre 1901¹⁾ verarbeitete ich folgende Jodchinoline auf Verbindungen mit mehrwerthigem Jod: 1. Mit dem Hrn. Dr. Scholvien das *ana*-Jodchinolin, 2. mit dem Hrn. Dr. Möckel das *p*-Jodchinolin, 3. mit dem Hrn. Dr. Beck das *o*-Methyl-*ana*-jodchinolin, 4. mit dem Hrn. Dr. Alberti das *p*-Methyl-*ana*-jodchinolin.

Im Jahre 1902 beendete ich im Verein mit dem Hrn. Dr. Paul Frischmuth die in dieser Abhandlung niedergelegten Untersuchungen über das *o*-Jod *p*-methylchinolin.

¹⁾ Freiburger Dissertationen vom Jahre 1900 und 1901.