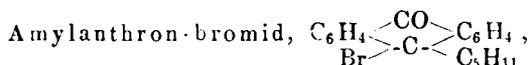


510. E. Jünger mann: Ueber die Reactionen des Isoamyl-anthron-Chlorids und -Bromids.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Die Untersuchungen von C. Liebermann und S. Lindenbaum¹⁾, sowie von Haller und Guyot²⁾ über mesosubstituirtes Anthracen bezw. Anthracenbhydrür erstrecken sich auf Substitutionen durch aromatische Reste. Hr. Geh.-Rath Liebermann veranlasste mich, ähnliche Verbindungen mit aliphatischen Resten, vom *iso*-Amylanthron-Chlorid³⁾ oder -Bromid (s. u.) unter Benutzung ihres leichtbeweglichen Halogens ausgehend, darzustellen.

Zunächst liess sich das Chlor durch die Methoxy-, Aethoxy- oder Phenoxy-Gruppe ersetzen. Mit Phenol entsteht ferner unter veränderten Bedingungen ein Oxyphenylderivat, in welchem ein Kernkohlenstoff des Phenols direct mit dem einen Anthracenmesokohlenstoff verbunden ist; Resorcin tritt ohne weiteres mit der Kohlenstoffvalenz an die Stelle des Halogens. Durch Aluminiumchlorid und Benzol wird Chlor gegen Phenyl ausgetauscht. Mittels der Grignard'schen Reaction lässt sich eine zweite Amylgruppe einführen, die entstandene Verbindung kann man zum 9,10-Diamylanthracen reduciren.



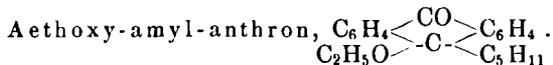
wird, analog dem Amylanthronchlorid, hergestellt durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine Benzollösung von Amyloxanthranol⁴⁾.

Es krystallisirt aus Ligroïn in gelblich weissen, rhombischen Krystallen, Schmp. 97—98°, in Benzol leicht, in Ligroïn schwerer löslich.

0.2152 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.5236 g CO₂, 0.1120 g H₂O. — 0.1753 g Sbst.: 0.0930 g AgBr.

C₁₉H₁₉BrO. Ber. C 66.47, H 5.54, Br 23.32.

Gef. » 66.35, » 5.78, » 22.58.



Amylanthronchlorid wird mit dem doppelten Gewicht Aethylalkohol $\frac{1}{4}$ Stde. lang am Rückflusskühler erhitzt. In Eiswasser gekühlt, tritt Krystallabscheidung ein. Aus Aethylalkohol krystallisirt

¹⁾ Diese Berichte 38, 1800 [1905].

²⁾ Compt. rend. 138, 1251 [1904]; 139, 9 [1904]; 140, 283 u. 343 [1905].

³⁾ Ann. d. Chem. 212, 87 [1882]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 212, 93 [1882].

farblose Krystalle abscheiden, die Krystallessig enthalten und daher im Vacuumexsiccator verwittern. Aus Benzol umkrystallisirt, stellt es farblose Prismen dar, Schmp. 228°, in Alkohol und Benzol löslich, in Ligroïn unlöslich.

0.1336 g Subst. (im Vacuum getrocknet): 0.4134 g CO₂, 0.0821 g H₂O.
 C₂₅H₂₄O₂. Ber. C 84.27, H 6.74.
 Gef. » 84.39, » 6.83.

In verdünnter Kalilauge ist es mässig löslich.

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht daraus:

9-Acetoxyphenyl-9-amy-anthron-(10).

Farblose Nadeln, aus Alkohol umkrystallisirt, Schmp. 148—150°, in Benzol und Ligroïn löslich.

0.1749 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.5210 g CO₂, 0.1036 g H₂O.
 C₂₇H₂₆O₃. Ber. C 81.41, H 6.53.
 Gef. » 81.30, » 6.60.

9-Dioxyphenyl-9-amy-anthron-(10), $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 & \text{CO} & \text{C}_6\text{H}_4 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 & & \text{C}_5\text{H}_{11} \end{matrix}$

Amylanthronchlorid und Resorcin (1 Mol.) werden, in Benzol gelöst, 10 Min. lang zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfen des Benzols wird der Rückstand mit kochendem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose Prismen, Schmp. 262°, in Benzol und Alkohol löslich, in Ligroïn unlöslich.

0.1826 g Subst. (bei 120° getrocknet): 0.5403 g CO₂, 0.1072 g H₂O.
 C₂₅H₂₄O₃. Ber. C 80.64, H 6.45.
 Gef. » 80.66, » 6.52.

In verdünnter Kalilauge ist es leicht löslich. Die Acetylierung führte zum:

9-Diacetoxyphenyl-9-amy-anthron-(10).

Farblose Nadeln, aus Alkohol umkrystallisirt, Schmp. 161°, in Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich.

0.2078 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.5829 g CO₂, 0.1158 g H₂O.
 C₂₉H₂₈O₅. Ber. C 76.31, H 6.14.
 Gef. » 76.51, » 6.19.

9-Phenyl-9-amy-anthron-(10), $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 & \text{CO} & \text{C}_6\text{H}_4 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_5\text{H}_{11} \end{matrix}$

Aluminiumchlorid wirkt auf die Benzollösung des Amylanthronchlorids heftig ein. Das Reactionsproduct bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose Säulchen, Schmp. 139°, in Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich.

0.1618 g Subst. (im Vacuum getrocknet): 0.5213 g CO₂, 0.1005 g H₂O.

C₂₅H₂₄O. Ber. C 88.24, H 7.06.

Gef. » 87.88, » 6.90.

Phenylamylanthron ergibt, mit dem zehnfachen Gewicht Jodwasserstoff und rothem Phosphor 2 Stdn. lang am Rückflusskühler erhitzt, das

9-Phenyl-9-amyl-anthracenbihydrür, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \diagup \text{CH}_2 \diagdown \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \diagdown \text{C} \diagup \text{C}_5\text{H}_{11} \end{array}$

Farblose Krystalle, aus Alkohol umkrystallisirt, Schmp. 85°, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

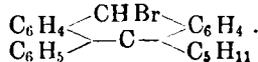
0.1479 g Subst. (im Vacuum getrocknet): 0.4954 g CO₂, 0.1098 g H₂O.

C₂₅H₂₆. Ber. C 92.02, H 7.97.

Gef. » 91.35, » 8.24.

Durch Einwirkung von Brom (1 Mol.) auf diese in Schwefelkohlenstoff gelöste Verbindung entsteht das:

10-Monobrom-9-phenyl-9-amyl-anthracenbihydrür,



Das Brom ist in diesem Körper so leicht beweglich, dass schon beim Umkrystallisiren aus Ligroin leicht geringe Zersetzung unter Bromaustritt stattfindet. Die farblosen Krystalle vom Schmp. 134—137° sind in Benzol leicht, in Ligroin schwerer löslich.

0.2179 g Subst. (im Vacuum getrocknet): 0.5828 g CO₂, 0.1283 g H₂O. — 0.1812 g Subst. (neu dargest.): 0.4883 g CO₂, 0.1147 g H₂O. — 0.1692 g Subst.: 0.0805 g Ag Br.

C₂₅H₂₃Br. Ber. C 74.07, H 6.17, Br 19.75.

Gef. » 72.92, 73.51, » 6.56, 7.00, » 20.21.

Wie beim Monobromdiphenylanthracenbihydrür¹⁾ gelingt es auch hier nicht, das zweite mesoständige Wasserstoffatom durch Brom zu ersetzen.

Zur Einführung einer zweiten Amylgruppe in den Anthracenkern wurde die Grignard'sche Reaction angewendet.

9.10-Dioxy-9.10-diamyl-anthracenbihydrür, $\begin{array}{c} \text{HO} \diagup \text{C} \diagdown \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \diagdown \text{C} \diagup \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{HO} \diagup \text{C} \diagdown \text{C}_5\text{H}_{11} \end{array}$

Die ätherische Lösung von Amylmagnesiumbromid (4 Mol.) wirkt auf die ätherische Amyloxanthranollösung (1 Mol.) heftig ein. Die

¹⁾ Diese Berichte 38, 1800 [1905].

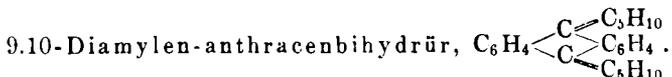
anfangs roth gefärbte Lösung wird zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, nimmt dabei schön grüne Fluorescenz an und wird schliesslich grünlich weiss und dickflüssig. Die Magnesiumverbindung wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine weisse Krystallmasse, welche aus Benzol und Ligroïn farblose Krystalle vom Schmp. 170—174° ergiebt, die in Benzol leicht, in Alkohol und in Ligroïn schwer löslich sind. Die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Ausbeute 90 pCt.

0.1793 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.5382 g CO₂, 0.1568 g H₂O. —
0.2049 g Sbst. (neu dargestellt): 0.6146 g CO₂, 0.1665 g H₂O.

C₂₄H₃₉O₂. Ber. C 81.82, H 9.09.
Gef. » 81.86, 81.79, » 9.65, 9.02.

Concentrirte heisse Schwefelsäure färbt schön roth, das dabei voraussichtlich entstehende innere Condensationsproduct konnte jedoch nicht gewonnen werden.

Durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser entsteht:



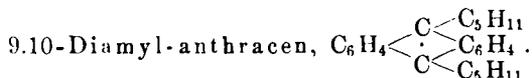
Zu in Eisessig gelöstem Dioxydiamylanthracenbihydrür wird in der Kälte tropfenweise concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. Die Lösung färbt sich erst roth, wird dann trübe und scheidet ein Oel ab, welches alsbald erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man die Verbindung in gelben Prismen, Schmp. 103—108°, die in allen organischen Lösungsmitteln mit blauer Fluorescenz löslich sind.

0.1770 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.5891 g CO₂, 0.1417 g H₂O.

C₂₄H₂₈. Ber. C 91.14, H 8.86.
Gef. • 90.79, » 8.98

In Schwefelkohlenstofflösung werden genau 2 Mol. Brom augenblicklich entfärbt, hierbei tritt jedoch auch Bromwasserstoffentwicklung ein, sodass das Additionsproduct nicht rein erhalten werden konnte.

Die Reduction des Dioxydiamylanthracenbihydrürs führt auffallender Weise nur bis zum:



Die Reduction wird ausgeführt durch 5—10 Min. langes Kochen mit dem zehnfachen Gewicht Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1.96). Das Product wird aus Alkohol umkrystallisirt und stellt gelblich grüne Nadeln dar, Schmp. 132—137°, in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

