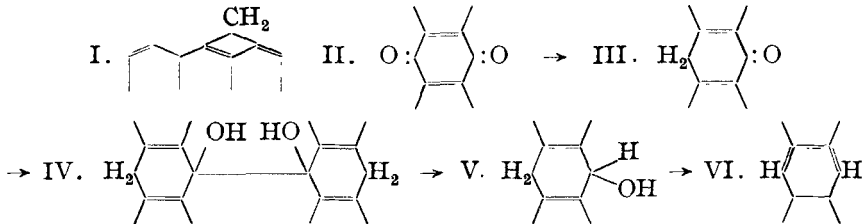


154. Julius v. Braun und Otto Bayer:
Die Zinkstaub-Reduktion α -methylierter Anthrachinone und die Nicht-
Existenz der sog. Anthracylene.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 26. März 1926.)

Während Anthrachinon und seine nicht in α -Stellung alkylierten Derivate sich mit Zinkstaub in ammoniakalischer oder alkalischer Lösung glatt zu Anthracen-Kohlenwasserstoffen reduzieren lassen, scheinen Anthrachinone mit mindestens einer α -ständigen Methylgruppe sich sehr auffallenderweise abweichend zu verhalten: Sie gehen nach schon lange zurückliegenden Beobachtungen von Elbs¹⁾, die scheinbar später von anderer Seite nie durch weitere Versuche ergänzt worden sind und daher bis auf den heutigen Tag in allen Lehrbüchern unverändert Aufnahme gefunden haben²⁾, statt in Anthracene, in um zwei Wasserstoffatome ärmere Kohlenwasserstoffe über, in denen Elbs die Gruppierung I annahm und für die er den Gruppennamen „Anthracylene“ vorschlug.



Bei der Übertragung unserer kürzlich beim Anthrachinon durchgeführten katalytischen Reduktionsversuche³⁾ auf alkylierte Anthrachinone mußten wir mit dem Auftreten dieser „Anthracylene“ gleichfalls rechnen und entschlossen uns daher, um die Verhältnisse zu klären und in die Natur dieser merkwürdigen Stoffklasse näher einzudringen, bei einer Reihe α -methylierter Anthrachinone die Zinkstaub-Reduktionsversuche möglichst genau durchzuführen.

Das Ergebnis unserer Untersuchung war ein sehr überraschendes: Bei drei in Angriff genommenen Anthrachinonen, dem 1-Methyl-, 1.3-Dimethyl- und dem 1.4-Dimethyl-anthrachinon konnten wir keine Spur von sauerstoff-freien Reduktionsprodukten fassen, die um zwei Atome Wasserstoff ärmer als die den Chinonen entsprechenden Anthracene gewesen wären; wir stellten vielmehr fest, daß bei genügend langer Reduktion sich die Anthrachinone im wesentlichen in die entsprechenden Dihydroanthracene mit dem Komplex V verwandeln, aus denen sich unter Wasser-Austritt mehr oder weniger leicht (vergl. weiter unten) die Anthracene bilden; reduziert man weniger lange, so lassen sich als Zwischenstufen die Anthrone mit dem Komplex III und die Anthrapinakone mit dem Komplex IV fassen, so daß die Wasserstoff-Zufuhr den Weg $\text{II} \rightarrow \text{VI}$ einschlägt, wobei zwischen II und III als Zwischenglied vermutlich noch die

¹⁾ B. 20, 1364 [1887]; J. pr. [2] 41, 1 und 121 [1890].

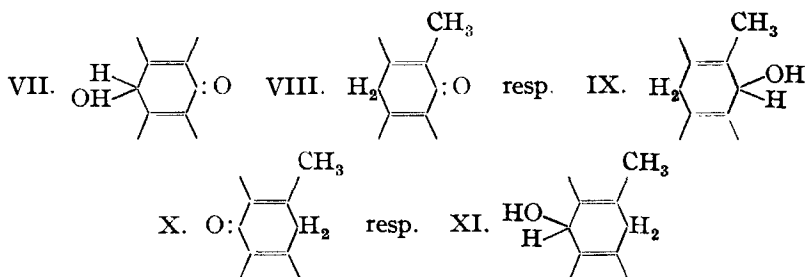
²⁾ vergl. z. B. Meyer-Jacobson II, 2, S. 511; E. de Barry Barnett, Anthracene and Anthraquinone, S. 82.

³⁾ B. 58, 2667 [1925].

unter den Reaktionsbedingungen sehr unbeständigen Anthrahydrochinone oder Oxy-anthrone mit dem Komplex VII einzuschalten wären.

Daß Anthrone bei der Reduktion der Anthrachinone als mit erste Reduktionsstufe unter den verschiedensten Bedingungen entstehen, weiß man längst; die Pinakon-Bildung ist auch verschiedentlich mit Zinkstaub in saurer Lösung⁴⁾, in ammoniakalischer Lösung wie es scheint nur einmal von Schulze⁵⁾ vor längerer Zeit beim Anthrachinon beobachtet worden; wir glauben auf Grund der im Versuchsteil mitgeteilten Tatsachen, daß sie nicht einen Seitenzweig der von III direkt zu V führenden Reduktion, sondern das normale Zwischenglied dieser Reduktion bildet, und wir möchten weiterhin annehmen, daß die nicht restlose Umwandlung der methylierten Dihydro-anthranole in die Anthracen-Kohlenwasserstoffe bei den Elbsschen Versuchen vorwiegend die Schuld daran trug, daß die Isolierung der Anthracene in reiner Form und mit einigermaßen befriedigender Ausbeute mißlang.

Gegenüber dem gewöhnlichen Dihydro-anthranol fanden wir nämlich bei unseren methylierten Verbindungen, und zwar ganz besonders beim Derivat des α -Methyl-anthrachinons, weniger ausgeprägt bei den zwei Dimethyldihydro-anthranolen, daß sie weniger leicht intramolekular Wasser abspalten, Hand in Hand damit geht eine im Vergleich zum gewöhnlichen Anthron viel geringere Alkalilöslichkeit und Acetylierbarkeit der entsprechenden Anthrone, und wir neigen dazu, beides strukturell dadurch zum Ausdruck zu bringen, daß wir für alle drei Reihen gleichmäßig die Formulierungen VIII bzw. IX vor den isomeren X bzw. XI bevorzugen; streng beweisen lassen sich diese Formeln einstweilen zwar noch nicht, sie rücken aber infolge der dadurch zutage tretenden Möglichkeit der sterischen Hinderung das Verhalten der Anthrone und Dihydro-anthranole dem Verständnis näher.



Beschreibung der Versuche.

α -Methyl-anthrachinon.

Wenn man reines, über das *p*-Chlor-toluol nach Heller und Schülke⁶⁾ bzw. Ullmann und Minajeff⁷⁾ dargestelltes α -Methyl-anthrachinon mit der zwanzigfachen Menge wäßrigen Ammoniaks übergießt, auf dem Wasserbade innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. die fünffache Menge Zinkstaub einträgt und weiter erwärmt, so verblaßt zwar die anfängliche blutrote Farbe der Flüssigkeit, verschwindet aber auch nach mehreren Stunden nicht restlos. Nach 5 Stdn. wurde abgesaugt, der zink-haltige Rückstand mit Wasser ausgewaschen und noch feucht mit Aceton, das sich als bestes Extraktionsmittel erwies, ausgekocht.

⁴⁾ vergl. Barnett und Matthews, Soc. 123, 380 [1923], daselbst ältere Literatur.

⁵⁾ B. 13, 3034 [1880].

⁶⁾ B. 41, 3627 [1908].

⁷⁾ B. 45, 687 [1912].

Die gelbrote Acetonlösung, die auch beim längeren Abkühlen keine krystallisierten Bestandteile absetzte, wurde von Aceton befreit, der ölige Rückstand mit Äther aufgenommen, getrocknet, stark konzentriert und mit Petroläther versetzt. Da auch diese Lösung beim längeren Abkühlen nichts Krystallisiertes absetzte, wurden Äther und Petroläther möglichst restlos entfernt. Es hinterblieb ein dickes Öl, das bei der Analyse sehr nahe auf Methyl-dihydro-anthranol stimmende Zahlen lieferte, sich auch bei Wasserbad-Temperatur nicht merklich änderte und mit Pikrinsäure nicht vereinigte. Wurde es aber im Destillierkolben erhitzt, so spaltete sich Wasser ab, und es destillierte ein in der Vorlage augenblicklich erstarrendes Öl über, das sofort ein Pikrat lieferte, roh bei etwa 70° schmolz, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 86° des erst vor nicht langer Zeit⁸⁾ aus dem 1-Methyl-4-chlor-anthrachinon durch Zinkstaub-Destillation erhaltenen reinen α -Methyl-anthracens zeigte und sich als vollkommen rein erwies.

0.1340 g Sbst.: 0.4584 g CO₂, 0.0748 g H₂O.

C₁₅H₁₂. Ber. C 93.71, H 6.29. Gef. C 93.33, H 6.25.

Man kann so aus 15 g Chinon leicht 10 g Kohlenwasserstoff, d. h. 80% der Theorie gewinnen. Beschränkt man die Dauer der Reduktion auf 1½ Stdn. und verfährt wie oben, so scheidet die Acetonlösung auch nichts, dagegen die Äther-Petroläther-Lösung nach zweitägigem Stehen in Eis in 10% Ausbeute eine grünlich gefärbte Krystallmasse ab. Durch Umlösen aus Alkohol oder Ligroin, die den Stoff schwer lösen, erhält man bei 147° schmelzende, farblose Nadeln, deren Analyse und Molekulargewicht auf die Formel C₃₀H₂₆O₂ hinweisen.

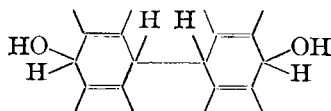
0.1936 g Sbst.: 0.6110 g CO₂, 0.1060 g H₂O.

C₃₀H₂₆O₂. Ber. C 86.10, H 6.26. Gef. C 86.22, H 6.12.

0.1320 g Sbst. in 15 g Benzol: $\Delta t = 0.115^\circ$. — Ber. Mol.-Gew. 418. Gef. Mol.-Gew. 386.

Die Verbindung ist unlöslich in Alkali, verbindet sich nicht mit Pikrinsäure, ist beim Erwärmen beständig und muß aus diesem Grunde, sowie auch deshalb, weil sie bei weiterer Reduktion unter Bildung von Dihydro-anthranol verschwindet, als das oben formulierte Pinakon und nicht als das isomere

Dimethyl-tetrahydro-dianthrol mit dem Komplex



aufgefaßt werden. Wir haben die Absicht, sie ebenso wie einige ihrer methylreicheren Analoga noch genauer zu untersuchen.

In dem Äther-Petroläther-Filtrat ist nur das ölige Methyl-dihydro-anthranol enthalten; die alkoholische Lauge des Pinakons enthält in geringer Menge das in Alkali schwer lösliche α -Methyl-anthron, das in der Literatur noch nicht beschrieben ist und das wir daher aus dem α -Methyl-anthrachinon durch katalytische Reduktion bereiteten.

Zu diesem Zwecke wurde Methyl-anthrachinon, ähnlich wie wir es kürzlich für das Anthrachinon beschrieben haben, in Gegenwart der doppelten Menge Dekalin bei 150–170° mit Wasserstoff behandelt, bis eine 4 Atomen entsprechende Menge verbraucht war, was bei Anwendung von 25 g in wenigen Minuten der Fall ist. Der teilweise krystallinisch erstarrte Autoklaven-Inhalt

⁸⁾ O. Fischer und Sapper, J. pr. [2] 83, 202 [1911].

wurde mit Äther verdünnt, das Nickel abfiltriert, der Äther aus der gelbroten Lösung abdestilliert und die rückständige Flüssigkeit abgekühlt, wobei sie erst in etwa 50% Ausbeute einen schwach gelblichen, reineren, dann in 20% Ausbeute einen etwas weniger reinen Teil absetzte. Die letzte Mutterlauge enthält Produkte einer weitergehenden Wasserstoff-Aufnahme, die wir demnächst in einem anderen Zusammenhang beschreiben werden. Das α -Methyl-anthron schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 126–127° und stellt blaßgelbe Nadeln dar, die sich schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol lösen, schwer von Ligroin und Äther und kaum von Petroläther aufgenommen werden.

0.1726 g Sbst.: 0.5470 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

C₁₆H₁₂O. Ber. C 86.51, H 5.81. Gef. C 86.46, H 5.91.

Die Verbindung, die völlig einheitlich zu sein scheint — eine Trennung in zwei Individuen durch Krystallisation war nicht zu erreichen — löst sich in kaltem Alkali gar nicht, in warmem weniger leicht als das methylnfreie Anthron, läßt sich auch beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat nicht acetylieren, so daß die Anthron-Form bei ihr mehr als in der methylnfreien Reihe gegenüber der Anthranol-Form bevorzugt zu sein scheint. Mit aus diesem Grunde nehmen wir, wie schon in der Einleitung erwähnt, an, daß der Carbonyl-Komplex sich benachbart zur Methylgruppe befindet. Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak führt, wie zu erwarten war, glatt zum Methyl-dihydro-anthranol.

1.3-Dimethyl-anthrachinon.

Reines, nach Heller und Schülke (l. c.) dargestelltes 1.3-Dimethyl-anthrachinon wurde wie die 1-Methylverbindung reduziert und nach 2 Stdn., als die erst rote, dann gelbe Flüssigkeit farblos geworden war, die zink-haltige Masse abgenutscht, mit warmem Aceton ausgezogen, die Acetonlösung etwas konzentriert und abgekühlt, wobei die Abscheidung einer farblosen Krystallmasse (A) in etwa 20% Ausbeute erfolgte. Das von Aceton befreite Filtrat hinterließ ein dickes Öl, das in Äther aufgenommen, getrocknet, stark konzentriert, mit viel Petroläther versetzt und bei 0° sich selber überlassen wurde. Hierbei schied sich in einer 30% betragenden Ausbeute eine weitere farblose Krystallmasse (B) ab. Das Äther-Petroläther-Filtrat endlich wurde abgedampft und hinterließ ein dickes, nicht krystallisierendes Öl (C), dessen Menge rund 50% betrug.

A, welches lange Nadeln vom Schmp. 117° darstellte, erwies sich als kaum löslich in kaltem Äther, Petroläther und Alkohol, leichter in warmem Alkohol, aus dem es schneeweiß vom Schmp. 119.5° (der sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht änderte) gewonnen werden konnte. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung lehrten, daß man es mit dem 1.3-Dimethyl-anthron zu tun hatte.

0.1293 g Sbst.: 0.4072 g CO₂, 0.0733 g H₂O.

C₁₆H₁₄O. Ber. C 86.45, H 6.35. Gef. C 86.12, H 6.34.

0.2654 g Sbst. in 20 g Benzol: $\Delta t = 0.305^\circ$. — Ber. Mol.-Gew. 222. Gef. Mol.-Gew. 218.

Auch dieses Anthron ist in warmer Natronlauge nur äußerst schwer löslich, und auch hier nehmen wir an, daß das Carbonyl sich in der Nähe des α -ständigen Methyls befindet.

B, das in rohem Zustand bei 120–135° schmilzt und sich in Alkohol bedeutend leichter als A löst, läßt sich nicht gut mit Hilfe von Alkohol, wohl

aber mit Hilfe von Ligroin, worin es auch in der Wärme nur mäßig aufgenommen wird, umkrystallisieren und ist nach zweimaligem Umlösen rein. Die farblose Verbindung schmilzt bei 147° und erweist sich als Pinakonkörper:

0.1593 g Sbst.: 0.5012 g CO_2 , 0.0944 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Ber. C 86.03, H 6.77. Gef. C 85.83, H 6.63.

0.2280 g Sbst. in 20 g Benzol: $\Delta t = 0.14^{\circ}$. — Ber. Mol.-Gew. 442. Gef. Mol.-Gew. 410.

Ihre Eigenschaften entsprechen völlig denen des 1-Methyl-anthrachinon-Derivats.

Die ölige Substanz C, die auch nach längerem Stehen nicht krystallisiert, stellt allem Anschein nach das Dimethyl-dihydro-anthranol dar. Zwecks Umwandlung in das Dimethyl-anthracen wurde sie mit heißem Alkohol behandelt, alkoholische Pikrinsäure zugesetzt und die alsbald beginnende Pikrat-Abscheidung durch Stehenlassen in der Kälte zu Ende geführt. Das rote Pikrat lieferte beim Durchschütteln mit Alkali und Äther eine ätherische Lösung, aus der sich beim Verdunsten das 1,3-Dimethyl-anthracen sofort in quantitativer Menge, schön krystallisiert und farblos abschied. Der anfängliche Schmp. 80° stieg beim nochmaligem Umlösen auf 83° , also nicht ganz so hoch, wie ihn Elbs für sein weniger analysenreines Präparat angibt (85°).

0.1540 g Sbst.: 0.5266 g CO_2 , 0.0964 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}$. Ber. C 93.16, H 6.84. Gef. C 93.28, H 6.99.

Das 1,3-Dimethyl-anthracen stellt schwach blau fluoreszierende Blättchen dar und läßt sich in Eisessig mit Chromsäure völlig glatt zum 1,3-Dimethyl-anthrachinon zurückoxydieren. Sein Pikrat, das Elbs auch nicht scharf schmelzend hat erhalten können, schmilzt völlig einheitlich bei 136° .

1,4-Dimethyl-anthrachinon.

1,4-Dimethyl-anthrachinon, das in reinem Zustande (Schmp. 140°) nach Heller⁹⁾ dargestellt wurde, scheint durch Zinkstaub und Ammoniak etwas weniger leicht angegriffen zu werden. Denn als nach $\frac{3}{4}$ -stdg. Reaktionsdauer in der vorhin beschriebenen Weise mit warmem Aceton ausgezogen wurde, konnten beim Abkühlen der warmen Acetonlösung zunächst fast 20% des Ausgangsmaterials (A) zur Abscheidung gebracht werden. Beim Einengen des Filtrats und Stehenlassen in der Kälte erfolgte eine zweite Krystallisation (B) (über 50%), die unscharf bei $120-135^{\circ}$ schmolz und sich mit Hilfe eines Gemisches von 9 Tln. Benzol und 1 Tl. Gasolin in Einzelbestandteile trennen ließ. Beim Erkalten einer solchen heiß gesättigten Lösung kam der größere Teil als farblose, bei $134-136^{\circ}$ schmelzende Krystallmasse heraus, die sich als Dimethyl-dihydro-anthranol erwies.

0.1700 g Sbst.: 0.5310 g CO_2 , 0.1114 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 85.68, H 7.19. Gef. C 85.22, H 7.33.

Die Verbindung ist in Alkali unlöslich, spaltet beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt Wasser ab unter Bildung des im Folgenden beschriebenen 1,4-Dimethyl-anthracens und scheint auch bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol schon in kleinem Maßstabe diesen Übergang zu erleiden, da der Schmelzpunkt dabei sukzessive auf 130° , 127° und noch tiefer sinkt. Es kann sein, daß auch der oben angegebene Schmp. 136° schon zu niedrig

⁹⁾ B. 48, 2891 [1910].

liegt und die vollkommen einheitliche Verbindung noch einige Grade höher schmilzt.

Das Filtrat des Dimethyl-dihydro-anthranols liefert beim Einengen unscharf schmelzende Krystallisationen, in denen etwas Dimethyl-anthraquinon, der Dihydro-anthranol-Körper und — wie aus der wenn auch geringen Löslichkeit in Alkali geschlossen werden kann — das weiter unten beschriebene Dimethyl-anthron enthalten sind.

Dampft man das Aceton-Filtrat von B zur Trockne, so erhält man einen festen Rückstand (C) — ca. 30% —, der ein Gemisch von Dimethyl-dihydro-anthranol und 1.4-Dimethyl-anthracen darstellt. Um den Kohlenwasserstoff rein darzustellen, behandelt man, wie in der 1.3-Dimethylreihe, mit heißem Alkohol, setzt alkoholische Pikrinsäure zu, saugt nach dem Erkalten das sofort reine, rote Pikrat (Schmp. 138—140°) ab und zerlegt mit Alkali. Das 1.4-Dimethyl-anthracen schmilzt roh um 70°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, der es schwer in der Kälte löst, bei 74° und krystallisiert in haarfeinen, farblosen Nadeln, während Elbs sein der Analyse nach nicht ganz reines Produkt als hellgelbe Blättchen vom Schmp. 63° beschreibt.

0.2000 g Sbst.: 0.6849 g CO₂, 0.1262 g H₂O.

C₁₆H₁₄. Ber. C 93.16, H 6.84. Gef. C 93.40, H 7.06.

Das Pikrat stellt prächtige, purpurrote Nadeln vom Schmp. 140° dar, die sich leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol lösen.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig geht das 1.4-Dimethyl-anthracen quantitativ in das 1.4-Dimethyl-anthrachinon über.

Das vorhin erwähnte 1.4-Dimethyl-anthron kann bei der Ammoniak-Zinkstaub-Reduktion des Chinons leicht gefaßt werden, wenn man die Reaktion etwas länger verlaufen läßt. Bei 1½-stdg. Dauer beispielsweise und Abdestillieren des Acetons erhielten wir ein gelbrotes Öl, das nach dem Durchkneten mit Petroläther, dann mit kaltem Alkohol fest wurde (Menge ca. 25%) und sich dann gut aus Alkohol umkrystallisieren ließ.

0.1451 g Sbst.: 0.4589 g CO₂, 0.0826 g H₂O.

C₁₆H₁₄O. Ber. C 86.45, H 6.35. Gef. C 86.28, H 6.37.

Die Verbindung ist farblos (rötet sich etwas im Licht), schmilzt bei 113°, wird mit Chromsäure leicht zum 1.4-Dimethyl-anthrachinon zurückoxydiert, löst sich auch in warmer Natronlauge nur sehr wenig, und zwar mit gelber Farbe, und läßt sich mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat ebenso wenig wie das 1-Methyl-anthron acetylieren.