

sind die erhaltenen Wasserstoff-Mengen angeführt. Ein Vergleich mit den Dehydrierungs-Ergebnissen der Aldehyde ergibt die vollständige Übereinstimmung beider. Auch hier beginnen die untersuchten *m*-Halogen-Derivate mit Ätzkali bei ca. 140–150° Wasserstoff zu entwickeln, während bei *p*-Jod-benzylalkohol 165–170° dazu nötig sind. Die Ausgangsmenge betrug in allen Fällen 0.005 Mol.

Halogen- benzyl- alkohol	abgelesenes Gasvolumen			Ber. 224 ccm Wasserstoff- bei 0°, 760 mm, Ausbeute gef. (0°, 760 mm) in % in ccm d. Th.	
	ccm	mm			
<i>m</i> -Chlor-	79	742	10	73	33
<i>m</i> -Brom-	105	748	18	95	42
<i>p</i> -Jod-	69	754	18	63	28

127. E. Clar und W. Müller: Kondensationsprodukte des Anthrafuchsons.

(Eingegangen am 6. Februar 1930.)

Im Verlauf der weiteren Untersuchungen über Ringschlüsse durch Aluminiumchlorid, die von E. Clar¹⁾ in der Naphthalin-Reihe ausgeführt wurden, und bei denen nicht Wasserstoff, sondern Chlorwasserstoff abgespalten wird, wurde nun versucht, diese Reaktion auf *meso*-substituierte Anthrone zu übertragen. Als geeignetstes Ausgangsmaterial für diese Arbeit erschien nun das Anthrafuchson ([*ms*-Diphenyl-methylen]-anthron) (I), das von Padova²⁾ aus Benzophenonchlorid und Anthron dargestellt wurde. Wir haben bei Benutzung dieser einfachen Vorschrift im Gegensatz zu Padova feststellen können, daß dabei kein Dianthron entsteht, und daß das von uns dargestellte Anthrafuchson einen um 11° höheren Schmelzpunkt zeigt.

Wird Anthrafuchson (I) in indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol oder Ligroin, mit 1–2 Mol. Aluminiumchlorid bis zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt, so entsteht leicht unter Verknüpfung zweier Kerne 1.10-Benzoylen-9-phenyl-phenanthren³⁾ (IV), wobei wahrscheinlich die nicht faßbaren Zwischenstufen II und III durchlaufen werden.

Derselbe einseitige Ringschluß kann auch durch Bestrahlen von Anthrafuchson in Xylol-Lösung mit einer Quecksilber-Quarzlampe erreicht werden. Diese Reaktion erinnert an die Umwandlung von Bianthron und *meso*-Benzdianthron durch ultraviolettes Licht in *meso*-Naphthdianthron⁴⁾.

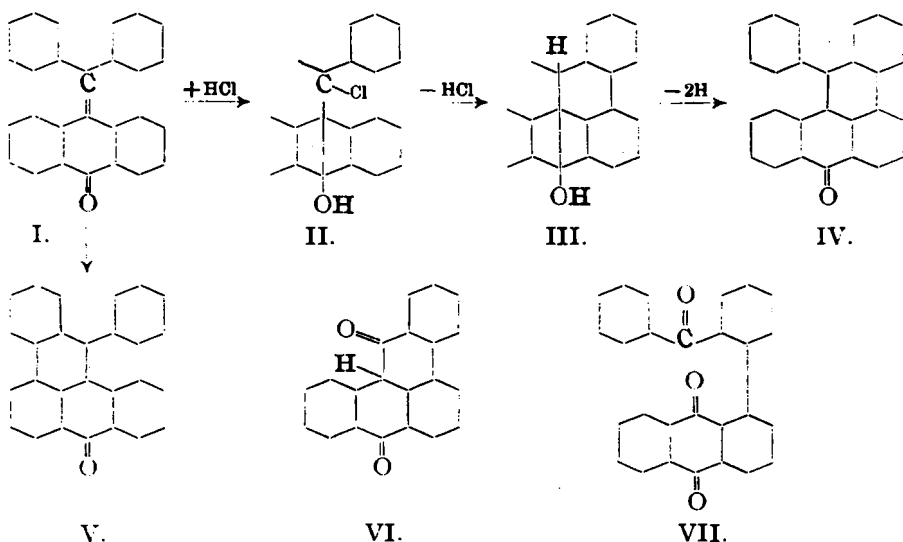
¹⁾ B. 63, 512 [1930].

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 148, 121 [1906], 149, 217 [1909].

³⁾ Nach der Beendigung der Diplomarbeit des einen von uns (W. Müller), die diese Untersuchungen zum Inhalt hatte, gelangte uns eine Patentschrift der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Erfinder: Berthold Stein, Elberfeld, Dtsch. Reichs-Pat. 454945 Kl. 120, zur Kenntnis, in der Kondensationen von [Diphenyl-methylen]-anthron mit Aluminiumchlorid und Kochsalz beschrieben werden. Das so erhaltene Produkt, für das eine Entscheidung zwischen den Formeln IV und VI offen gelassen wird, wird nur durch seine violette Schwefelsäure-Farbe charakterisiert. Alle näheren Angaben fehlen.

⁴⁾ H. Meyer, Bondy u. Eckert, Monatsh. Chem. 33, 1451 [1912].

Auch hier ist das mit ultraviolettem Licht erhaltene Produkt viel reiner und die Ausbeute eine bessere. Wird die Kondensation mit Aluminiumchlorid in siedendem Xylol vorgenommen, so erhält man merkwürdiger-



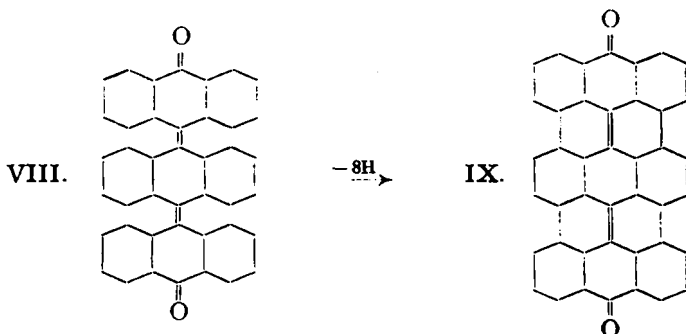
weise kein Kondensationsprodukt, sondern es entsteht unter Zersplitterung des Anthrafuchsons Anthrachinon, das auch bisweilen beobachtet werden kann, wenn beim Arbeiten in Benzol, Toluol oder Ligroin ein großer Überschuß an Aluminiumchlorid verwendet wird.

Wird 1.10-Benzoylen-9-phenyl-phenanthren mit Chromsäure in Eisessig oxydiert, so erhält man 1-[Benzophenon-*o*-yl]-anthrachinon (VII), während Anthrafuchson unter gleichen Bedingungen in Benzophenon und Anthrachinon aufgespalten wird. Durch diesen Reaktionsverlauf ist die Konstitution des 1.10-Benzoylen-9-phenyl-phenanthrens genügend bewiesen. Dieses Verhalten bei der Oxydation ist analog der von E. Clar (l. c.) beobachteten Oxydierbarkeit des 3-Oxy-9-phenyl-1.2-benzofluorens zu 2-[Benzophenon-*o*-yl]-1.4-naphthochinon.

Die zweite Ringverknüpfung kann jedoch erst durch Erhitzen von Anthrafuchson mit Aluminiumchlorid bei 140–160° erzwungen werden. Die Ausbeute an [Phenanthreno-9'.16': 9.10-phenanthren]-1.1'-methylketon (V) läßt zu wünschen übrig, insbesondere wenn ein großer Überschuß von Aluminiumchlorid verwendet wird. Es konnte in diesem Falle eine geringe Menge eines in gelben Nadeln kristallisierenden Produkts erhalten werden, dem wir nach dem Ergebnis der Elementaranalyse die Formel eines 1.10-Benzoylen-9.10-phenanthrons (VI) zuerteilen möchten. Seine Entstehung wäre vielleicht so zu erklären, daß durch die Einwirkung des Aluminiumchlorids der Phenylrest vom 1.10-Benzoylen-9-phenyl-phenanthren abgesprengt wird und das entstandene Naphthantron durch Luft-Sauerstoff während der Reaktion zu VI oxydiert wird.

Das Gelingen dieser Art von Kern-Verknüpfungen gab uns die Anregung, sie auch am Di-[9-anthronyliden]-9.10-dihydro-anthracen (VIII) zu

studieren, das wir durch Einwirkung von 2 Mol. Anthron auf 1 Mol. Anthrachinon-tetrachlorid zu erhalten hofften. Dieser Versuch, das kompakte Riesenmolekül IX zu gewinnen, scheiterte jedoch schon an der Unmöglichkeit, VIII darzustellen, da bei der Einwirkung von Anthrachinon-tetrachlorid auf 2 Mol. Anthron nicht VIII entsteht, sondern in nahezu quantitativer Ausbeute 9.10-Dichlor-anthracen und Dianthron.



Beschreibung der Versuche.

Anthrafuchson (*ms*-[Diphenyl-methylen]-anthron) (I).

Zu der Vorschrift von Padova (l. c.) ist zu bemerken, daß sich das Ausziehen mit Aceton erübrigt, da in dem Reaktionsprodukt kein Dianthron zu finden ist. Das Rohprodukt wurde mehrfach aus Toluol umkrystallisiert und bildet dann schwach gelbe Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe lösen und bei 208°⁵⁾ und nicht, wie Padova angibt, bei 195–197° zu einer rubinroten Flüssigkeit schmelzen.

1.10-Benzoylen-9-phenyl-phenanthren (IV).

25 g Anthrafuchson werden mit 13 g gepulvertem Aluminiumchlorid gemischt und mit etwa 100 ccm thiophen-freiem Benzol versetzt. Es tritt eine grüne Färbung auf, die bald in eine tiefviolette übergeht, nach 1–1½-stgd. Sieden am Rückflußkühler unter Chlorcalcium-Verschluß allmählich verschwindet und einer tief rubinroten Platz macht. Eine Chlorwasserstoff-Entwicklung konnte dabei nicht beobachtet werden. Nach dem Erkalten wird mit Wasser und Salzsäure zerlegt, jede der beiden Schichten filtriert und die Benzol-Lösung nach dem Trocknen stark eingeeengt. Nach einigem Stehen scheidet sich ein krystallines Produkt aus, das nach dem Absaugen mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Der grünlich gelbe Körper (5 g) wird aus Eisessig oder Toluol umkrystallisiert; er bildet dann gelbe Nadeln, die bei 228–229° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure carminrot mit intensiv orangeroter Fluorescenz lösen. Beim Erhitzen geht diese Farbe in weinrot über, während die Fluorescenz orangerot wird. Das 1.10-Benzoylen-9-phenyl-phenanthren ist in Natronlauge unlöslich und küpt nicht. Die Lösung in organischen Lösungsmitteln zeigt eine grüne Fluorescenz.

3.722 mg Sbst.: 12.443 mg CO₂, 1.592 mg H₂O.

C₂₇H₁₆O (356.13). Ber. C 90.98, H 4.53. Gef. C 91.18, H 4.79.

⁵⁾ Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

Werden bei derselben Darstellungsmethode auf 8 g Anthrafuchson 30 g wasser-freies Aluminiumchlorid verwendet, so tritt zwar dieselbe Farbveränderung auf, man kann jedoch bei der Aufarbeitung, wie oben angegeben, neben Harzen nur Anthrachinon beobachten, das durch Misch-Schmelzpunkt, Analyse und durch seine Küpe identifiziert wurde.

4.113 mg Sbst.: 12.170 mg CO₂, 1.455 mg H₂O.

C₁₄H₈O₃ (208.06). Ber. C 80.74, H 3.88. Gef. C 80.70, H 3.96.

Zum gleichen Ergebnis führt die Reaktion, wenn man, statt in Benzol, in Xylol arbeitet und auf 4 g Anthrafuchson nur 3 g Aluminiumchlorid verwendet. Nur können hier keine Schmierer beobachtet werden.

1.10-Benzoylen-9-phenyl-phenanthren (IV) aus Anthrafuchson durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht.

2 g Anthrafuchson werden in Xylol gelöst und in einem Rundkolben aus Quarzglas mit aufgesetztem Luft-Kühler den Strahlen einer Quecksilber-Quarzlampe der Firma Heraeus ausgesetzt. Die Erwärmung durch die Quarzlampe erhält die Lösung allein im Sieden. Es wird so lange belichtet, bis eine Probe konz. Schwefelsäure eine dunkelrote Fluoreszenz erteilt. Nach 45-stdg. Belichtungsdauer wird die Xylol-Lösung hell rubinrot mit grünlicher Fluoreszenz. Sie wird stark eingeeengt, und die ausgefallenen Krystalle werden aus Eisessig umkrystallisiert. Sie schmelzen dann bei 229° und sind in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Produkt identisch. Aus der Xylol-Mutterlauge kann noch etwas unverändertes Anthrafuchson gewonnen werden.

3.301 mg Sbst.: 11.020 mg CO₂, 1.385 mg H₂O.

C₂₇H₁₆O (356.13). Ber. C 90.98, H 4.53. Gef. C 91.05, H 4.70.

1-[Benzophenon-o-yl]-anthrachinon (VII).

1.7 g 1.10-Benzoylen-9-phenyl-phenanthren (IV) werden mit 1 g Chromsäure in reinem Eisessig der Oxydation unterworfen. Nach 1½-stdg. Erhitzen ist noch etwas freie Chromsäure nachzuweisen. Die Lösung wird heiß mit wenig Wasser ausgefällt und das gelbe, krystalline Oxydationsprodukt mehrmals aus Eisessig umgelöst. Es bildet gelbe, prismatische Tafeln, die bei 178—179° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. Mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine rote Küpe. Wird ein großer Überschuß von Chromsäure bei der Oxydation verwendet, so entsteht in steigender Menge Anthrachinon. Von diesem kann das 1-[Benzophenon-o-yl]-anthrachinon auf Grund der Schwerlöslichkeit des ersteren in Alkohol getrennt werden.

3.660 mg Sbst.: 11.193 mg CO₂, 1.385 mg H₂O.

C₂₇H₁₆O₃ (388.13). Ber. C 83.48, H 4.16. Gef. C 83.41, H 4.24.

[Phenanthreno-9'.10':9.10-phenanthren]-1.1'-methylen-ke-ton (V).

5.4 g Anthrafuchson werden mit 3.6 g wasser-freiem, gepulvertem Aluminiumchlorid gut gemischt und in einem Kolben unter Chlorcalcium-Verschluß $\frac{3}{4}$ Stdn. im Ölbad auf 140—160° erhitzt. Nach dem Zerlegen mit Wasser und Salzsäure wird das pulvrige Rohprodukt der Sublimation im Vakuum im CO₂-Strom unterworfen. Das gelbe Sublimat wird aus Eisessig, in dem es mit grüner Fluoreszenz ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert. Man erhält so gelbe Nadeln, die bei 305° schmelzen und sich in konz.

Schwefelsäure mit stahlblauer Farbe und schwach roter Fluorescenz lösen. Beim Stehen geht die Farbe in violett und die Fluorescenz in dunkelrot über. Der Körper küßt nicht. Beim Umkrystallisieren des Sublimats wird er von einer geringen Menge braunroter Prismen begleitet. Die Ausbeute läßt zu wünschen übrig.

1.264 mg Sbst.: 4.255 mg CO₂, 0.463 mg H₂O.

C₂₇H₁₄O (354.11). Ber. C 91.50, H 3.99. Gef. C 91.81, H 4.10.

1.10-Benzoylen-9.10-phenanthron (VI) (?).

10 g Anthrafuchson werden mit der 10-fachen molaren Menge pulververtem Aluminiumchlorid gut gemischt und im Ölbade 2¹/₂ Std. auf 150° erwärmt. Der schwarze, zähe Brei wirft Gasblasen. Nach dem Zerlegen mit Wasser und Salzsäure wird das braune Rohprodukt mit Alkohol und Äther gewaschen und mit heißem Benzol extrahiert, wobei ein schwarzbrauner Rückstand verbleibt. Die Lösung wird mit Eisessig versetzt, eingengt und von der ausfallenden, schmierigen Masse abgetrennt. Sie wird nun mit Tierkohle gekocht, nach dem Abfiltrieren mit etwas Wasser versetzt und der Krystallisation überlassen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man gelbe Nadeln, die bei 223° schwach grün, dann immer dunkler werden und bei 231° eine tief schwarzgrüne, durchsichtige Schmelze liefern. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit hellgelber Farbe. Der feste Körper fluoresciert in der Analysen-Quarzlampe braun. Die Ausbeute ist gering.

2.863 mg Sbst.: 8.955 mg CO₂, 1.157 mg H₂O.

C₂₁H₁₂O₂ (296.1). Ber. C 85.11, H 4.09. Gef. C 85.32, H 4.52.

Einwirkung von Anthron auf Anthrachinon-tetrachlorid.

34 g 9.9.10.10-Tetrachlor-9.10-dihydro-anthracen werden mit 42 g Anthron in Xylol-Lösung schnell zum Sieden erhitzt. Während starker Chlorwasserstoff-Entwicklung scheiden sich derbe, weißgraue Krystalle ab. Nach 1 Stde. wird vom Auskrystallisierten (A) abgegossen. Aus der Mutterlauge fallen beim Abkühlen eine große Menge gelber, filziger Krystalle aus (B). Die Fraktion A wird mit Äther gewaschen (26 g) und aus Xylol umkrystallisiert. Die so erhaltenen, hellgelben Prismen schmelzen unt. Zers. und Dunkelfärbung bei 240—248°. In alkohol. Kalilauge lösen sie sich mit orangebrauner Farbe, in konz. Schwefelsäure gelblich-grün, in der Hitze bordeauxrot. Diese Eigenschaften stimmen mit denen des Dianthrone überein.

1.592 g Sbst.: 0.5078 g CO₂, 0.0655 g H₂O.

C₂₈H₁₈O₂ (386.14). Ber. C 87.02, H 4.70. Gef. C 86.99, H 4.60.

Die Fraktion B (25 g) wird wiederholt zur Trennung von noch geringen Mengen darin enthaltenem Dianthron aus Eisessig fraktioniert krystallisiert. Die so erhaltenen gelben, filzigen Nadeln schmelzen bei 209° und sind nach diesen Eigenschaften und nach der Halogen-Bestimmung 9.10-Dichloranthracen.

0.2022 g Sbst.: 0.2344 g AgCl.

C₁₄H₈Cl₂ (246.98). Ber. Cl 28.72. Gef. Cl 28.68.

Die hier angegebenen Mikro-elementaranalysen wurden in dankenswerter Weise von Hrn. Dr. Ing. Max Boëtius ausgeführt.