

Alkohol ziemlich gut, am leichtesten aber in Aceton löslich. In Soda ist sie unlöslich. Die alkohol. Lösung wird weder durch Eisenchlorid, noch durch Chlorkalk gefärbt. Die Substanz enthält kein Krystallwasser.

0.0728 g Sbst.: 0.1716 g CO<sub>2</sub>, 0.0373 g H<sub>2</sub>O. — 0.0484 g Sbst.: 0.1142 g CO<sub>2</sub>, 0.0257 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 64.66, H 5.63. Gef. C 64.38, 64.35, H 5.74, 5.94.

Kryoskopie: 0.2022 g Sbst. in 11.5806 g Lösungsmittel (Phenol): Δ = 0.26°.

C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>. Ber. Mol.-Gew. 538.2. Gef. Mol.-Gew. 510.4.

Methoxyl-Bestimmung: 0.0258 g Sbst.: 0.0552 g AgJ (nach Zeisel). — 0.0287 g Sbst.: 0.0611 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>O 28.81. Gef. CH<sub>3</sub>O 28.27, 28.13.

#### 469. Edward de Barry Barnett und Norman Frederick Goodway: Beiträge zur Kenntnis der Anthracen-Derivate (II. Mittel.).

[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1930.)

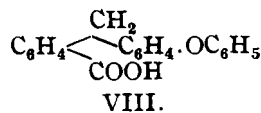
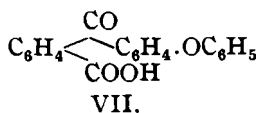
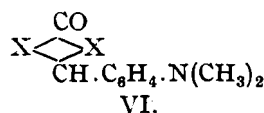
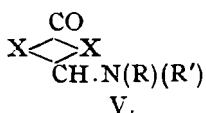
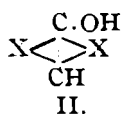
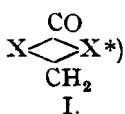
Zu dem Zweck, uns weiteren Aufschluß über den Einfluß von Substituenten in den seitlichen Ringen auf die Reaktionen der Atome und Gruppen in *meso*-Stellung zu verschaffen, wurden Versuche angestellt, 1.5-Dimethoxy-anthrachinon zu dem entsprechenden Anthron zu reduzieren. Diese waren nicht von Erfolg begleitet, da trotz zahlreicher Ansätze sowohl in saurer, wie in alkalischer Lösung weder 1.5-Dimethoxy-anthron, noch 1.5-Dimethoxy-anthracen erhalten werden konnte. Wir wandten uns darauf dem jetzt technisch hergestellten und dementsprechend leicht zugänglichen 1.5-Diphenoxy-anthrachinon zu. Hier stießen wir wiederum auf unerwartete Schwierigkeiten bei der Reduktion, und das Anthron konnte weder nach der üblichen Zinn-Salzsäure-Methode, noch nach der Aluminiumpulver-konz.-Schwefelsäure-Methode gewonnen werden. Bei letzterer resultierte ein in Wasser völlig lösliches Produkt, das wahrscheinlich ein Cöroxoniumsalz ist. Das Anthron wurde indessen in befriedigender Ausbeute durch Reduktion mit Stannochlorid und Salzsäure in Eisessig erhalten. Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid und Benzylmagnesiumchlorid wurde es unverändert wiedergewonnen; die reichliche Gasentwicklung, die im ersteren Fall erfolgte, ließ eher die Anthranol- (II) als die Anthron-Struktur vermuten. Versuche, ein Mono- oder ein Dibenzyl-anthron durch Kochen mit Benzylchlorid und Ätznatron zu gewinnen, ergaben nur harzige Produkte und unverändertes Ausgangsmaterial.

1.5-Diphenoxy-anthron läßt sich leicht bromieren, das so gewonnene Brom-anthron (III) gleicht dem 1.5-Dichlor-brom-anthron<sup>1)</sup> mehr, als dem Brom-anthron selbst<sup>2)</sup>. Es liefert leicht das Äthoxy-anthron IV, und durch Einwirkung von Piperidin, Anilin, Monomethyl- und Di-

<sup>1)</sup> Barnett, Cook u. Matthews, B. 58, 976 [1925].

<sup>2)</sup> Barnett, Cook u. Grainger, Journ. chem. Soc. London 121, 2059 [1922].

methyl-anilin werden gut krystallisierende, stickstoff-haltige Verbindungen (V und VI) erhalten.



\*j X = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Augenscheinlich stützen diese Resultate die von Barnett und Wiltshire<sup>3)</sup> aufgestellte Theorie der *peri*-Koordination; aber im Hinblick auf die widersprechenden Resultate, die kürzlich der eine von uns erhielt, erscheint es angebracht, die theoretischen Erörterungen auf einen späteren Zeitpunkt zu verschieben.

Mit der Absicht, uns Aufschluß über den Einfluß einer Phenoxygruppe in  $\beta$ -Stellung zu verschaffen, kondensierten wir Phthalsäureanhydrid mit Diphenyläther. Die entstandene Phthaloylsäure (VII) wurde durch Schwefelsäure nicht in das Anthrachinon übergeführt, ließ sich aber leicht zu der Diphenylmethan-carbonsäure (VIII) reduzieren. Versuche, diese Säure in das Anthron überzuführen, blieben jedoch erfolglos.

### Beschreibung der Versuche.

1.5-Dimethoxy-anthrachinon wurde nach der in der Patent-Literatur<sup>4)</sup> beschriebenen, aber wie folgt modifizierten Methode hergestellt: 200 g anthrachinon-1.5-disulfonsaures Natrium und 300 g Ätznatron werden 40 Stdn. unter ständigem Rühren mit 3 l Methanol gekocht. Der entstandene Niederschlag wurde sorgfältig mit siedendem Wasser extrahiert und der Rückstand (ca. 30 g) dann aus Eisessig und aus Xylol umkrystallisiert. Die so gewonnenen, blaßgelben Krystalle schmelzen bei 241°.

0.2818 g Sbst.: 0.7373 g CO<sub>2</sub>, 0.1205 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.4, H 4.78. Gef. C 71.6, H 4.48.

1.5-Diphenoxy-anthron (I oder II): 50 g 1.5-Diphenoxy-anthrachinon, 100 g Stannochlorid, 100 ccm konz. Salzsäure und 1500 ccm Eisessig werden etwa 2 Stdn. unter Rückfluß im Sieden erhalten, bis eine klare, aber dunkel gefärbte Lösung entstanden ist. Diese wurde filtriert, mit 200 ccm heißem Wasser verdünnt und abgekühlt. Die so erhaltenen gelben Krystalle wurden durch Umlösen aus wäßrigem Aceton und aus Benzol gereinigt und schmolzen dann bei 166°.

0.1576 g Sbst.: 0.4764 g CO<sub>2</sub>, 0.0677 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 82.5, H 4.76. Gef. C 82.4, H 4.77.

1.5-Diphenoxy-anthranylacetat: Das oben beschriebene Anthron wurde auf dem Wasserbade nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-

<sup>3)</sup> B. 62, 3063 [1929].

<sup>4)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 156762.

Methode acetyliert und die entstandenen gelben Krystalle aus Cyclohexan umgelöst. Sie schmolzen dann bei 165°.

0.1488 g Sbst.: 0.4356 g CO<sub>2</sub>, 0.0664 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 80.0, H 4.76. Gef. C 79.9, H 4.85.

1.5-Diphenoxy-10-brom-anthron (III): Als 3.2 g mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom zu 7.5 g in Schwefelkohlenstoff suspendiertem 1.5-Diphenoxy-anthron gefügt wurden, fand schnell Bromierung statt. Nach 1/2 Stde. wurde Petroläther zugesetzt und der Niederschlag aus Benzol umkrystallisiert. Es bildeten sich gelbe Krystalle, die unter Gas-Entwicklung bei etwa 180–183° zu einer roten Flüssigkeit schmolzen.

0.1514 g Sbst.: 0.3798 g CO<sub>2</sub>, 0.0521 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. C 68.3, H 3.72. Gef. C 68.4, H 3.82.

1.5-Diphenoxy-10-äthoxy-anthron (IV): 5 g 1.5-Diphenoxybrom-anthron und 2 g Calciumcarbonat wurden 6 Stdn. unter Rückfluß mit 100 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Abkühlen wurde der Niederschlag gesammelt und das Calciumcarbonat durch Behandlung mit kalter, sehr verd. Salzsäure entfernt. Der Rückstand wurde aus Cyclohexan umkrystallisiert und bildete dann farblose Krystalle, die an der Oberfläche schnell hellrosa wurden. Sie schmolzen bei 148°.

0.1501 g Sbst.: 0.4378 g CO<sub>2</sub>, 0.0725 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 79.6, H 5.21. Gef. C 79.5, H 5.37.

1.5-Diphenoxy-10-äthoxy-anthranylacetat: Die Verbindung wurde nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode aus dem obigen Anthron gewonnen. Sie schied sich aus Toluol in gelben Krystallen, Schmp. 238°, ab.

0.1518 g Sbst.: 0.4302 g CO<sub>2</sub>, 0.0724 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 77.6, H 5.17. Gef. C 77.3, H 5.30.

1.5-Diphenoxy-10-piperidino-anthron (V, R, R' = C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>): Als 2 ccm Piperidin, die mit 2 ccm Chloroform verdünnt waren, zu 2 g 1.5-Diphenoxy-anthron, die in 5 ccm Chloroform suspendiert waren, gefügt wurden, fand Wärme-Entwicklung statt, und es wurde eine klare Lösung erhalten. Nach 1/2 Stde. wurde die Lösung mit Wasser ausgewaschen und das Chloroform durch Verdampfen entfernt. Der Rückstand schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Cyclohexan bei 136°.

0.1498 g Sbst.: 0.4442 g CO<sub>2</sub>, 0.0827 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 80.7, H 5.86. Gef. C 80.9, H 6.13.

1.5-Diphenoxy-10-anilino-anthron (V, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = H): 5 g 1.5-Diphenoxy-10-brom-anthron wurden zu 10 ccm Anilin gefügt. Nachdem das Gemisch 4 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen worden war, wurde der teigigen Masse Äther zugesetzt und der Niederschlag mit Äther und mit Wasser ausgewaschen. Durch Umlösen aus Aceton wurden gelbe Krystalle erhalten, die bei 159° unt. Zers. schmolzen.

0.1514 g Sbst.: 0.4547 g CO<sub>2</sub>, 0.0718 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 81.9, H 4.9. Gef. C 81.9, H 5.15.

1.5-Diphenoxy-10-[N-methyl-anilino]-anthron (V, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>): 5 g 1.5-Diphenoxy-10-brom-anthron wurden mit 15 ccm Monomethyl-anilin vermischt und dann 4 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen; der beim Verdünnen des Ganzen mit einem

Gemisch von Methanol und Äther entstandene Niederschlag bildete nach dem Umlösen aus Aceton gelbe Krystalle, die nach vorhergehendem Sintern bei 159° schmolzen.

0.1518 g Subst.: 0.4561 g CO<sub>2</sub>, 0.0757 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 82.0, H 5.18. Gef. C 81.9, H 5.54.

1.5-Diphenoxy-10-[*p*-dimethylamino-phenyl]-anthron (VI): 5 g 1.5-Diphenoxy-10-brom-anthron und 15 ccm *N*-Dimethyl-anilin wurden 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt und das Reaktionsprodukt dann abgekühlt und mit Methanol verdünnt. Der entstandene Niederschlag bildete nach dem Umkrystallisieren aus Aceton und aus Benzol ein nur ganz schwach gelbes Pulver, das bei 205° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmolz.

0.1506 g Subst.: 0.4536 g CO<sub>2</sub>, 0.0776 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>34</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 82.1, H 5.43. Gef. C 82.1, H 5.72.

4'-Phenoxy-benzophenon-1-carbonsäure (VII): 120 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid wurden langsam bei gewöhnlicher Temperatur zu 75 g Phthalsäure-anhydrid und 85 g Diphenyläther in 250 ccm Schwefelkohlenstoff gefügt. Nach dem Aufbewahren über Nacht wurde das Gemisch in sehr viel verd. Salzsäure gegossen, dann der Schwefelkohlenstoff und die anderen flüchtigen Substanzen durch Dampf-Destillation entfernt. Der so entstandene Niederschlag wurde in Natriumcarbonat gelöst, aus der filtrierten Lösung durch Salzsäure wieder ausgefällt und schließlich durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Es bildeten sich farblose Krystalle, die bei 162° schmolzen.

0.2123 g Subst.: 0.5866 g CO<sub>2</sub>, 0.0898 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 75.5, H 4.40. Gef. C 75.4, H 4.70.

4'-Phenoxy-diphenylmethan-1-carbonsäure (VIII): Die Reduktion der oben beschriebenen Säure wurde erreicht durch Erhitzen von 25 g mit 50 g Zinkstaub, 200 ccm konz. Ammoniak (*d* = 0.88) und 100 ccm Wasser auf dem Wasserbade, bis ungefähr nach 20 Stdn. eine filtrierte Probe beim Ansäuern einen in verd. Natriumcarbonat-Lösung vollständig löslichen Niederschlag ergab. Die beim Ansäuern des Filtrats erhaltene rohe Säure wurde in Soda aufgenommen, die filtrierte Lösung angesäuert und der Niederschlag aus Cyclohexan umkrystallisiert. Die farblosen Krystalle schmolzen bei 128°.

0.1521 g Subst.: 0.4394 g CO<sub>2</sub>, 0.0740 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 78.9, H 5.26. Gef. C 78.8, H 5.40.

Der eine von uns (E. de Barry Barnett) möchte den Imperial Chemical Industries Ltd. seinen Dank aussprechen für die Überlassung von 1.5-Diphenoxy-anthrachinon und für eine finanzielle Unterstützung, durch die ein Teil der anderen Kosten dieser Untersuchung bestritten werden konnte.