

6. Edward de Barry Barnett und John Alexander Low: Beiträge zur Kenntnis der Anthracen-Derivate (III. Mitteil.).

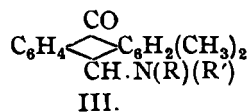
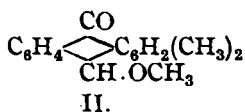
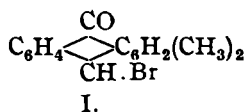
[Aus dem Sir John Cass Technical Institute, London.]

(Eingegangen am 12. November 1930.)

Längere Zeit in unseren Laboratorien durchgeführte Untersuchungen über die Reaktionen einiger Anthracen-Derivate führten zu der Annahme¹⁾, daß der tiefgehende Einfluß, den Chlor-Atome in α -Stellungen ausüben, ihrer Koordination zu einem Wasserstoff-Atom in *peri-meso*-Stellung zuzuschreiben ist²⁾. Im Hinblick auf die Unsicherheit, die noch über den Wert der Elektronen-Formeln zur Erklärung von Reaktionen von organischen Verbindungen besteht, wurde diese Annahme mit Vorbehalt ausgesprochen, und obwohl sie in Übereinstimmung mit jedem während der letzten 10 Jahre erhaltenen experimentellen Ergebnis stand, so wurde es doch für wesentlich gehalten, die obige Annahme einer so weit als möglich gehenden Prüfung zu unterziehen.

Die erste Reihe von Versuchen³⁾ bestand in einer eingehenderen Untersuchung von *Bz*-Chlor-Verbindungen; in allen diesen Fällen war die eintretende Reaktion die unter Annahme einer *peri*-Koordination zu erwartende. Die Ausdehnung der Versuche auf 1,5-Diphenoxy-Verbindungen⁴⁾, bei denen ebenfalls *peri*-Koordination vermutet wurde, lieferte eine weitere Stütze, obwohl unvorhergesehene experimentelle Schwierigkeiten bewirkten, daß der Beweis weniger vollkommen war, als wir gehofft hatten.

Da es unverkennbar wünschenswert war, zu zeigen, daß die durch eine koordinierte Gruppe bewirkten Eigenschaften durch eine nicht-koordinierte Gruppe in derselben Stellung nicht hervorgerufen werden, wurde nunmehr eine Untersuchung der α -Methyl-anthracene unternommen und das leicht zugängliche 1,4-Dimethyl-anthracen für die erste Reihe der Versuche gewählt. Das unerwartete Resultat dieser Versuche zeigte, daß eine α -Methyl-Gruppe einen sehr ähnlichen Einfluß ausübt, wie ein α -Chlor-Atom. So liefert 1,4-Dimethyl-10-brom-anthron (I) leicht eine Methoxy-Verbindung (II)⁵⁾ und reagiert mit Basen (Piperidin Anilin, Methyl-anilin und Dimethyl-anilin) unter Bildung von stickstoffhaltigen Produkten (III)⁶⁾.



Das Brom Derivat gibt auch sehr glatt die Friedel-Craftssche Reaktion mit Benzol⁷⁾, und das entstandene 1,4-Dimethyl-10-phenyl-an-

¹⁾ Barnett u. Wiltshire, B. **62**, 3063 [1929].

²⁾ Eine ähnliche Annahme von *peri*-Koordination machten kürzlich Gibson und Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London **1930**, 1622; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 1012 [1930], mit Bezug auf Phenarsazin-Derivate.

³⁾ Barnett u. Mitarbeiter, B. **62**, 3072 [1929], **63**, 472, 1114, 1690 [1930].

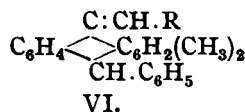
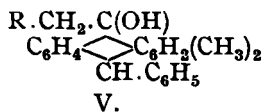
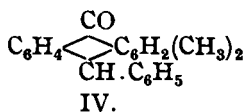
⁴⁾ Barnett u. Goodway, B. **63**, 3048 [1930].

⁵⁾ vergl. K. H. Meyer, A. **379**, 68 [1911].

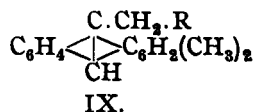
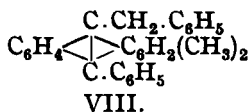
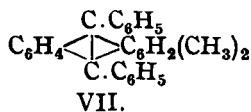
⁶⁾ vergl. Barnett, Cook u. Grainger, Journ. chem. Soc. London **121**, 2059 [1922].

⁷⁾ vergl. Barnett u. Cook, Journ. chem. Soc. London **123**, 2631 [1923].

thron (IV) liefert bei der Behandlung mit Methyl-magnesiumjodid und mit Benzyl-magnesiumchlorid Carbinole (V, nicht isoliert), die unter dem katalytischen Einfluß von Wasserstoff-Ionen keine transanellare Wasser-Abspaltung erleiden, sondern in Alkylden-Verbindungen (VI) übergehen, deren Struktur bewiesen ist einmal durch ihre völlige Farblosigkeit und das Fehlen von Fluorescenz, dann bei der Methylen-Verbindung (VI, R = H) durch ihre Oxydation zum 1.4-Dimethyl-10-phenyl-anthron (IV).

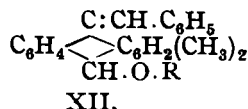
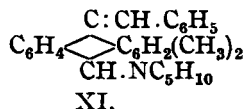
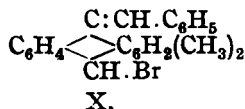


Daß Verbindungen des Typus V indessen sehr leicht transanellare Wasser-Abspaltung erleiden können, wenn die Bildung eines Alkylden-Derivates unmöglich ist, zeigt sich durch die sehr glatte Bildung von 1.4-Dimethyl-9.10-diphenyl-anthracen (VII) durch Einwirkung von Säuren auf das Reaktionsprodukt aus 1.4-Dimethyl-10-phenyl-anthron und Phenyl-magnesiumbromid und die unten beschriebene Bildung von 1.4-Dimethyl-anthracen.



Ferner liefert die Benzyliden-Verbindung (VI, R = C₆H₅) beim Kochen mit etwas Salzsäure enthaltender Essigsäure eine gelbe und stark fluoreszierende Substanz; wahrscheinlich bildet sich hierbei die Verbindung VIII⁸⁾, wenn auch diese Verbindung ihrer geringen Krystallisations-Fähigkeit wegen nicht rein erhalten werden konnte.

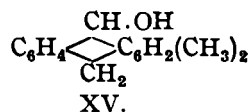
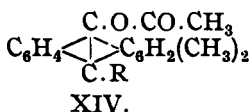
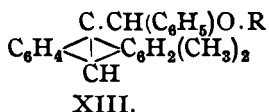
Durch Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid und von Benzyl-magnesiumchlorid auf 1.4-Dimethyl-anthron und darauf folgende Behandlung mit Salzsäure wurden das schwach gelbe und stark fluoreszierende 1.4.9-Trimethyl-anthracen (IX, R = H) und 1.4-Dimethyl-9-benzyl-anthracen (IX, R = C₆H₅) erhalten. Letzteres lieferte eine Monobrom-Verbindung (X), die farblose und nicht fluoreszierende Derivate mit Piperidin (XI), sowie mit Methyl- und Äthylalkohol (XII) ergab.



Diese letzteren Verbindungen gingen beim Kochen mit etwas Salzsäure enthaltendem Methyl- oder Äthylalkohol in sehr leicht lösliche, gelbe, fluoreszierende Substanzen über, die wegen Mangel an Krystallisations-Fähigkeit nicht rein erhalten werden konnten, die aber in Analogie mit den

⁸⁾ vergl. Barnett u. Cook, B. 61, 314 [1928]; Bergmann, B. 63, 1037 [1930].

entsprechenden 1.5- und 1.4-Dichlor-Verbindungen⁹⁾ wahrscheinlich ω -Alkoxy-Struktur (XIII) besitzen.



Es gelang v. Braun und Bayer¹⁰⁾ nicht, 1.4-Dimethyl-anthron durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat zu acetylieren, doch wurde das Anthranylacetat (XIV, R = H) leicht nach der Pyridin-Acetanhydrid-Methode erhalten, obwohl das entsprechende 1.4-Dimethyl-10-phenyl-anthranylacetat (XIV, R = C₆H₅) nicht gewonnen werden konnte, und das Anthron nach 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade mit Pyridin und Acetanhydrid unverändert wiedergewonnen wurde. Man sieht also, daß 1.4-Dimethyl-10-phenyl-anthron der Acetylierung stärkeren Widerstand entgegengesetzt, als 1.5-Dichlor-10-phenyl-anthron¹¹⁾.

1.4-Dimethyl-anthron liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak auf dem Wasserbade das Dihydro-anthranol (XV), das durch katalytische Dehydratation in Gegenwart von Wasserstoff-Ionen sehr leicht in 1.4-Dimethyl-anthracen übergeht. Dieses addiert sofort Brom, doch ist das entstandene Dibromid unbeständig. Es gibt bei gewöhnlicher Temperatur langsam Bromwasserstoff ab und beim Kochen mit Benzol sowohl Bromwasserstoff als auch Brom. In dieser Beziehung steht es dem unbeständigen Anthracen-dibromid¹²⁾ viel näher, als den beständigen 1.4- und 1.5-Dichlor-anthracen-dibromiden, doch ist dies noch nicht näher untersucht worden.

Nach allem diesem ist es klar, daß trotz der Unmöglichkeit einer *peri*-Koordination die Derivate des 1.4-Dimethyl-anthracens den entsprechenden Derivaten des 1.4-, 1.5- und 4.5-Dichlor-, sowie des 1.5-Diphenoxy-anthracens viel ähnlicher sind als denen des Anthracens selbst. Da die Annahme, daß die Abweichung von den „normalen Anthracen-Eigenschaften“ bei den Methyl-Derivaten durch andere Ursachen als bei den Chlor-Derivaten bedingt werden könne, ungerechtfertigt erscheint, so muß man daraus schließen, daß die Hypothese einer *peri*-Koordination, trotz des umfangreichen, zu ihren Gunsten angesammelten Beweismaterials, doch unhaltbar ist. Im Hinblick auf den vollständigen Zusammenbruch der Elektronen-Formulierung bei den Anthracen-Derivaten wird es von Interesse sein, zu sehen, wie viele der Erklärungen durch Elektronen-Formulierung, die während der letzten Jahre von einigen Forscher-Schulen gegeben worden sind, einer gründlicheren und kritischeren Prüfung, als sie bisher gefunden haben, standhalten werden.

Eine ausgedehnte Untersuchung des Einflusses von *Bz*-Substituenten auf die *meso*-Stellung des Anthracen-Komplexes ist in unseren Laboratorien begonnen worden; wir haben nicht die Absicht, uns in der Zwischenzeit auf weitere theoretische Diskussionen einzulassen.

⁹⁾ Barnett u. Mitarbeiter, B. 60, 2353 [1927], 62, 423, 1969 [1929]; Cook, B. 60, 2366 [1927]; Journ. chem. Soc. London 1928, 2798.

¹⁰⁾ B. 59, 914 [1926].

¹¹⁾ Barnett u. Matthews, B. 59, 670 [1926].

¹²⁾ Barnett u. Cook, Journ. chem. Soc. London 125, 1084 [1924].

Beschreibung der Versuche.

2.5-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-2' ¹³): 90 g Aluminiumchlorid werden langsam zu 45 g Phthalsäure-anhydrid und 250 ccm *p*-Xylol gefügt; das Ganze wird über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt und dann in der üblichen Weise aufgearbeitet. Der Schmelzpunkt der Säure ist in der Literatur nicht verzeichnet; eine sorgfältig durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigte Probe schmolz bei 149°. Der Überschuß des wiedergewonnenen *p*-Xylols kann für weitere Darstellungen benutzt werden, aber nach mehreren Malen war das erhaltene Produkt weniger rein, vermutlich wegen Wanderung der Methylgruppen unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids¹⁴).

2.5-Dimethyl-[diphenyl-methan]-carbonsäure-2': Die obige Säure wurde auf dem Wasserbade mit durch Kupfersulfat aktiviertem Zinkstaub, Ammoniak und Ätznatron unter den üblichen Bedingungen reduziert, bis der beim Ansäuern erhaltene Niederschlag in verd. Natriumcarbonat-Lösung löslich war (nach ungefähr 20 Stdn.). Die rohe Säure wurde aus ihrer filtrierten Lösung in Natriumcarbonat wieder ausgefällt und schließlich durch Umlösen aus Benzol und aus Cyclohexan gereinigt. Sie bildete farblose Krystalle, Schmp. 136°.

0.1583 g Sbst.: 0.4638 g CO₂, 0.0966 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₂. Ber. C 80.0, H 6.67. Gef. C 79.9, H 6.78.

1.4-Dimethyl-anthron: Wenn die obige Säure mit kalter konz. Schwefelsäure behandelt wurde, so war infolge Sulfonierung die Ausbeute an Anthron sehr gering; das Anthron entstand jedoch in fast quantitativer Ausbeute, wenn 20 g auf dem Wasserbade mit 400 ccm 80-proz. Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung erhitzt wurden (ungefähr 1 Stde.). Der beim Aufgießen auf Eis erhaltene Niederschlag wurde aus einem Gemisch von Aceton und Methanol umkrystallisiert; er schmolz dann bei 116° und nicht bei 113°, wie v. Braun und Bayer¹⁵), die dieses Anthron nach einer anderen Methode herstellten, angeben.

1.4-Dimethyl-anthranylacetat (XIV, R = H): Die Verbindung wurde leicht erhalten, wenn das obige Anthron 2 Stdn. auf dem Wasserbade mit Pyridin und Acetanhydrid erhitzt wurde. Die aus Benzol erhaltenen Krystalle schmolzen bei 162° und waren fast farblos, obwohl sie gelbe und fluoreszierende Lösungen ergaben.

0.1506 g Sbst.: 0.4515 g CO₂, 0.0839 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₂. Ber. C 81.8, H 6.06. Gef. C 81.8, H 6.19.

1.4-Dimethyl-9.10-dihydro-anthranol (XV) und 1.4-Dimethyl-anthracen: 20 g 1.4-Dimethyl-anthron wurden auf dem Wasserbade mit 40 g Zinkstaub, 200 ccm Ammoniak (*d* = 0.880), 100 ccm Wasser und etwas Kupfersulfat erhitzt. Nach 1 Stde. wurden 50 ccm 30-proz. Ätznatron zugesetzt und das Erhitzen fortgesetzt, bis die Lösung fast farblos war (ungefähr 3 Stdn.). Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag mit siedendem Aceton extrahiert und das noch warme Filtrat mit heißem Wasser verdünnt, bis es sich eben trübte. Beim Abkühlen in einer Kältemischung schieden sich die Krystalle des 1.4-Dimethyl-9.10-dihydro-anthranols

¹³) vergl. Meyer, B. 15, 636 [1882]; Heller, B. 43, 2891 [1910]; Scholl u. Böttger, B. 63, 2135 [1930]; Gresly, A. 234, 234 [1886]; Elbs, Journ. prakt. Chem. [2] 41, 727 [1890].

¹⁴) vergl. Heller, l. c.

¹⁵) l. c.

aus. Sie schmolzen bei 134°, wie v. Braun und Bayer¹⁶⁾ angeben, die dieselbe Verbindung durch Reduktion von 1.4-Dimethyl-anthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak erhielten. Nach dem Zufügen weniger Tropfen konz. Salzsäure zu einer Lösung des obigen Anthrons in warmem Eisessig schied sich beim Abkühlen 1.4-Dimethyl-anthracen aus. Nach dem Reinigen mit verd. Methanol schmolz dieses bei 76°; v. Braun und Bayer¹⁷⁾ geben als Schmp. 74° an.

1.4.9-Trimethyl-anthracen (IX, R = H): 4.5 g Dimethyl-anthron wurden zu einer ätherischen Lösung von Methyl-magnesiumjodid aus 1.4 g (3 Mol.) Magnesium gefügt und in einer Kältemischung gekühlt. Nachdem das Gemisch über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt worden war, wurde das Ganze auf Eis und festes Ammoniumchlorid gegossen und der Äther aus der ausgewaschenen und filtrierten ätherischen Schicht entfernt. Das zurückbleibende Öl wurde bei gewöhnlicher Temperatur in etwas Eisessig gelöst und einige Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt. Die Krystalle, die sich nach 1-stdg. Aufbewahren ausschieden, wurden aus Methanol umgelöst. Sie schmolzen bei 81°, waren ganz hell gelb und gaben stark fluoescierende Lösungen. Eine vollständige Reinigung bereitete wegen der Leichtlöslichkeit des Kohlenwasserstoffs in den üblichen Lösungsmitteln Schwierigkeiten.

0.1528 g Sbst.: 0.5171 g CO₂, 0.1009 g H₂O.

C₁₇H₁₆. Ber. C 92.7, H 7.27. Gef. C 92.3, H 7.34.

1.4-Dimethyl-9-benzyl-anthracen (XIV, R = C₆H₅): Dieser hellgelbe und stark fluoescierende Kohlenwasserstoff wurde aus 1.4-Dimethyl-anthron und Benzyl-magnesiumchlorid (3 Mol.) wie oben beschrieben hergestellt. Nach dem Umlösen aus Benzol schmolz er bei 135°.

0.1531 g Sbst.: 0.5226 g CO₂, 0.0978 g H₂O.

C₂₃H₂₀. Ber. C 93.2, H 6.76. Gef. C 93.1, H 7.10.

1.4-Dimethyl-10-brom-9-benzyliden-9.10-dihydro-anthracen (X): Als wir mit Schwefelkohlenstoff verd. Brom (1 Mol.) zu 1.4-Dimethyl-9-benzyl-anthracen in CS₂-Lösung hinzufügten, wurde es in einer Kältemischung schnell aufgenommen; aber schon bevor das Präparat die gewöhnliche Temperatur erreichte, entwickelte sich ein wenig Bromwasserstoffsäure. Nachdem wir dann einige Minuten gelinde erwärmt hatten, um den Bromwasserstoff zu vertreiben, wurde das Ganze abermals in einer Kältemischung abgekühlt, mit Petroläther verdünnt, der Niederschlag gesammelt und mit Petroläther ausgewaschen. Die sehr hell gelben Krystalle, die aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther erhalten wurden, schmolzen bei 180°. Die Lösungen in neutralen Lösungsmitteln zeigten beim Erhitzen wieder verschwindendes Nachdunkeln.

0.1522 g Sbst.: 0.4111 g CO₂, 0.0732 g H₂O.

C₂₃H₁₈Br. Ber. C 73.6, H 5.07. Gef. C 73.7, H 5.34.

1.4-Dimethyl-9-benzyliden-10-piperidino-9.10-dihydro-anthracen (XI): Als 2 ccm Piperidin, das mit 2 ccm Chloroform verdünnt war, zu 2 g der obigen, in 5 ccm Chloroform suspendierten Brom-Verbindung gefügt wurden, fand Wärme-Entwicklung statt, und es bildete sich eine klare Lösung. Nach dem Abdampfen des Chloroforms wurde der gelatinöse

¹⁶⁾ l. c.

¹⁷⁾ l. c.

Niederschlag mit verd. Methanol behandelt und das entstandene Harz in einem Vakuum-Exsiccator getrocknet. Es ließ sich durch Umlösen aus Petroläther reinigen, obwohl seine Krystallisations-Fähigkeit sehr gering ist. Das farblose Produkt schmolz bei 150°.

0.0832 g Subst.: 0.2705 g CO₂, 0.0612 g H₂O.

C₂₈H₂₇N. Ber. C 88.6, H 7.65. Gef. C 88.7, H 8.17.

1.4 - Dimethyl - 9 - benzyliden - 10 - methoxy - 9,10 - dihydro-anthracen (XII, R = CH₃): 4 g der obigen Brom-Verbindung und 2 g Calciumcarbonat wurden 5 Stdn. mit 80 ccm Methanol zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser wurde das Calciumcarbonat durch Zusatz von sehr verd. Salzsäure gelöst und der gut ausgewaschene Niederschlag aus Methanol umgelöst. Die erhaltenen Krystalle schmolzen bei 118–119° und waren vollständig farblos. Ihre Lösungen zeigten bei der Untersuchung mit einer Bogenlampe keine wahrnehmbare Fluorescenz.

0.1507 g Subst.: 0.4868 g CO₂, 0.0953 g H₂O.

C₂₄H₂₂O. Ber. C 88.3, H 6.75. Gef. C 88.1, H 7.03.

1.4 - Dimethyl - 9 - benzyliden - 10 - äthoxy - 9,10 - dihydro-anthracen (XII, R = C₂H₅): Die Verbindung wurde aus der Brom-Verbindung, Calciumcarbonat und Äthylalkohol in ganz derselben Weise wie die oben beschriebene Methoxy-Verbindung erhalten. Umlösen aus Alkohol lieferte farblose Krystalle, die bei 130° schmolzen. Die Lösungen zeigten im Licht der Bogenlampe keine Fluorescenz.

0.1526 g Subst.: 0.4928 g CO₂, 0.0991 g H₂O.

C₂₆H₂₄O. Ber. C 88.2, H 7.06. Gef. C 88.1, H 7.21.

Als die Lösungen der obigen Alkoxy-Verbindungen in Methanol und Äthylalkohol mit etwas Salzsäure angesäuert und dann zum Sieden erhitzt wurden, färbten sie sich schnell gelb und fluorescierten, doch war es nicht möglich, ein reines Produkt zu isolieren.

1.4-Dimethyl-10-brom-anthron (I): Als mit etwas Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom (1 Mol.) zu in Schwefelkohlenstoff gelöstem 1.4-Dimethyl-anthron gefügt wurde, fand in einer Kältemischung schnell Bromierung statt. Nach dem Verdünnen mit Petroläther wurde der Niederschlag gesammelt und aus Benzol, dann aus Cyclohexan umgelöst. Es entstanden gelbe Krystalle, die sich beim Erhitzen auf ungefähr 160° zu einer dunkelroten Flüssigkeit zersetzten.

0.1486 g Subst.: 0.3478 g CO₂, 0.0595 g H₂O.

C₁₆H₁₃OBr. Ber. C 63.8, H 4.32. Gef. C 63.8, H 4.45.

1.4-Dimethyl-10-piperidino-anthron (III, R, R' = C₅H₁₀): Eine heftige Reaktion unter Wärme-Entwicklung und Bildung einer klaren Lösung erfolgte, als 2 ccm Piperidin, die mit 2 ccm Chloroform verdünnt waren, zu in 5 ccm Chloroform suspendiertem 1.4-Dimethyl-10-brom-anthron gefügt wurden. Die farblosen Krystalle, die sich beim Verdünnen mit Methanol abschieden, wurden aus Alkohol umgelöst und schmolzen dann bei 133°. Sie gaben beim Kochen mit alkohol. Alkali mit oder ohne Zusatz von Piperidin keine Färbung.

0.1499 g Subst.: 0.4522 g CO₂, 0.1020 g H₂O.

C₂₁H₂₂ON. Ber. C 82.6, H 7.54. Gef. C 82.3, H 7.56.

1.4-Dimethyl-10-anilino-anthron (III, R = C₆H₅, R' = H): Als 3 g 1.4-Dimethyl-10-brom-anthron zu 10 ccm Anilin gefügt wurden,

fand Wärme-Entwicklung statt. Nach 2-stdg. Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur wurde verd. Aceton zugesetzt, der Niederschlag gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen, leuchtend gelben Krystalle schmolzen bei 192°.

0.1520 g Sbst.: 0.4687 g CO₂, 0.0876 g H₂O.

C₂₃H₁₉ON. Ber. C 84.3, H 6.07. Gef. C 84.1, H 6.40.

1.4-Dimethyl-10-[N-methyl-anilino]-anthron (III, R = C₆H₅, R' = CH₃), wurde aus 1.4-Dimethyl-10-brom-anthron und N-Methylanilin in derselben Weise hergestellt wie die oben beschriebene Anilin-Verbindung. Die glitzernden gelben Krystalle, die sich aus Aceton aus-schieden, schmolzen bei 179°.

0.1545 g Sbst.: 0.4778 g CO₂, 0.0924 g H₂O.

C₂₃H₂₁ON. Ber. C 84.4, H 6.42. Gef. C 84.3, H 6.64.

1.4-Dimethyl-10-[p-dimethylamino-phenyl]-anthron: 3 g 1.4-Dimethyl-10-brom-anthron wurden zu 10 ccm N-Dimethylanilin gefügt. Nachdem das Gemisch 30 Min. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen worden war, wurde es auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis eine klare Lösung entstand. Nach 4-stdg. Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur wurde verd. Aceton zugesetzt und der Niederschlag zuerst aus Methanol und dann aus einem Gemisch von Benzol und Leicht-benzin umgelöst. Die fast farblosen Krystalle schmolzen bei 154°.

0.1522 g Sbst.: 0.4713 g CO₂, 0.0960 g H₂O.

C₂₄H₂₃ON. Ber. C 84.4, H 7.01. Gef. C 84.4, H 7.01.

1.4-Dimethyl-10-methoxy-anthron (II): 6 g 1.4-Dimethyl-10-brom-anthron und 3 g Calciumcarbonat wurden 9 Stdn. mit 100 ccm Methanol zum Sieden erhitzt, die abgekühlte Lösung mit Wasser ver-dünnt und das Calciumcarbonat durch Zusatz von sehr verd. Salzsäure entfernt. Der Niederschlag war nach dem Umlösen aus Methylalkohol farblos und schmolz bei 76°.

0.1541 g Sbst.: 0.4563 g CO₂, 0.0888 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₂. Ber. C 80.9, H 6.35. Gef. C 80.8, H 6.40.

1.4-Dimethyl-10-phenyl-anthron (IV): 10 g fein gepulvertes Alu-miniumchlorid wurden langsam zu 9 g 1.4-Dimethyl-10-brom-an-thron und 50 ccm Benzol gefügt. Nach dem Aufbewahren über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Ganze in verd. Salzsäure gegossen. Das Benzol wurde durch Wasserdampf-Destillation entfernt, der Nieder-schlag aus verd. Aceton (Tierkohle) und aus Benzol umgelöst. Das Produkt war dann farblos und schmolz bei 144°. Beim Kochen mit alkohol. Alkali entstand eine orange Färbung, doch wurde das Anthron nach 2-stdg. Er-hitzen mit Pyridin und Acetanhydrid auf dem Wasserbade unverändert wiedergewonnen.

0.1521 g Sbst.: 0.4937 g CO₂, 0.0830 g H₂O.

C₂₂H₁₈O. Ber. C 88.6, H 6.04. Gef. C 88.5, H 6.08.

1.4-Dimethyl-9-methylen-10-phenyl-9,10-dihydro-anthracen (VI, R = H): 6 g 1.4-Dimethyl-10-phenyl-anthron wurden zu einer ätherischen Lösung von Methyl-magnesiumjodid aus 1.4 g (3 Mol.) Magnesium gefügt und in einer Kältemischung gekühlt. Nach dem Aufbewahren über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Ganze auf Eis und festes Ammoniumchlorid gegossen und das nach dem Eindampfen

der ausgewaschenen und filtrierten ätherischen Lösung zurückbleibende Öl in Eisessig gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einigen Tropfen konz. Salzsäure behandelt. Der Rückstand schmolz nach dem Umlösen aus Benzol bei 129°; er war farblos, und seine Lösungen zeigten im Licht der Bogenlampe keine Fluoreszenz.

0.1512 g Sbst.: 0.5169 g CO₂, 0.0965 g H₂O.

C₂₃H₂₀. Ber. C 93.2, H 6.76. Gef. C 93.2, H 7.09.

Beim Oxydieren von 1 g des obigen Kohlenwasserstoffs in 25 ccm warmem Eisessig durch langsames Zufügen von CrO₃ (1 g) in verd. Essigsäure entstand 1.4-Dimethyl-10-phenyl-anthron, das durch direkten Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert wurde.

Beim Kochen des Kohlenwasserstoffes mit salzsäure-haltigem Eisessig wurde die Lösung schnell gelb und fluorescierend, doch wurde das Produkt, das ein Gemisch einer farblosen und einer gelben Substanz zu sein schien, nicht näher untersucht.

1.4-Dimethyl-9-benzyliden-10-phenyl-9,10-dihydro-anthracen (VI, R = C₆H₅): Die Verbindung wurde aus 1.4-Dimethyl-10-phenyl-anthron und Benzyl-magnesiumchlorid in derselben Weise erhalten wie die obige Methylen-Verbindung. Sie schied sich aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in farblosen Krystallen vom Schmp. 170° aus. Ihre Lösungen zeigten im Licht der Bogenlampe keine Fluoreszenz.

0.1539 g Sbst.: 0.5272 g CO₂, 0.0920 g H₂O.

C₂₉H₃₄. Ber. C 93.5, H 6.45. Gef. C 93.5, H 6.64.

1.4-Dimethyl-9,10-diphenyl-anthracen (VII): 6 g 1.4-Dimethyl-10-phenyl-anthron wurden zu einer Lösung von Phenyl-magnesiumbromid aus 1.4 g (3 Mol.) Magnesium gefügt und in einer Kältemischung gekühlt. Nach dem Aufbewahren über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur wurde die dunkelrote Lösung auf Eis und festes Ammoniumchlorid gegossen und die ausgewaschene und filtrierte ätherische Lösung eingedampft. Beim Zufügen einiger Tropfen konz. Salzsäure zu einer Lösung des zurückgebliebenen Öls in kaltem Eisessig schieden sich schnell Krystalle ab. Beim Umlösen aus Cyclohexan wurden hellgelbe, seidige Nadeln vom Schmp. 189° erhalten. Die Lösung zeigte im Licht der Bogenlampe eine sehr lebhaft blaue Fluoreszenz.

0.1523 g Sbst.: 0.5239 g CO₂, 0.0863 g H₂O.

C₂₈H₂₂. Ber. C 93.9, H 6.14. Gef. C 93.8, H 6.30.

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