

78. Edward de Barry Barnett und Frank Carlisle Marrison: Beiträge zur Kenntnis der Anthracen-Derivate (IV. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 5. Januar 1931.)

Eine Untersuchung des 1.4-Dimethyl-anthrone¹⁾ zeigte, daß die anomalen Eigenschaften, die bis dahin mit der Gegenwart von Chloratomen oder Phenoxygruppen²⁾ in α -Stellung in Verbindung gebracht wurden, auch von Methylgruppen in α -Stellung hervorgerufen werden, und daß daher die von dem einen von uns³⁾ ausgesprochene Annahme, diese „ α -Eigenschaften“ seien der Gegenwart einer *peri*-koordinierten Bindung zuzuschreiben, nicht länger haltbar ist.

Es erschien uns nun von besonderem Interesse, zu prüfen, ob „ α -Eigenschaften“ in irgendeinem Umfang auch durch Gruppen in β -Stellung hervorgerufen werden können; von diesem Gesichtspunkt aus haben wir eine Untersuchung der leicht zugänglichen 2.3-Dimethylverbindungen ausgeführt.

Die Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit *o*-Xylol ist bereits von F. Meyer⁴⁾, Elbs⁵⁾, Willgerodt und Maffezzoli⁶⁾, Heller⁷⁾, Limpricht⁸⁾ und Fairbourne⁹⁾ untersucht worden und führt, wie der zuletzt genannte Forscher definitiv festgestellt hat, zur Bildung nur einer Phthaloylsäure (I), obwohl diese bei der Dehydratation ein Gemisch von zwei Chinonen (II und III, ersteres als Hauptprodukt) liefert.

2.3-Dimethyl-anthron (V) entsteht glatt sowohl durch Reduktion des Chinons nach der üblichen Zinn-Salzsäure-Methode, als auch durch Reduzieren der Phthaloylsäure und darauffolgende Wasser-Abspaltung aus der entstandenen Diphenyl-methan-carbonsäure (IV). Limpricht hat bereits versucht, das Anthron nach der letzteren Methode darzustellen, jedoch ohne Erfolg, weil er die Wasser-Abspaltung unter viel zu stark wirkenden Reaktions-Bedingungen vornahm. 2.3-Dimethyl-anthron reagiert normal mit Methyl-magnesiumjodid und Benzyl-magnesiumchlorid unter Bildung von Dihydro-anthranolen (nicht isoliert), die bei der Dehydratation nach der üblichen Methode mit salzsäure-haltiger Essigsäure das stark fluoreszierende 2.3.9-Trimethyl-anthracen (VI, R = CH₃, X = H) und 2.3-Dimethyl-9-benzyl-anthracen (VI, R = C₆H₅.CH₂, X = H) ergeben. Letzteres läßt sich sehr leicht bromieren zu einer Monobromverbindung, die das 10-Brom-2.3-dimethyl-9-benzyl-anthracen (VI, R = C₆H₅.CH₂, X = Br) sein muß, da das Bromatom unbeweglich ist. In dieser Beziehung unterscheidet sich 2.3-Dimethyl-9-benzyl-anthracen von dem isomeren 1.4-Dimethyl-9-benzyl-anthracen, da

¹⁾ Barnett u. Low, B. **64**, 49 [1931].

²⁾ Barnett u. Goodway, B. **63**, 3048, [1930].

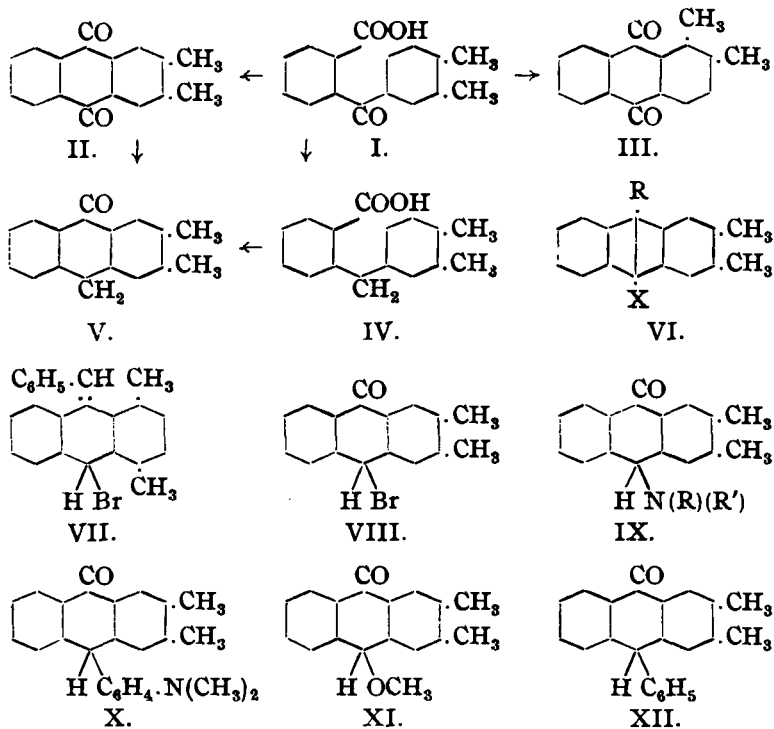
³⁾ Barnett u. Wiltshire, B. **62**, 3063 [1929]. ⁴⁾ B. **15**, 636 [1882].

⁵⁾ B. **20**, 1361 [1887]; Journ. prakt. Chem. [2] **41**, 1 [1890].

⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **82**, 205 [1910]. ⁷⁾ B. **43**, 2390 [1910].

⁸⁾ A. **312**, 100 [1900]. ⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **119**, 1573 [1921].

das letztere bei der Bromierung 10-Brom-1.4-dimethyl-9-benzyliden-9,10-dihydro-anthracen (VII)¹⁰ liefert.



Das 2.3-Dimethyl-10-brom-anthron (VIII) zeigt deutliche, obwohl schwache „ α -Eigenschaften“. So reagiert es glatt mit Piperidin, Anilin und *N*-Dimethyl-anilin unter Bildung von stickstoff-haltigen Substanzen (IX und X)¹¹, und obwohl es dem 9-Brom-anthron selbst darin ähnlich ist, daß es bei längerem Kochen mit Methanol unreine und schwer lösliche Substanzen liefert, so kann die Methoxyverbindung (XI) doch leicht erhalten werden, wenn die Zeit des Kochens auf 15 Min. beschränkt wird — eine Zeit, die bei einem Brom-anthron mit wahren „ α -Eigenschaften“ ganz unzureichend und beim Brom-anthron selbst ganz übermäßig lang wäre¹²). Ferner reagiert 2.3-Dimethyl-10-brom-anthron sehr glatt mit Benzol und Aluminiumchlorid, doch läßt sich das 2.3-Dimethyl-10-phenyl-anthron (XII) leicht acetylieren und methylieren (XIII, X = CO.CH₃ und CH₃); es gleicht in diesem Fall dem Phenyl-anthron¹³ mehr als dem 1.5-Dichlor-10-phenyl-anthron¹⁴, dem 4.5-Dichlor-10-phenyl-anthron¹⁵ oder dem 1.4-Dimethyl-10-phenyl-anthron¹⁶). Die bei der Einwirkung von Methyl-

¹⁰) Barnett u. Low, l. c.

¹¹) vergl. Barnett, Cook u. Grainger, Journ. chem. Soc. London **121**, 2066 [1922].

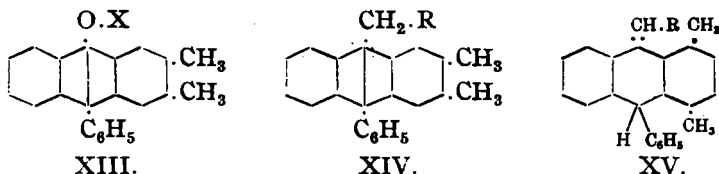
¹²) vergl. K. H. Meyer, A. **379**, 68 [1910].

¹³) Barnett u. Cook, Journ. chem. Soc. London **123**, 2636 [1923].

¹⁴) Barnett u. Matthews, B. **59**, 670 [1926].

¹⁵) Barnett u. Wiltshire, B. **63**, 1114 [1930]. ¹⁶) Barnett u. Low, l. c.

magnesiumjodid und Benzyl-magnesiumchlorid erhaltenen, nicht isolierten Dihydro-anthranole wiederum erliden transanellare Dehydratation unter Bildung der sehr stark fluorescierenden Anthracen-Kohlenwasserstoffe (XIV, R = H oder C₆H₅), während die Alkylienderivate (XV), die unter ähnlichen Bedingungen aus 1.4-Dimethyl-10-phenyl-anthron¹⁷⁾ erhalten werden, nicht fluorescieren.



Schließlich unterscheidet sich 2.3-Dimethyl-anthracen scharf vom 1.4-Dimethyl-anthracen durch den Verlauf der Bromierung. So wird die erstere Verbindung bei Anwendung von 2 Mol. Brom und Ausführung der Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur schnell in 9.10-Dibrom-2.3-dimethyl-anthracen übergeführt, während aus 1.4-Dimethyl-anthracen, selbst wenn es bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stdn. mit 2 Mol. Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung sich selbst überlassen blieb, keine Spur einer ähnlichen Verbindung erhalten werden konnte. Wir beabsichtigen, später weitere Versuche über die Bromierung dieser homologen Anthracene auszuführen; es scheint aber schon jetzt sicher zu sein, daß in beiden Fällen die erste Einwirkung des Broms zur Bildung eines Dibromids führt, daß aber das Dibromid aus 2.3-Dimethyl-anthracen viel unbeständiger ist, als das aus 1.4-Dimethyl-anthracen erhaltene, obwohl auch eine Probe des letzteren sich beim Aufbewahren in einem Vakuum-Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht zersetzt.

Beschreibung der Versuche.

3.4-Dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2') (IV). 2.3-Dimethyl-anthrachinon (II) und 1.2-Dimethyl-anthrachinon (III): Die Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit *o*-Xylol wurde bei gewöhnlicher Temperatur unter den gleichen Versuchs-Bedingungen, wie sie Barnett und Low (l. c.) für die Kondensation mit *p*-Xylol beschreiben, ausgeführt. Die Reduktion wurde in der üblichen Weise mit Ammoniak und durch Kupfersulfat aktiviertem Zinkstaub bewirkt und dauerte ungefähr 5 Tage. In keinem Fall war die Reduktion in 8 Stdn. beendet, wie Limpricht (l. c.) angibt. Eine sorgfältig gereinigte Probe des Reduktions-Produktes schmolz bei 136° (nach Limpricht bei 134°).

Die Dehydratation der Phthaloylsäure zu den Chinonen wurde durch 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade mit konz. Schwefelsäure (10 ccm pro g) erreicht. Die Trennung des 2.3-Dimethyl-anthrachinons vom isomeren 1.2-Dimethyl-anthrachinon erfolgte durch 1-malige Krystallisation aus Eisessig und darauf folgendes 2-maliges Umlösen aus Toluol. Das so erhaltene Chinon schmolz bei 210° (Fairbourne gibt 208° an), und der Schmp. stieg durch weiteres Umlösen nicht mehr. Das 1.2-Dimethyl-anthrachinon wurde durch Verdünnen der siedenden Essigsäure-Mutter-

¹⁷⁾ Barnett u. Low, l. c.

laugen bis zur leichten Trübung und darauf folgendes 1-stdg. Kochen mit sehr viel Tierkohle isoliert. Die Krystalle, die sich beim Erkalten der filtrierten Lösung abschieden, wurden mit Tierkohle in Aceton-Lösung zum Sieden erhitzt und diese Behandlung ein zweites Mal wiederholt. Das so erhaltene Produkt schmolz bei 156° (nach Fairbourn bei 150°). Der Schmp. wurde durch weiteres Umlösen aus Aceton und aus Cyclohexan nicht verändert¹⁸⁾.

2.3-Dimethyl-anthron (V): a) 20 g 2.3-Dimethyl-anthrachinon, 50 g Zinn und 500 g Eisessig wurden zum Sieden erhitzt und 120 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt. Nach 2 Stdn. wurde die Lösung filtriert und die beim Erkalten ausfallenden Krystalle aus Essigsäure umkrystallisiert. b) 20 g 3.4-Dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2') (IV) und 400 ccm 80-proz. Schwefelsäure wurden auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine klare, aber dunkel gefärbte Lösung entstanden war. Dies erfordert etwa 2 Stdn.; das Erhitzen sollte nicht über diese Zeit ausgedehnt werden, da sonst unter Schwefeldioxyd-Entwicklung etwas Oxydation stattfindet. Der durch Aufgießen der Lösung auf Eis erhaltene Niederschlag wurde gut ausgewaschen und dann aus Alkohol und aus Cyclohexan umgelöst. Die so gewonnenen gelben Krystalle schmolzen bei 158°, sowohl für sich wie im Gemisch mit einer durch Reduktion des Chinons erhaltenen Probe.

Die Dehydratation kann auch durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erreicht werden, doch ist in diesem Falle die Ausbeute infolge eintretender Sulfonierung sehr gering.

0.1526 g Sbst.: 0.4828 g CO₂, 0.0895 g H₂O.

C₁₆H₁₄O. Ber. C 86.5, H 6.31. Gef. C 86.3, H 6.52.

2.3-Dimethyl-anthranylacetat: Die Verbindung wurde nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode hergestellt. Nach dem Umlösen aus Benzol war sie fast farblos und schmolz bei 171°.

0.1523 g Sbst.: 0.4560 g CO₂, 0.0858 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₂. Ber. C 81.8, H 6.06. Gef. C 81.7, H 6.26.

2.3.9-Trimethyl-anthracen (VI, R = CH₃, X = H): 4.4 g 2.3-Dimethyl-anthron wurden unter Kühlung in einer Kältemischung zu einer ätherischen Lösung von Methyl-magnesiumjodid aus 1.4 g Magnesium (3 Mol.) gegeben. Nachdem das Gemisch über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen worden war, wurde alles auf Eis und festes Ammoniumchlorid gegossen und der Äther aus der ausgewaschenen ätherischen Lösung entfernt. Der so erhaltene Rückstand wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit etwas Salzsäure in Eisessig behandelt und die hellrote Krystallmasse wiederholt aus Essigester umgelöst. Das so gewonnene Produkt war schwach gelb und schmolz bei 125°. Die Ausbeute war sehr schlecht, weil ein rotes harziges Produkt schwer zu entfernen war, wobei auch längeres Kochen mit Tierkohle sowohl in Methanol wie in Aceton nutzlos war.

0.1513 g Sbst.: 0.5135 g CO₂, 0.0996 g H₂O.

C₁₇H₁₆. Ber. C 92.7, H 7.27. Gef. C 92.6, H 7.31.

2.3-Dimethyl-9-benzyl-anthracen (VI, R = C₆H₅.CH₂, X = H), wurde aus 2.3-Dimethyl-anthron und Benzyl-magnesiumchlorid in genau derselben Weise wie 2.3.9-Trimethyl-anthracen erhalten; die Reini-

¹⁸⁾ Nachtrag bei der Korrektur: Trotz des konstanten Schmelzpunktes muß diese Substanz ein Gemisch sein, denn es wurde 2.3-Dimethyl-anthracen aus dem Produkt gewonnen, das durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht.

gung der Substanz gelang leicht, da rote harzige Substanzen hier nicht entstanden waren. Die Verbindung schied sich aus Cyclohexan in fast farblosen Krystallen ab, die bei 149° schmolzen.

0.1541 g Sbst.: 0.5267 g CO₂, 0.0954 g H₂O.

C₂₃H₂₀. Ber. C 93.2, H 6.76. Gef. C 93.2, H 6.88.

10-Brom-2.3-dimethyl-9-benzyl-anthracen (VI, R = C₆H₅.CH₂, X = Br): Als mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom (0.9 g, 1 Mol.) zu 1.8 g in Schwefelkohlenstoff gelöstem und in einer Kältemischung gekühltem 2.3-Dimethyl-9-benzyl-anthracen gefügt wurde, fand sehr schnell Bromierung statt. Nachdem die Hauptmenge des Schwefelkohlenstoffs entfernt war, wurde Petroläther zugesetzt und der Niederschlag aus Cyclohexan umgelöst. Er war schwach gelb und schmolz bei 158°.

0.1519 g Sbst.: 0.4093 g CO₂, 0.0697 g H₂O.

C₂₃H₁₈Br. Ber. C 73.6, H 5.07. Gef. C 73.5, H 5.10.

Die Bromverbindung wurde nach 1/2-stdg. Kochen mit einem Überschuß an Piperidin in Chloroform unverändert wiedergewonnen.

2.3-Dimethyl-10-brom-anthron (VIII): Als mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom (3.2 g, 1 Mol.) langsam zu 4.4 g in Schwefelkohlenstoff suspendiertem 2.3-Dimethyl-anthron hinzugefügt wurde, trat in einer Kältemischung sehr schnell Bromierung ein. Nach Zusatz von Petroläther wurde der Niederschlag aus Benzol umgelöst; er verwandelte sich hierbei in schwach gelbe Krystalle, die unter heftiger Gas-Entwicklung bei 125–128° schmolzen.

0.1517 g Sbst.: 0.3548 g CO₂, 0.0613 g H₂O.

C₁₈H₁₃Br. Ber. C 63.8, H 4.32. Gef. C 63.8, H 4.49.

2.3-Dimethyl-10-piperidino-anthron (IX, R, R' = C₆H₁₀): 3 g in 10 ccm Chloroform suspendiertes 2.3-Dimethyl-10-brom-anthron wurden in einer Kältemischung abgekühlt und dann langsam 3 ccm Piperidin, die mit 7 ccm Chloroform verdünnt waren, zugesetzt. Es entstand fast sofort eine klare Lösung, und bei Zusatz von Methanol schieden sich Krystalle ab. Nach dem Umlösen aus Aceton und aus Cyclohexan waren sie fast farblos und schmolzen bei 174° nach vorhergehendem Sintern.

0.1537 g Sbst.: 0.4658 g CO₂, 0.1044 g H₂O.

C₂₁H₂₃ON. Ber. C 82.6, H 7.54. Gef. C 82.6, H 7.55.

Dieses Piperidino-anthron unterscheidet sich von dem isomeren 1.4-Dimethyl-Derivat dadurch, daß es mit Alkali eine tief orange Färbung gibt.

2.3-Dimethyl-10-anilino-anthron (IX, R = C₆H₅, R' = H): Beim Zufügen von 3 g 2.3-Dimethyl-10-brom-anthron zu 10 ccm Anilin fand Wärme-Entwicklung statt, und es schied sich ein orangefarbiger Niederschlag ab. Nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade während einiger Minuten ließen wir erkalten und verdünnten mit Methanol. Der entstandene Niederschlag wurde mit Methanol und mit Wasser ausgewaschen und aus Aceton und aus Benzol umgelöst. Er war schwach gelb und schmolz unt. Zers. bei etwa 186°, doch hing der Schmp. etwas von der Schnelligkeit des Erhitzens ab. Nach 3-stdg. Trocknen im Vakuum-Exsiccator wurde analysiert.

0.1509 g Sbst.: 0.4658 g CO₂, 0.0892 g H₂O.

C₂₂H₁₉ON. Ber. C 84.3, H 6.07. Gef. C 84.2, H 6.57.

2.3-Dimethyl-10-[*p*-dimethylamino-phenyl]-anthron (X): Beim Zufügen von 3 g 2.3-Dimethyl-10-brom-anthron zu 10 ccm *N*-Dimethyl-anilin fand Wärme-Entwicklung statt, und es entstand eine sehr dunkel gefärbte Lösung. Nach ungefähr 1 Min. wurde die Farbe viel heller, und es schied sich ein orangefarbiger Niederschlag ab. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wurde Methanol zugesetzt, der Niederschlag mit Methanol ausgewaschen und dann aus Benzol umgelöst. Die fast farblosen Krystalle schmolzen unt. Zers. bei 235°.

0.1509 g Sbst.: 0.4671 g CO₂, 0.0960 g H₂O.

C₂₄H₂₃ON. Ber. C 84.5, H 6.75. Gef. C 84.4, H 6.91.

2.3-Dimethyl-10-methoxy-anthron (XI): 5 g 2.3-Dimethyl-10-brom-anthron, 3 g Calciumcarbonat und 100 ccm Methanol wurden unter Rückfluß 15 Min. gekocht; dann wurde viel kaltes Wasser zugesetzt, der Niederschlag mit kalter, sehr verdünnter Essigsäure behandelt und schließlich durch Umlösen aus Methanol und aus Cyclohexan gereinigt. Er war dann fast farblos; Schmp. 102°.

0.1516 g Sbst.: 0.4502 g CO₂, 0.0884 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 81.0, H 6.35. Gef. C 81.0, H 6.48.

2.3-Dimethyl-10-methoxy-anthranylacetat wurde aus dem obigen Anthron nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode hergestellt und bildete nach dem Umlösen aus Methanol und aus Cyclohexan gelbe Krystalle vom Schmp. 109°.

0.1522 g Sbst.: 0.4318 g CO₂, 0.0854 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₃. Ber. C 77.5, H 6.12. Gef. C 77.4, H 6.23.

2.3-Dimethyl-10-phenyl-anthron (XII, X = H): 10 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid wurden langsam zu 9 g 2.3-Dimethyl-10-brom-anthron und 50 ccm Benzol gesetzt. Nachdem das Ganze über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen worden war, wurde es in verd. Salzsäure gegossen und das Benzol durch Wasserdampf-Destillation entfernt. Der zurückbleibende Niederschlag bildete nach dem Umlösen aus Benzol farblose Krystalle, Schmp. 207° nach vorhergehender Rotfärbung.

0.1528 g Sbst.: 0.4963 g CO₂, 0.0844 g H₂O.

C₂₂H₁₈O. Ber. C 88.6, H 6.04. Gef. C 88.6, H 6.14.

2.3-Dimethyl-10-phenyl-anthranylacetat (XIII, X = CO.CH₃), wurde aus dem obigen Anthron ebenfalls nach der Pyridin-Acetanhydrid-Methode erhalten. Nach dem Umlösen aus Cyclohexan bildete es schwach gelbe Krystalle, Schmp. 168°.

0.1532 g Sbst.: 0.4756 g CO₂, 0.0842 g H₂O.

C₂₄H₂₀O₂. Ber. C 84.7, H 5.88. Gef. C 84.7, H 6.11.

2.3-Dimethyl-10-phenyl-anthranol-methyläther (XIII, X = CH₃), wurde erhalten durch Methylieren von 2.3-Dimethyl-10-phenyl-anthron in siedender alkohol. Lösung durch abwechselnden Zusatz kleiner Mengen von alkohol. Ätzkali und *p*-Toluol-sulfonsäure-methylester, bis der Zusatz von Alkali keine wahrnehmbare Färbänderung mehr hervorbrachte. Der beim Erkalten und Verdünnen erhaltene Niederschlag wurde aus Cyclohexan umgelöst und bildete schwach gelbe Krystalle; Schmp. 151°.

0.1529 g Sbst.: 0.4951 g CO₂, 0.0909 g H₂O.

C₂₃H₂₀O. Ber. C 88.5, H 6.41. Gef. C 88.3, H 6.61.

2.3.9-Trimethyl-10-phenyl-anthracen (XIV, R = H): 4.5 g 2.3-Dimethyl-10-phenyl-anthron wurden zu einer ätherischen Lösung von Methyl-magnesiumjodid aus 1 g (3 Mol.) Magnesium gefügt und in einer Kältemischung gekühlt. Nachdem das Ganze über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen worden war, wurde auf Eis und festes Ammoniumchlorid gegossen und der Äther aus der ausgewaschenen ätherischen Schicht entfernt. Der Rückstand wurde in warmem Eisessig gelöst, dann wurden einige Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt; schließlich wurde der beim Erkalten und schwachen Verdünnen mit Wasser erhaltene Niederschlag aus Essigester und Petroläther umgelöst. Die gelben Krystalle schmolzen bei 119° und lieferten stark fluoreszierende Lösungen. Die Ausbeute an reinem Produkt war sehr schlecht, da die Reinigung von roten harzigen Substanzen mit großen Verlusten verbunden war.

0.1523 g Sbst.: 0.5197 g CO₂, 0.0933 g H₂O.

C₂₃H₂₀. Ber. C 93.2, H 6.76. Gef. C 93.1, H 6.81.

2.3-Dimethyl-9-benzyl-10-phenyl-anthracen (XIV, R = C₆H₅), wurde aus 2.3-Dimethyl-10-phenyl-anthron und Benzyl-magnesiumchlorid in genau derselben Weise wie die oben beschriebene Trimethylverbindung erhalten. Da sich aus der Essigsäure-Salzsäure-Lösung beim Aufbewahren kein Niederschlag abschied, wurde die flüchtige Substanz mit Wasserdampf entfernt und der hierbei entstandene Niederschlag aus verd. Aceton, dann aus Essigester und Cyclohexan umgelöst. Die schwach gelben Krystalle schmolzen bei 163° und gaben sehr stark fluoreszierende Lösungen.

0.1515 g Sbst.: 0.5193 g CO₂, 0.0892 g H₂O.

C₂₉H₂₄. Ber. C 93.5, H 6.45. Gef. C 93.5, H 6.56.

2.3-Dimethyl-anthracen: 10 g 2.3-Dimethyl-anthron, 30 g Zinkstaub, 100 ccm Ammoniak ($d = 0.880$), 50 ccm Wasser und etwas Kupfersulfat wurden auf dem Wasserbade erhitzt; nach Verlauf einer Stunde wurden etwa 50 ccm einer 10-proz. Ätznatron-Lösung zugesetzt. Als die tieforange Farbe verschwunden war (nach etwa 8 Stdn.), wurde das Ganze abgekühlt, mit Wasser verdünnt und der ausgewaschene Niederschlag mit siedendem Toluol extrahiert. Die farblosen Krystalle, die sich beim Erkalten der Toluol-Lösung in einer Kältemischung abschieden, fluorescierten, doch enthielten sie wahrscheinlich viel Dihydro-anthranol, da sie sehr unscharf zwischen 120° und 240° schmolzen. Einmaliges Umlösen aus einige Tropfen Salzsäure enthaltendem Eisessig genügte, den Schmp. ohne merklichen Verlust an Material auf 252° ansteigen zu lassen. Weiteres Umkrystallisieren aus Benzol bewirkte dann keine Veränderung mehr. Der in der Literatur angegebene höchste Schmp. für 2.3-Dimethyl-anthracen beträgt 246°.

9.10-Dibrom-2.3-dimethyl-anthracen: 3.2 g mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom (2 Mol.) wurden beim langsamen Zufügen zu 2 g in Schwefelkohlenstoff suspendiertem 2.3-Dimethyl-anthracen bei gewöhnlicher Temperatur sofort aufgenommen. Das Dimethyl-anthracen ging erst in Lösung, und dann schieden sich gelbe Nadeln ab, die nach dem Umlösen aus Toluol von goldgelber Farbe waren und bei 207° schmolzen.

0.1536 g Sbst.: 0.2973 g CO₂, 0.0481 g H₂O.

C₁₈H₁₂Br₂. Ber. C 52.8, H 3.30. Gef. C 52.8, H 3.48.

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