

ihm aber nicht, ein reineres Produkt zu erhalten. 1899 stellten dann C. A. Lobry de Bruyn und W. Alberda van Ekenstein⁵⁾ den Tribenzal-mannit auf dieselbe Weise wie Meunier dar. Die von ihnen gewonnene Verbindung zeigte ein Schmelzintervall von 213–218°. Ich wendete hier nun, statt der Salzsäure, zum ersten Male das Phosphor-pentoxyd als Kondensationsmittel an: Eine Mischung von 3 g Mannit und 5.5 g frisch destilliertem Benzaldehyd versetzte ich unter ständigem Reiben mit 3 g P₂O₅ in kleinen Portionen. Anfangs trat eine hellorange Farbe auf, die aber allmählich in dunkelbraun überging; dabei verwandelte sich die Masse in eine homogene Paste, deren Farbe plötzlich immer heller zu werden begann. Schließlich bildete sich nunmehr rasch der Tribenzal-mannit als weiße Verbindung. Die sehr hart gewordene Paste versetzte ich mit Wasser, um die gebildete Phosphorsäure zu entfernen, worauf sich ein ganz weißes Produkt abschied, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 224° schmolz. Ausbeute 50%.

0.1738 g Sbst.: 0.4618 g CO₂, 0.0918 g H₂O. — 0.1614 g Sbst.: 0.4312 g CO₂, 0.0866 g H₂O.

Tribenzal-mannit. Ber. C 72.65, H 5.80. Gef. C 72.47, 72.86, H 5.86, 5.95.

Wenn man also Mannit und Benzaldehyd mittels Phosphor-pentoxyds kondensiert, erhält man das Tribenzal-Derivat sofort in reinem Zustande, was mit konz. Salzsäure als Kondensationsmittel offenbar nicht der Fall ist. Dies geht auch aus dem zu niedrigen Schmelzpunkt (207°) und zu geringen Kohlenstoff-Gehalt bei der Elementaranalyse hervor.

Ich habe dann den Tribenzal-mannit auch nach den Angaben Meuniers mit konz. Salzsäure dargestellt. Die Ausbeute war 50%, Schmp. 214°.

0.1654 g Sbst.: 0.4320 g CO₂, 0.0890 g H₂O. — Gef. C 71.23, H 5.98.

Ganz im Einklang mit den Erfahrungen Meuniers war also auch hier der Kohlenstoff-Gehalt zu niedrig.

Meine weiteren Untersuchungen über Kondensationen mittels Phosphor-pentoxyds hoffe ich später in meiner Dissertation zu veröffentlichen, sobald die experimentelle Arbeit beendet ist.

Leiden, 30. April 1931; Organ.-chem. Laborat. d. Universität.

242. Edward de Barry Barnett, John Alexander Low und Frank Carlisle Marrison: Beiträge zur Kenntnis der Anthracen-Derivate (V. Mitteil.).

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

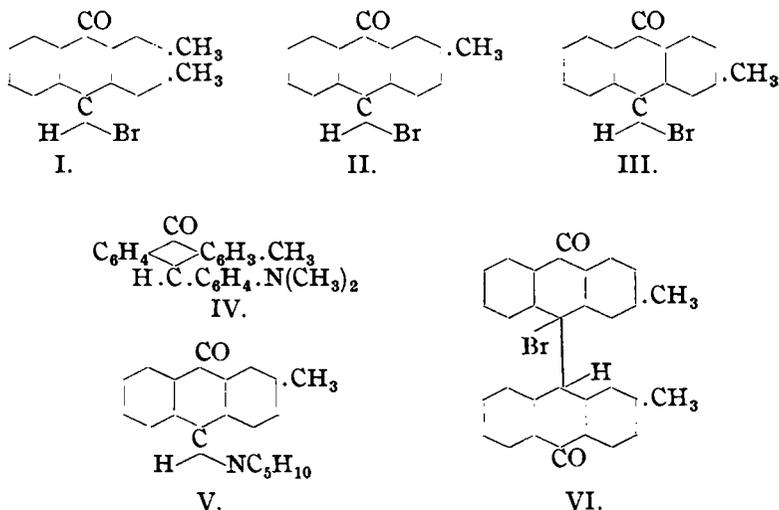
(Eingegangen am 10. April 1931.)

Es wurde bereits gezeigt¹⁾, daß 2.3-Dimethyl-10-brom-anthron (I) in seinem Verhalten gegen organische Basen vom Brom-anthron verschieden ist. Um festzustellen, welche der beiden Methylgruppen für diese Verschiedenheit im Verhalten verantwortlich ist, wurden einige Versuche mit 2- und 3-Methyl-10-brom-anthron (II und III) ausgeführt. Hierbei zeigte sich, daß, obwohl beide Brom-anthrone bei Einwirkung von *N*-Dimethyl-anilin [Dimethyl-amino]-phenyl-Derivate (IV) liefern, nur die

⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 18, 305 [1899]; C. 1899, I 1210.

¹⁾ Barnett u. Marrison, B. 64, 535 [1931].

erstere eine Piperidin-Verbindung (V) ergibt, während 3-Methyl-10-brom-anthron bei der Behandlung mit Piperidin nur 3,3'-D.methyl-10-brom-dianthron (VI) liefert. Es gleicht in diesem Verhalten dem 10-Brom-anthron selbst, wenn auch beim Fehlen der Methylgruppe in 3-Stellung Piperidin Abspaltung von Brom und nicht von Bromwasserstoff bewirkt, so daß das Reaktionsprodukt Dianthron ist²⁾.



Sowohl 2- wie 3-Methyl-brom-anthron reagiert mit Anilin; aber während das aus ersterem erhaltene Produkt zu unbeständig zum Reinigen ist, konnte aus letzterem ein Anilin-Derivat in reinem Zustande isoliert werden; obwohl es ebenfalls etwas unbeständig ist und sich beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und viel weniger haltbar ist als die entsprechende Verbindung aus 2,3-Dimethyl-10-brom-anthron³⁾.

Aus obigem geht klar hervor, daß die Methylgruppen in 2- und 3-Stellung einen ähnlichen Einfluß auf die Eigenschaften des 10-Brom-anthrone haben, daß aber der Einfluß bei ersterem Derivat stärker ausgeprägt ist als bei letzterem. Wenn beide zugegen sind, tritt der verstärkte Effekt in Erscheinung.

Beim 2-Phenyl-10-brom-anthron führte die Einwirkung von *N*-Dimethyl-anilin zu einem wohl definierten [Dimethyl-amino]-phenyl-Derivat; Piperidin jedoch ergab nur ein Produkt, das wegen seiner Unbeständigkeit nicht gereinigt werden konnte, aber im Hinblick auf seine völlige Unlöslichkeit in verd. Salzsäure wahrscheinlich keine Piperidin-Verbindung war.

Beschreibung der Versuche.

2-Methyl-10-brom-anthron (II): Beim Zufügen von mit Schwefelkohlenstoff verdünntem Brom (1.6 g, 1 Mol.) zu 2.2 g 2-Methyl-anthron in demselben Lösungsmittel fand in einer Kältemischung sehr schnell Bro-

¹⁾ Barnett, Cook u. Grainger, Journ. chem. Soc. London 121, 2059 [1922].

²⁾ Barnett u. Marrison, l. c.

mierung statt. Nachdem das Ganze 30 Min. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen war, wurde abermals in einer Kältemischung gekühlt und die abgeschiedene Krystallmasse mit Petroläther ausgewaschen. Nach dem Umlösen aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther bei 50° bildete das Produkt ein gelbes, krystallinisches Pulver, das sich bei 130° heftig zersetzte.

0.1505 g Sbst.: 0.3459 g CO₂, 0.0535 g H₂O.

C₁₅H₁₁OBr. Ber. C 62.7, H 3.83. Gef. C 62.7, H 3.95.

3 - Methyl - 10 - brom - anthron (III): Die Bromierung von 3 - Methyl-anthron wurde wie oben beschrieben ausgeführt; da das Produkt jedoch löslicher war, wurde es durch Zusatz von Petroläther isoliert und dann in einer Kältemischung gekühlt. Nach dem Umkrystallisieren aus Cyclohexan bildete es hellgelbe Krystalle, die sich bei 118° heftig zersetzten.

0.1525 g Sbst.: 0.3506 g CO₂, 0.0547 g H₂O.

C₁₅H₁₁OBr. Ber. C 62.7, H 3.83. Gef. C 62.7, H 3.99.

2 - Methyl - 10 - [4' - dimethylamino - phenyl]-anthron (IV): Als 4 g 2-Methyl-10-brom-anthron zu 10 ccm *N*-Dimethyl-anilin gefügt wurden, bildete sich unter Wärme-Entwicklung eine klare Lösung, und nach einigen Minuten schieden sich Krystalle ab. Nachdem das Reaktionsprodukt 30 Min. bei gewöhnlicher Temperatur gehalten worden war, wurde Methanol zugesetzt, der Niederschlag mit Methanol ausgewaschen und aus Aceton, hiernach aus einem Gemisch von Benzol und Cyclohexan umgelöst. Das fast farblose Produkt schmolz unt. Zers. bei 170° nach vorherigem Dunkelwerden.

0.1520 g Sbst.: 0.4711 g CO₂, 0.0925 g H₂O.

C₂₃H₂₁ON. Ber. C 84.4, H 6.42. Gef. C 84.5, H 6.61.

3-Methyl-10-[4' - dimethylamino - phenyl]-anthron (IV) wurde in derselben Weise hergestellt und gereinigt wie oben. Schmp. 184° unt. Zers. nach vorherigem Sintern.

0.1508 g Sbst.: 0.4664 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

C₂₃H₂₁ON. Ber. C 84.4, H 6.42. Gef. C 84.4, H 6.73.

3-Methyl-10-anilino-anthron: Als 3 g 3-Methyl-10-brom-anthron zu 5 ccm Anilin gefügt wurden, fand Wärme-Entwicklung statt. Nach einige Minuten langem, sehr schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das Ganze abgekühlt, mit Methanol verdünnt und der Niederschlag so schnell wie möglich aus wäßrigem Aceton und aus Benzol umgelöst. Die entstandenen orangefarbenen Krystalle zersetzten sich bei ungefähr 180°.

0.1514 g Sbst.: 0.4673 g CO₂, 0.0834 g H₂O.

C₂₁H₁₇ON. Ber. C 84.3, H 5.69. Gef. C 84.2, H 6.13.

2-Methyl-10-piperidino-anthron (V): 3 ccm mit der gleichen Menge Chloroform verdünntes Piperidin wurden langsam zu 3 g in 6 ccm Chloroform suspendiertem 2-Methyl-10-brom-anthron gefügt und in einer Kältemischung gekühlt. Nach Verdunsten des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur wurde der zähe Rückstand in etwas Methanol gelöst und die Lösung in sehr viel verd. Salzsäure gegossen. Nach dem Extrahieren mit Äther wurde der wäßrigen Lösung Ammoniak zugesetzt und der Niederschlag durch Umlösen aus einem Gemisch von Cyclohexan und Petroläther gereinigt. Er war dann farblos und schmolz bei 108° unt. Zers.

0.1510 g Sbst.: 0.4581 g CO₂, 0.0983 g H₂O.

C₂₀H₂₁ON. Ber. C 83.5, H 7.22. Gef. C 83.7, H 7.23.

3,3'-Dimethyl-10-brom-dianthron (VI): 3-Methyl-10-brom-anthron wurde unter den oben beschriebenen Bedingungen mit Piperidin behandelt. Der nach dem Verdampfen des Chloroforms bei gewöhnlicher Temperatur durch Zusatz von Methanol erhaltene Niederschlag wurde gut mit Methanol und mit Äther ausgewaschen und dann aus einem Gemisch von Cyclohexan und Petroläther umgelöst. Das Produkt war farblos und enthielt Brom, jedoch keinen Stickstoff. Es zersetzte sich bei ungefähr 175°.

0.1227 g Sbst.: 0.3290 g CO₂, 0.0510 g H₂O.

C₃₀H₂₁O₂Br. Ber. C 73.0, H 4.26. Gef. C 73.1, H 4.62.

2-Phenyl-anthranylacetat: 2-Phenyl-anthron wurde nach Scholl und Neovius⁴⁾ hergestellt und mittels der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode acetyliert. Nach dem Umlösen aus Aceton, dann aus einem Gemisch von Cyclohexan und Petroläther bildete das Produkt ein ganz schwach gelbliches Pulver, das bei 158° schmolz.

0.1027 g Sbst.: 0.3186 g CO₂, 0.0490 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₂. Ber. C 84.6, H 5.13. Gef. C 84.6, H 5.30.

2-Phenyl-10-brom-anthron: Als mit Schwefelkohlenstoff verd. Brom (1 Mol.) zu in Schwefelkohlenstoff suspendiertem 2-Phenyl-anthron gefügt wurden, fand in einer Kältemischung sehr schnell Bromierung statt. Nach dem Zusatz von Petroläther wurde der Niederschlag gesammelt und aus Benzol umgelöst. Die erhaltenen gelben Krystalle zersetzten sich bei 127°.

0.1513 g Sbst.: 0.3814 g CO₂, 0.0521 g H₂O.

C₂₀H₁₃OBr. Ber. C 68.8, H 3.72. Gef. C 68.8, H 3.83.

2-Phenyl-10-[4'-dimethylamino-phenyl]-anthron: Als 1.5 g 2-Phenyl-10-brom-anthron zu 5 ccm *N*-Dimethyl-anilin gefügt wurden, bildete sich unter Wärme-Entwicklung eine klare Lösung. Nachdem diese kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen worden war, wurde Methanol zugesetzt und der Niederschlag aus wäßrigem Aceton und aus Benzol umgelöst. Er bildete dann schwach gelbe Krystalle, die bei 183° unt. Zers. schmolzen.

0.1522 g Sbst.: 0.4831 g CO₂, 0.0837 g H₂O.

C₂₈H₂₃ON. Ber. C 86.4, H 5.91. Gef. C 86.6, H 6.11.

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.

⁴⁾ B. 44, 1075 [1911].