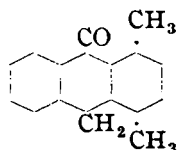


243. Edward de Barry Barnett und Colin Leslie Hewett: Beiträge zur Kenntnis der Anthracen-Derivate (VI. Mitteil.).

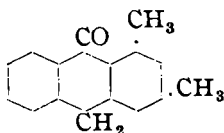
[Aus dem Sir John Cass Technical Institute, London.]

(Eingegangen am 10. April 1931.)

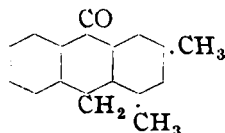
In einer vorausgegangenen Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß die Eigenschaften einiger Derivate des 1,4-Dimethyl-anthrone (I) in auffallendem Gegensatz zu jenen von entsprechenden Abkömmlingen des Anthrons selbst stehen. Es mußte deshalb interessant sein, festzustellen, welche der beiden Methylgruppen hauptsächlich für diese Verschiedenheit verantwortlich ist. Weil 1-Methyl-anthracen und seine Derivate nicht leicht zugänglich sind, entschlossen wir uns, die isomeren 1,3- und 2,4-Dimethyl-anthrone (II und III) zu untersuchen, da die Ergebnisse der früheren Arbeiten mit 2- und 3-Methyl-²⁾ bzw. mit 2,3-Dimethyl-anthron³⁾ darauf hindeuten schienen, daß möglicherweise die Methylgruppe in β -Stellung für irgendeinen störenden Einfluß in Betracht kommen könnte.



I.

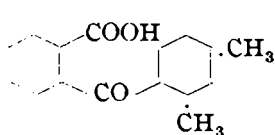


II.

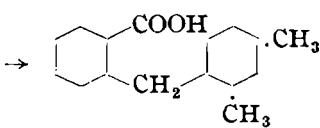


III.

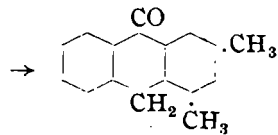
Die Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit *m*-Xylol⁴⁾ führt zur 2,4-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') (IV), aus der durch aufeinanderfolgende Reduktion und Dehydratation die entsprechende Diphenyl-methan-carbonsäure (V) und das 2,4-Dimethyl-anthron (VI) erhalten wurden.



IV.



V.



VI.

Bei der Reduktion von 1,3-Dimethyl-anthrachinon mit Aluminium-Pulver und konz. Schwefelsäure wurde ein Gemisch von isomeren Dimethyl-anthronen erhalten, aus dem das Hauptprodukt leicht in reinem Zustand isoliert werden konnte. Dieses war verschieden von dem bei der Dehydratation der obigen Diphenyl-methan-carbonsäure erhaltenen und muß folglich 1,3-Dimethyl-anthron (II) gewesen sein. Diese Verbindung ist schon früher mittels alkalischer Reduktion von 1,3-Dimethyl-anthrachinon durch v. Braun und Bayer⁵⁾ erhalten worden; der obige Beweis bestätigt die Struktur, die ihm vermutungsweise von diesen Forschern zugeschrieben worden ist.

¹⁾ Barnett u. Low, B. 64, 49 [1931].

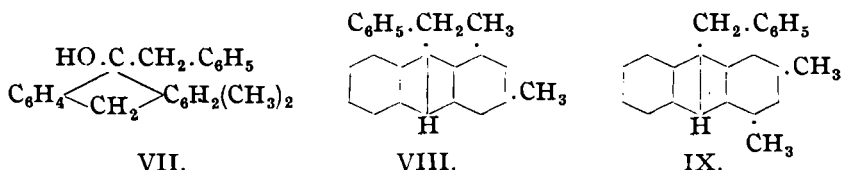
²⁾ Barnett, Low u. Marrison, voranstehende Mitteil.

³⁾ Barnett u. Marrison, B. 64, 535 [1931].

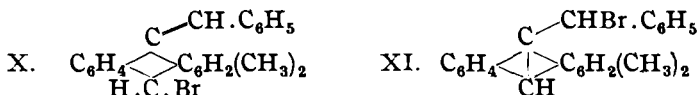
⁴⁾ Gresly, A. 234, 234 [1886]; F. Meyer, B. 15, 636 [1882]; Elbs u. Günther, ibid. 20, 1361 [1887].

⁵⁾ B. 59, 914 [1926].

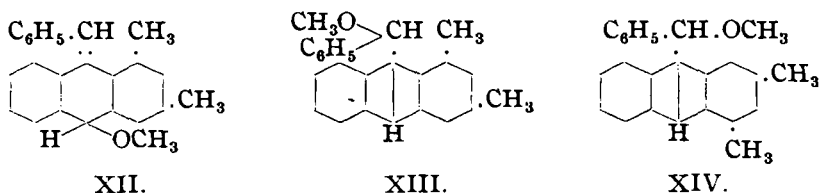
Beide oben genannten Anthrone reagieren glatt mit Benzyl-magnesiumchlorid unter Bildung von Dihydro-anthranolen (VII) (nicht isoliert), die unter dem Einfluß von Wasserstoff-Ionen sehr leicht Wasser verlieren und in die stark fluoreszierenden 1.3- und 2.4-Dimethyl-9-benzyl-anthracene (VIII und IX) übergehen.



Beide Kohlenwasserstoffe liefern Monobrom-Verbindungen, und da das Bromatom in diesen sehr reaktionsfähig ist, müssen sie den Formeln X oder XI oder einem der Beweglichkeit des Bromatoms zuzuschreibenden Tautomeren-Gemisch beider entsprechen⁶⁾.



Beim Behandeln der aus 1.3-Dimethyl-9-benzyl-anthracen (VIII) erhaltenen Bromverbindung mit Methanol und Calciumcarbonat wurde eine Methoxyverbindung erhalten. Diese war völlig farblos; da ihre Benzollösung selbst im Licht der Bogenlampe keine Fluoreszenz zeigt, muß sie die Benzyliden-Struktur (XII) haben. Ihre Lösungen in Methanol zeigten eine sehr schwache Fluoreszenz, die bei kurzem Erwärmen mit einer Spur Salzsäure intensiv wurde. Unglücklicherweise konnte das neue Produkt nicht in kristallinem Zustande erhalten werden; aber es ist sehr wahrscheinlich, daß das Entstehen von Fluoreszenz einer Umwandlung in die ω -Methoxy-Struktur (XIII) zuzuschreiben ist⁷⁾.



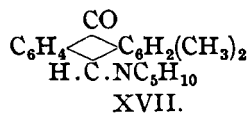
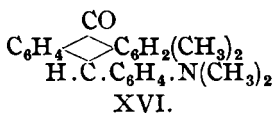
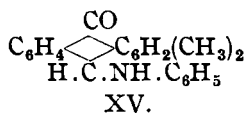
Das Bromderivat des 2.4-Dimethyl-9-benzyl-anthracens ergab bei der Behandlung mit Methanol mit oder ohne Zusatz von Calciumcarbonat eine schwach gelbe und intensiv fluoreszierende Methoxyverbindung, der Formel XIV zugeschrieben werden muß, da die anderweitige Möglichkeit, daß sie 2.4-Dimethyl-9-benzyl-10-methoxy-anthracen sei, infolge der Tatsache

⁶⁾ Barnett und Mitarbeiter, B. 59, 2864 [1926], 60, 2353 [1927], 62, 423, 1969, 3063, 3072 [1929], 63, 472, 1114 [1930]; Cook, ibid. 60, 2366 [1927]; Journ. chem. Soc. London 1928, 2798.

⁷⁾ Andere Beispiele dieser Art transanellarer Umlagerung finden sich in den in Anm. ⁶⁾ zitierten Arbeiten.

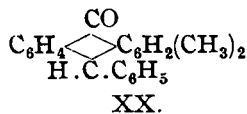
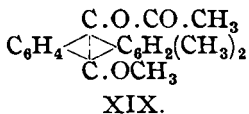
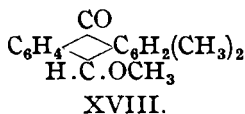
sehr unwahrscheinlich wird, daß selbst nach langem Erhitzen mit Salzsäure in Essigsäure-Lösung keine Spur eines Anthrons aufgefunden werden konnte⁸⁾.

Das ungleiche Verhalten dieser beiden Bromverbindungen gegen Methanol kann von einer Verschiedenheit ihrer Struktur herrühren; es ist aber viel wahrscheinlicher, daß es der verschiedenen Leichtigkeit, mit der die Wanderung der Methoxygruppe stattfindet, zugeschrieben werden muß. Wir beabsichtigen, diesen Fall weiter zu untersuchen, falls es gelingt, eine Reihe von Alkoxyverbindungen, die ein besseres Krystallisationsvermögen zeigen, zu erhalten. Sowohl 1.3- wie 2.4-Dimethyl-anthron lassen sich leicht bromieren. Beide Brom-anthrone verhalten sich gleich gegen Anilin, Dimethylanilin und Piperidin; die Reaktionsprodukte sind durch die Formeln XV, XVI und XVII dargestellt.



Hierdurch unterscheiden sie sich vom 10-Brom-anthron⁹⁾, gleichen aber im ganzen den anderen *Bz*-Methyl-*ms*-brom-anthronen, die bis jetzt untersucht worden sind. Es ist interessant, zu beobachten, daß die Methylgruppe in 1-Stellung das 1.3-Dimethyl-brom-anthron befähigt, eine Piperidin-Verbindung zu bilden, im Gegensatz zum 3-Methyl-brom-anthron, welches nur das Brom-dianthron liefert¹⁰⁾. Die beiden obigen Piperidin-Verbindungen werden durch alkohol. Alkali sofort enolisiert; sie gleichen darin der 2.3-Dimethylverbindung¹¹⁾ und unterscheiden sich von der 1.4-Dimethylverbindung, die durch Kochen mit alkohol. Alkali selbst bei Zusatz von Piperidin nicht enolisiert wird¹²⁾.

Die beiden obigen Brom-anthrone reagieren sehr glatt mit Methanol in Gegenwart von Calciumcarbonat und liefern die Methoxy-anthrone (XVIII); in dieser Hinsicht gleichen sie den 1.4- und 2.3-Dimethyl-brom-anthronen mehr als dem Brom-anthron selbst. Wie zu erwarten, ließen sich beide Methoxy-anthrone leicht durch Erhitzen mit Pyridin und Acetanhydrid in die entsprechenden Anthranylacetate (XIX) überführen.



Bei der Behandlung mit Benzol und Aluminiumchlorid liefern beide Brom-anthrone das entsprechende Phenyl-anthron (XX), jedoch mit dem Unterschied, daß, während die Reaktion beim 2.4-Dimethyl-brom-anthron sehr glatt und unter Bildung weniger oder gar keiner teer-artiger Produkte eintritt, beim 1.3-Dimethyl-brom-anthron viel Teer entsteht und

⁸⁾ vergl. Barnett, Cook u. Matthews, Journ. chem. Soc. London **123**, 2003 [1923]; B. **58**, 979 [1925].

⁹⁾ Barnett, Cook u. Grainger, Journ. chem. Soc. London **121**, 2059 [1922].

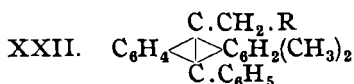
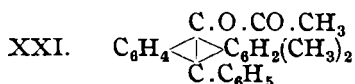
¹⁰⁾ Barnett, Low u. Marrison, l. c.

¹¹⁾ Barnett u. Marrison, l. c.

¹²⁾ Barnett u. Low, l. c.

die Ausbeute an reinem Phenyl-anthron 10–15% nicht übersteigt. Man sieht, daß in dieser Hinsicht das 1.3-Dimethyl-brom-anthron dem Brom-anthron selbst gleicht, während das 2.4-Dimethyl-brom-anthron dem 1.4- und 2.3-Dimethyl-Isomeren und auch den meisten α -Chlor-*ms*-brom-anthronen, die bisher untersucht worden sind, ähnlich ist. Sowohl 1.3- wie auch 2.4-Dimethyl-10-phenyl-anthron werden nach der Pyridin-Acetanhydrid-Methode leicht in die Anthranylacetate (XXI) übergeführt und gleichen so der 2.3-Dimethylverbindung, unterscheiden sich aber von 1.4-Dimethyl-10-phenyl-anthron.

Durch Behandlung von 2.4-Dimethyl-10-phenyl-anthron mit Benzyl-magnesiumchlorid und darauffolgende Dehydratation des entstandenen Dihydro-anthranols (nicht isoliert) durch katalytische Einwirkung von Wasserstoff-Ionen wurde ein schöner, krystalliner Kohlenwasserstoff erhalten. Wegen seiner gelben Farbe und intensiven Fluorescenz muß ihm die Formel XXII ($R = C_6H_5$) zugeschrieben werden, da transannulare Wasser-Abspaltung wie bei der 2.3-Dimethylverbindung — und nicht Dehydratation zur Benzylidenverbindung wie beim 1.4-Dimethyl-Isomeren — eingetreten ist.



Leider war es unmöglich, das auf dieselbe Weise aus 1.3-Dimethyl-10-phenyl-anthron erhaltene Produkt zum Vergleich heranzuziehen, da es keine Krystallisations-Fähigkeit zeigte und nicht gereinigt werden konnte. Die sehr intensive Fluorescenz des Rohproduktes ließ indessen stark vermuten, daß in diesem Fall die Dehydratation ebenfalls transannularen Verlauf genommen hat. Bestimmtere Resultate wurden bei der Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf 1.3- und 2.4-Dimethyl-10-phenyl-anthron erhalten, da in beiden Fällen die Dehydratation des Produktes zu gut krystallisierenden Kohlenwasserstoffen führte, die im Hinblick auf ihre gelbe Farbe und intensive Fluorescenz 1.3.9- und 2.4.9-Trimethyl-10-phenyl-anthracen (XXII, $R = H$) gewesen sein müssen.

Aus obigem ist zu ersehen, daß die Mehrzahl der Abnormitäten, die man in der 1.4-Dimethyl-Reihe antrifft, sich weder bei den 1.3- noch bei den 2.4-Dimethylverbindungen wiederholen; die Untersuchung der 2- und 3-Methyl-, sowie der 2.3-Dimethylverbindungen macht es sehr unwahrscheinlich, daß dies einem hindernden Einfluß der Methylgruppe in der β -Stellung zuzuschreiben ist. Da die Untersuchung auf weitere *Bz*-substituierte Anthrone ausgedehnt worden ist, beabsichtigen wir nicht, in irgendeine theoretische Diskussion einzutreten, ehe nicht weitere Daten zur Verfügung stehen.

Beschreibung der Versuche.

1.3-Dimethyl-anthron (II): Die Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit *m*-Xylol wurde bei gewöhnlicher Temperatur und unter denselben Bedingungen wie beim *p*- und *o*-Xylol¹³⁾ ausgeführt. Die Dehydratation zum 1.3-Dimethyl-anthrachinon ließ sich durch 1-stdg.

¹³⁾ Barnett, Low u. Marrison, l. c.

Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (10 ccm auf 1 g Phthaloylsäure) auf 100° erreichen; die entstandene Lösung wurde dann noch heiß in warmes Wasser gegossen, um das Anthrachinon in leicht filtrierbarer Form zu erhalten. Nach sorgfältigem Auswaschen mit heißem Wasser und mit heißer verd. Natronlauge wurde aus etwas Chromsäure enthaltendem Eisessig umgelöst. Die entstandenen gelben Krystalle schmolzen bei 162° in Übereinstimmung mit der Angabe von Elbs (l. c.). Die Reduktion wurde in der üblichen Weise durch langsames Zufügen von 12 g Aluminium-Pulver zu einer Lösung von 50 g des Anthrachinons in 500 ccm konz. Schwefelsäure ausgeführt und erforderte 2–3 Stdn. Das Ende der Reaktion zeigte sich dadurch an, daß die Lösung gelb wurde und zum Schäumen neigte. Das Ganze wurde hierauf in sehr viel kaltes Wasser gegossen und der gut ausgewaschene Niederschlag zuerst aus Aceton und dann aus Essigester umgelöst. Die entstandenen, fast farblosen Krystalle schmolzen bei 119–120° in Übereinstimmung mit den Angaben von v. Braun und Bayer (l. c.); der Schmelzpunkt änderte sich durch weiteres Umkrystallisieren nicht. Die Ausbeute war ungefähr 50%, doch konnten noch weitere Mengen aus den Essigester-Mutterlaugen erhalten werden, und zwar erwies es sich als das beste, diese zur Trockne zu verdampfen und dann den Rückstand durch langsames Zufügen eines leichten Überschusses an Chromsäure zu einer Lösung in siedendem Eisessig zum Anthrachinon zu oxydieren.

1.3-Dimethyl-anthranylacetat: Die Verbindung wurde aus dem obigen Anthon nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode erhalten. Nach dem Umlösen aus Cyclohexan bildete sie lange hellgelbe Nadeln, die bei 153° schmolzen.

0.1534 g Sbst.: 0.4599 g CO₂, 0.0853 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₂. Ber. C 81.8, H 6.06. Gef. C 81.8, H 6.18.

2.4-Dimethyl-anthron (III): Die Reduktion der Phthaloylsäure (IV) zur Diphenyl-methan-carbonsäure (V) wurde unter den üblichen Bedingungen mit durch Kupfersulfat und Ammoniak aktiviertem Zinkstaub erreicht. Sie war in 2 Tagen beendet, doch war wiederholtes Extrahieren der Zink-Rückstände mit siedendem verd. Ammoniak nötig, um die Säure vollständig daraus zu gewinnen. Die Dehydratation zum Anthon wurde durch 45 Min. langes Erhitzen auf dem Wasserbade mit 80-proz. Schwefelsäure (20 ccm auf 1 g Säure) erreicht. Die dunkel gefärbte Lösung wurde hierauf in sehr viel kaltes Wasser gegossen und der ausgewaschene Niederschlag aus wäßrigem Aceton und aus Benzol umgelöst. Die entstandenen farblosen Krystalle schmolzen bei 157°.

0.1512 g Sbst.: 0.4776 g CO₂, 0.0855 g H₂O.

C₁₆H₁₄O. Ber. C 86.5, H 6.31. Gef. C 86.2, H 6.28.

2.4-Dimethyl-anthranylacetat: Die Verbindung wurde nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode hergestellt und bildete nach dem Umlösen aus Cyclohexan gelbe Krystalle, die bei 118° schmolzen.

0.1535 g Sbst.: 0.4587 g CO₂, 0.0837 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₂. Ber. C 81.8, H 6.06. Gef. C 81.5, H 6.06.

1.3-Dimethyl-9-benzyl-anthracen (VIII): 2.2 g 1.3-Dimethyl-anthron wurden zu einer Benzyl-magnesiumchlorid-Lösung aus 0.7 g (3 Mol.) Magnesium gefügt und in einer Kältemischung abgekühlt. Nachdem das Ganze über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen worden war, wurde es in ein Gemisch von Eis und festem Ammonium-

chlorid gegossen und der beim Abdampfen der ausgewaschenen ätherischen Lösung bleibende Rückstand in Eisessig gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einigen Tropfen Salzsäure behandelt. Nach dem Umlösen aus Aceton und aus Cyclohexan schmolzen die farblosen Krystalle bei 126°. Der Schmelzpunkt war nicht ganz scharf, und die Substanz zersetzte sich im Trockenschrank.

0.1507 g Sbst.: 0.5145 g CO₂, 0.0928 g H₂O.

C₂₃H₂₀. Ber. C 93.2, H 6.76. Gef. C 93.1, H 6.84.

1.3-Dimethyl-9-benzyliden-10-brom-9,10-dihydro-anthracen (X): 1.4 g mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom wurden langsam zu 2.6 g 1.3-Dimethyl-9-benzyl-anthracen in Schwefelkohlenstoff gefügt und in einer Kältemischung gekühlt. Die Bromierung erfolgte schnell; das Lösungsmittel wurde dann durch Abdampfen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur entfernt und der ziemlich harzige, gelbe Niederschlag aus Petroläther umgelöst, wodurch fast farblose Krystalle erhalten wurden, die bei 139° unt. Zers. schmolzen.

0.1522 g Sbst.: 0.4017 g CO₂, 0.0710 g H₂O.

C₂₃H₁₉Br. Ber. C 73.6, H 5.07. Gef. C 73.7, H 5.18.

1.3-Dimethyl-9-benzyliden-10-methoxy-9,10-dihydro-anthracen (XII): 2 g der obigen Bromverbindung und 1 g Calciumcarbonat wurden mit 50 ccm Methanol 20 Min. unter Rückfluß gekocht und die heiße Lösung dann filtriert. Beim Abkühlen und Verdünnen des Filtrats wurde ein Niederschlag erhalten, der aus Petroläther umgelöst wurde, obgleich seine Krystallisations-Fähigkeit sehr gering war.

0.1506 g Sbst.: 0.4872 g CO₂, 0.0917 g H₂O.

C₂₄H₂₂O. Ber. C 88.3, H 6.75. Gef. C 88.2, H 6.77.

2.4.9-Trimethyl-anthracen: 2.4-Dimethyl-anthron wurde zu einer in einer Kältemischung gekühlten Lösung von Methyl-magnesiumjodid (3 Mol.) gefügt. Nachdem das Ganze über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen worden war, wurde es auf Eis und festes Ammoniumchlorid gegossen und unverändertes Anthron durch wiederholtes Auswaschen der ätherischen Lösung mit sehr viel verd. Natronlauge entfernt. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand in Eisessig gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einigen Tropfen Salzsäure behandelt. Der entstandene Niederschlag bildete nach dem Umlösen aus einem Gemisch von Aceton und Methanol, dann aus Petroläther hellgelbe Krystalle, die bei 100° schmolzen.

0.1531 g Sbst.: 0.5201 g CO₂, 0.0992 g H₂O.

C₁₇H₁₆. Ber. C 92.7, H 7.27. Gef. C 92.7, H 7.20.

2.4-Dimethyl-9-benzyl-anthracen (IX): Die Verbindung wurde aus 2.4-Dimethyl-anthron und Benzyl-magnesiumchlorid (3 Mol.) in derselben Weise wie die isomere 1.3-Dimethylverbindung erhalten. Nach dem Umlösen aus Cyclohexan war sie farblos und schmolz bei 149°.

0.1513 g Sbst.: 0.5181 g CO₂, 0.0935 g H₂O.

C₂₃H₂₀. Ber. C 93.2, H 6.76. Gef. C 93.4, H 6.87.

2.4-Dimethyl-9-benzyliden-10-brom-9,10-dihydro-anthracen (X) oder 2.4-Dimethyl-9-benzyl- ω -brom-anthracen (XI): Als 1.6 g mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom (1 Mol.) zu einer Lösung von 3 g

in einer Kältemischung gekühltem 2.4-Dimethyl-9-benzyl-anthracen in Schwefelkohlenstoff gefügt wurden, fand sehr schnell Bromierung statt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur wurde der harzige Rückstand in Petroläther gelöst. Der Niederschlag, der sich allmählich aus dieser Lösung abschied, wurde aus etwas Benzol enthaltendem Petroläther umgelöst, worauf er kanariengelbe Krystalle bildete, die bei 130° schmolzen.

0.1511 g Sbst.: 0.4072 g CO_2 , 0.0702 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{Br}$. Ber. C 73.6, H 5.07. Gef. C 73.5, H 5.16.

2.4-Dimethyl-9-benzyl- ω -methoxy-anthracen (XIV): Die Verbindung wurde erhalten, als die obige Bromverbindung in Gegenwart von Calciumcarbonat mit Methanol zum Sieden erhitzt oder mit Methanol in einer Kältemischung zusammengebracht wurde. Sie ließ sich durch Umlösen aus einem Gemisch von Aceton und Methanol reinigen und bildete dann schwach gelbe Krystalle, die bei 153° schmolzen. Ihre Lösungen zeigten eine starke blaue Fluorescenz.

0.1512 g Sbst.: 0.4888 g CO_2 , 0.0929 g H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}$. Ber. C 88.3, H 6.75. Gef. C 88.2, H 6.83.

2.4-Dimethyl-9-benzyl- ω -äthoxy-anthracen wurde in derselben Weise erhalten wie die obige Methoxyverbindung. Nach dem Umlösen aus Alkohol und aus Petroläther schmolz das Produkt bei 128° und gab stark fluoescierende Lösungen.

0.1532 g Sbst.: 0.4950 g CO_2 , 0.0963 g H_2O .

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}$. Ber. C 88.2, H 7.06. Gef. C 88.1, H 6.98.

1.3-Dimethyl-10-brom-anthron: 1.6 g (1 Mol.) mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom wurden langsam zu 2.2 g in Schwefelkohlenstoff suspendiert und in einer Kältemischung gekühltem 1.3-Dimethyl-anthron gefügt. Die Bromierung erfolgte sehr schnell; nach sehr gelindem Erwärmen, um einen Teil des Bromwasserstoffs zu entfernen, wurde dann Petroläther zugesetzt und das Ganze in einer Kältemischung gekühlt. Der Niederschlag schmolz nach dem Umlösen aus einem Gemisch von Benzol und Cyclohexan bei ca. 132° unt. Zers.

0.1519 g Sbst.: 0.3552 g CO_2 , 0.0610 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{OBr}$. Ber. C 63.8, H 4.32. Gef. C 63.8, H 4.46.

2.4-Dimethyl-10-brom-anthron: Die Verbindung wurde in derselben Weise wie die soeben beschriebene hergestellt. Sie bildete nach dem Umlösen aus einem Gemisch von Benzol und Cyclohexan gelbe Krystalle, die bei 151° unt. Zers. schmolzen.

0.1520 g Sbst.: 0.3552 g CO_2 , 0.0604 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{OBr}$. Ber. C 63.8, H 4.32. Gef. C 63.7, H 4.42.

1.3-Dimethyl-10-piperidino-anthron (XVII): 1.5 ccm mit dem gleichen Vol. Chloroform verd. Piperidin wurden langsam zu 1.5 g in Chloroform suspendiert und in einer Kältemischung gekühltem 1.3-Dimethyl-10-brom-anthron gefügt. Die Reaktion trat sofort ein; nach dem Entfernen des Lösungsmittels durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur wurde das leicht lösliche Produkt aus Methanol und aus Petroläther umgelöst. Es war dann farblos und schmolz bei 122° unt. Zers.

0.0737 g Sbst.: 0.2233 g CO_2 , 0.0511 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{ON}$. Ber. C 82.6, H 7.54. Gef. C 82.6, H 7.70.

2.4-Dimethyl-10-piperidino-anthron (XVII) wurde aus 2.4-Dimethyl-10-brom-anthron in genau derselben Weise wie das obige Isomere hergestellt. Nach dem Umlösen aus einem Gemisch von Aceton und Methanol bzw. Cyclohexan und Petroläther war die Verbindung farblos und schmolz bei 123°.

0.1541 g Subst.: 0.4668 g CO₂, 0.1064 g H₂O.

C₂₁H₂₃ON. Ber. C 82.6, H 7.54. Gef. C 82.6, H 7.67.

1.3-Dimethyl-10-anilino-anthron (XV): Als 1.5 g 1.3-Dimethyl-10-brom-anthron zu 5 ccm Anilin gefügt wurden, fand starke Wärme-Entwicklung statt. Nach dem Zusatz von Methanol wurde der Niederschlag mit siedendem Aceton ausgewaschen und aus Benzol umgelöst. Er war dann fast farblos und schmolz nach vorhergehendem Sintern bei 194° unt. Zers.

0.1517 g Subst.: 0.4695 g CO₂, 0.0841 g H₂O.

C₂₂H₁₉ON. Ber. C 84.4, H 6.07. Gef. C 84.4, H 6.16.

2.4-Dimethyl-10-anilino-anthron (XV) wurde analog hergestellt. Nach dem Umlösen aus Aceton und aus Benzol bildete die Verbindung schwach gelbe Krystalle, die bei 196° unt. Zers. schmolzen.

0.1529 g Subst.: 0.4717 g CO₂, 0.0860 g H₂O.

C₂₂H₁₉ON. Ber. C 84.5, H 6.07. Gef. C 84.1, H 6.25.

1.3-Dimethyl-10-[4'-dimethylamino-phenyl]-anthron (XVI): Als 1.5 g 1.3-Dimethyl-10-brom-anthron zu 5 ccm *N*-Dimethyl-anilin gefügt wurden, bildete sich unter starker Wärme-Entwicklung eine dunkel gefärbte Lösung. Die Farbe dieser Lösung wurde bei einige Minuten langem, schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade etwas heller; der Niederschlag, der beim Verdünnen mit Methanol und Abkühlen in einer Kältemischung erhalten wurde, war nach dem Umlösen aus Aceton und aus Cyclohexan farblos und schmolz bei 162° unt. Zers.

0.1514 g Subst.: 0.4688 g CO₂, 0.0942 g H₂O.

C₂₄H₂₃ON. Ber. C 84.5, H 6.74. Gef. C 84.5, H 6.91.

2.4-Dimethyl-10-[4'-dimethylamino-phenyl]-anthron (XVI) ließ sich in genau derselben Weise aus 2.4-Dimethyl-10-brom-anthron gewinnen. Nach dem Umlösen aus wäßrigem Aceton und etwas Benzol-enthaltendem Cyclohexan bildete das Produkt ein kanariengelbes Krystallpulver, das bei 186° unt. Zers. schmolz. Durch wiederholtes Umlösen wurde die Farbe nicht heller.

0.1517 g Subst.: 0.4695 g CO₂, 0.0972 g H₂O.

C₂₄H₂₃ON. Ber. C 84.5, H 6.74. Gef. C 84.4, H 7.12.

1.3-Dimethyl-10-methoxy-anthron (XVIII): 5 g 1.3-Dimethyl-10-brom-anthron und 3 g Calciumcarbonat wurden unter Rückfluß 10 Min. mit 100 ccm Methanol zum Sieden erhitzt; dann wurde das heiße Filtrat mit Wasser verdünnt und in einer Kältemischung gekühlt. Die entstandenen Krystalle waren nach dem Umlösen aus Methanol und aus Petroläther fast farblos und schmolzen bei 79°.

0.1510 g Subst.: 0.4487 g CO₂, 0.0865 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 80.9, H 6.35. Gef. C 81.0, H 6.36.

1.3-Dimethyl-10-methoxy-anthranylacetat (XIX): Die Verbindung wurde nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode erhalten und bildete nach dem Umlösen aus Methanol und aus Cyclohexan kanariengelbe Krystalle, die bei 128° schmolzen.

0.1519 g Subst.: 0.4317 g CO₂, 0.0835 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₃. Ber. C 77.5, H 6.12. Gef. C 77.5, H 6.11.

2.4-Dimethyl-10-methoxy-anthron (XVIII) wurde in derselben Weise hergestellt und gereinigt wie das 1.3-Dimethyl-Isomere. Es war fast farblos und schmolz bei 86°.

0.1523 g Sbst.: 0.4513 g CO₂, 0.0862 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 80.9, H 6.35. Gef. C 80.8, H 6.29.

2.4-Dimethoxy-anthranylacetat (XIX): Die Verbindung wurde aus XVIII mittels der Pyridin-Acetanhydrid-Methode erhalten und bildete nach dem Umlösen aus Methylalkohol und aus Petroläther gelbe Nadeln, die bei 93° schmolzen.

0.1508 g Sbst.: 0.4287 g CO₂, 0.0829 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₃. Ber. C 77.5, H 6.12. Gef. C 77.5, H 6.11.

1.3-Dimethyl-10-phenyl-anthron (XX): 10 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid wurden langsam zu 9 g 1.3-Dimethyl-10-brom-anthron und 50 ccm Benzol gefügt; das Ganze blieb über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen und wurde dann in verd. Salzsäure gegossen. Nachdem das Benzol durch Dampf-Destillation entfernt war, wurde der schwarze, pech-ähnliche Niederschlag wiederholt in alkohol. Lösung mit viel Tierkohle zum Sieden erhitzt, wobei sich schließlich eine farblose, kristalline Substanz vom Schmp. 142° ergab. Einmaliges Umkrystallisieren aus Cyclohexan erhöhte den Schmp. auf 161°, wonach weiteres Umlösen keine Veränderung mehr bewirkte.

0.1521 g Sbst.: 0.4940 g CO₂, 0.0819 g H₂O.

C₂₂H₁₈O. Ber. C 88.6, H 6.04. Gef. C 88.6, H 5.98.

1.3-Dimethyl-10-phenyl-anthranylacetat (XXI): Das Produkt wurde nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode hergestellt und bildete nach dem Umlösen aus wäbrigem Aceton und aus einem Gemisch von Cyclohexan und Petroläther gelbe Krystalle, die bei 149° schmolzen.

0.0804 g Sbst.: 0.2495 g CO₂, 0.0432 g H₂O.

C₂₄H₂₀O₂. Ber. C 84.7, H 5.88. Gef. C 84.6, H 5.97.

1.3.9-Trimethyl-10-phenyl-anthracen (XXII, R = H): 1.5 g 1.3-Dimethyl-10-phenyl-anthron wurden zu einer Lösung von Methylmagnesiumjodid aus 0.4 g (3 Mol.) Magnesium gefügt und in einer Kältemischung gekühlt. Nachdem die Lösung über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen worden war, wurde sie auf Eis und festes Ammoniumchlorid gegossen. Die ausgewaschene ätherische Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit kaltem Eisessig extrahiert. Beim Zufügen einiger Tropfen Salzsäure zum Filtrat schied sich ein Niederschlag aus, der nach dem Umlösen aus Methanol und aus Cyclohexan gelbe Krystalle bildete, die bei 165° schmolzen. Die Lösung zeigte eine sehr intensive Fluorescenz.

0.1515 g Sbst.: 0.5180 g CO₂, 0.0919 g H₂O.

C₂₃H₂₀. Ber. C 93.2, H 6.76. Gef. C 93.2, H 6.74.

2.4-Dimethyl-10-phenyl-anthron (XX): 10 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid wurden langsam zu 9 g 2.4-Dimethyl-10-brom-anthron und 50 ccm Benzol gefügt. Nachdem das Ganze über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen worden war, wurde es in verd. Salzsäure gegossen, das Benzol durch Dampf-Destillation entfernt und der Rückstand aus Aceton und aus Cyclohexan umgelöst. Das so erhaltene farblose Produkt schmolz bei 154°.

0.1510 g Sbst.: 0.4875 g CO₂, 0.0814 g H₂O.

C₂₁H₁₈O. Ber. C 88.6, H 6.04. Gef. C 88.6, H 6.03.

2.4-Dimethyl-10-phenyl-anthranylacetat (XXI) wurde nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode hergestellt. Nach dem Umlösen aus Aceton bildete es ein gelbes, krystallines Pulver, das bei 203° schmolz.

0.1513 g Subst.: 0.4697 g CO₂, 0.0803 g H₂O.

C₂₄H₂₀O₂. Ber. C 84.7, H 5.88. Gef. C 84.7, H 5.90.

2.4.9-Trimethyl-10-phenyl-anthracen (XXII, R = H): 3 g 2.4-Dimethyl-10-phenyl-anthron wurden zu der Lösung von Methylmagnesiumjodid aus 0.7 g (3 Mol.) Magnesium gefügt und in einer Kältemischung gekühlt. Nachdem das Ganze über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen worden war, wurde es auf Eis und festes Ammoniumchlorid gegossen und die ätherische Lösung wiederholt mit sehr viel verd. Natronlauge ausgewaschen. Der durch Verdunsten des Äthers erhaltene Niederschlag wurde in Eisessig-Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure behandelt und die erhaltene Krystallmasse aus Aceton und aus Petroläther umgelöst. Das gelbe Produkt schmolz bei 121°. Seine Lösungen zeigten eine sehr starke Fluorescenz.

0.1509 g Subst.: 0.5154 g CO₂, 0.0928 g H₂O.

C₂₅H₂₀. Ber. C 93.2, H 6.76. Gef. C 93.2, H 6.83.

2.4-Dimethyl-9-benzyl-10-phenyl-anthracen (XXII, R = C₆H₅): 2.4-Dimethyl-10-phenyl-anthron wurde mit Benzylmagnesiumchlorid (3 Mol.) behandelt und das Produkt in der üblichen Weise aufgearbeitet. Als sich bei Zusatz von Salzsäure zur essigsäuren Lösung des beim Eindampfen der ätherischen Lösung erhaltenen Produktes keine Krystalle abschieden, wurde das Ganze mit Wasserdampf destilliert, um flüchtige Substanzen zu entfernen. Der harzige Rückstand wurde aus einem Gemisch von Benzol, Cyclohexan und Petroläther umgelöst. Die entstandenen hellgelben Krystalle schmolzen bei 137° und gaben sehr stark fluoreszierende Lösungen.

0.1518 g Subst.: 0.5193 g CO₂, 0.0889 g H₂O.

C₂₉H₂₄. Ber. C 93.5, H 6.45. Gef. C 93.3, H 6.51.

1.3-Dimethyl-anthracen: Die Reduktion sowohl des 1.3- wie des 2.4-Dimethyl-anthrone in der üblichen Weise mit aktiviertem Zink-Staub, Ammoniak und Ätznatron führte zu leicht löslichen Produkten, die offenbar Dihydro-anthranole waren, da der Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zu ihren Lösungen in Methanol sofort einen Niederschlag von 1.3-Dimethyl-anthracen hervorbrachte. Nach dem Umlösen aus Methanol und Petroläther war das Produkt farblos und schmolz bei 82° in Übereinstimmung mit den Angaben von v. Braun und Bayer (l. c.).

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