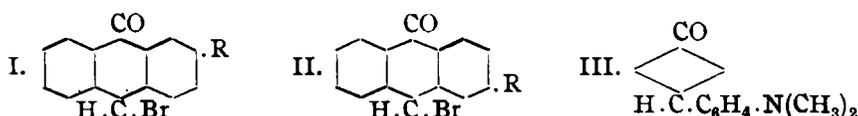


349. Edward de Barry Barnett, Norman Frederick Goodway und Leslie Henry Wallis Savage: Beiträge zur Kenntnis der Anthracen-Derivate. (VII. Mittel.)

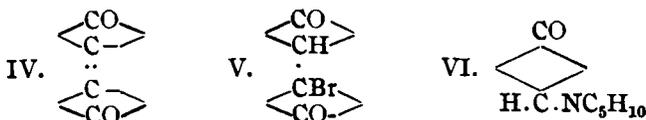
[Aus dem Sir John Cass Technical Institute, London.]

(Eingegangen am 3. Juli 1931.)

Sowohl 2- wie auch 3-Methyl-10-brom-anthron (I und II, R = CH₃) liefern bei der Behandlung mit *N*-Dimethyl-anilin [Dimethylamino-phenyl]-anthrone (III)¹⁾. Jetzt hat sich ergeben, daß die entsprechenden Chlor-brom-anthrone (I und II, R = Cl) sich ebenso verhalten. Die beiden



oben genannten Chlor-brom-anthrone liefern bei der Behandlung mit Piperidin die Dianthrachinone (IV)²⁾, während 3-Methyl-10-brom-anthron (II, R = CH₃) ein Brom-dianthron (V) und 2-Methyl-10-brom-anthron (I, R = CH₃) eine Piperidin-Verbindung (VI)³⁾ ergibt. Es zeigt sich somit,



daß ein Chloratom oder eine Methylgruppe in 2- oder 3-Stellung einen ähnlichen Einfluß auf das Bromatom in 10-Stellung ausüben, daß jedoch der Einfluß einer Methylgruppe stärker ist, als der eines Chloratoms, und daß die Wirkung größer ist, wenn der Substituent sich in 2-Stellung, als wenn er sich in 3-Stellung befindet.

2,3-Dichlor-anthron wurde gewonnen durch Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit *o*-Dichlor-benzol⁴⁾ und a) darauffolgende Reduktion des durch Dehydratation der Phthaloylsäure entstandenen Dichlor-anthrachinons⁵⁾ und b) durch Reduktion der Phthaloylsäure zur Diphenyl-methan-carbonsäure (VII) und Wasser-Abspaltung aus letzterer. Die erstere Methode erwies sich als die geeignetere. Ein Vergleich des 2,3-Dichlor-10-brom-anthrons (IX) mit 2,3-Dimethyl-anthron⁶⁾ liefert einen weiteren Beweis für die schwächere Wirkung des Chloratoms im Vergleich mit Methylgruppen. So liefert die Dimethyl-Verbindung leicht sowohl das [Dimethylamino-phenyl]-anthron (III), wie das Piperidino-anthron (VI), während die Dichlor-Verbindung,

¹⁾ Barnett, Low u. Marrison, B. **64**, 1568 [1931].

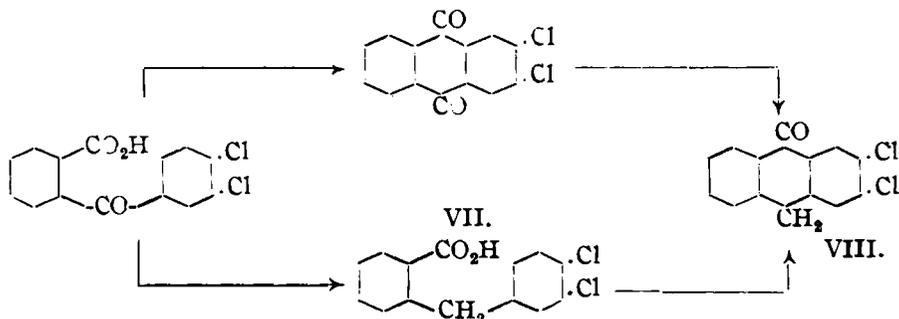
²⁾ Barnett, Goodway u. Wiltshire, B. **63**, 1690 [1930].

³⁾ Barnett, Low u. Marrison, loc. cit.

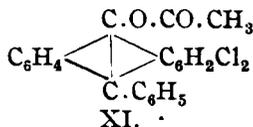
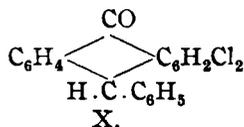
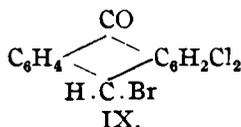
⁴⁾ Phillips, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 473 [1927].

⁵⁾ Barnett, Matthews u. Wiltshire, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 558 [1926].

⁶⁾ Barnett u. Marrison, B. **64**, 535 [1931].

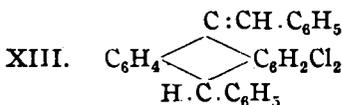
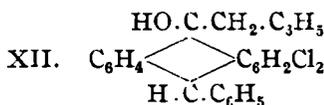


obwohl sie ein [Dimethylamino-phenyl]-anthron ergibt, bei der Behandlung mit Piperidin in das Dianthrachinon (IV) übergeht.



Bei den β -Chlor-10 [dimethylamino-phenyl]-anthronen macht man die merkwürdige Beobachtung, daß die 2-Chlor- und die 2,3-Dichlor-Verbindungen beide hellgrüne Lösungen in heißen, indifferenten Lösungsmitteln, wie Cyclohexan, geben, deren Farbe beim Abkühlen verschwindet, daß diese Erscheinung bei der 3-Chlor-Verbindung jedoch nicht angetroffen wird. Die Entstehung einer reversiblen grünen Färbung bei Anthrachinon-Derivaten wurde bisher nur mit Dianthrachinonen in Verbindung gebracht. In den oben erwähnten beiden Fällen kann sie schwerlich der Gegenwart einer kleinen Menge Dianthrachinon als Verunreinigung zugeschrieben werden, da sie durch wiederholtes Umlösen aus niedrig siedenden Lösungsmitteln, in denen Dianthrachinon fast unlöslich ist, nicht geringer wird.

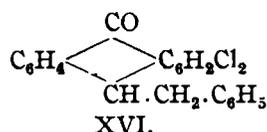
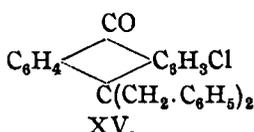
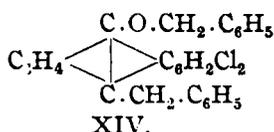
2,3-Dichlor-10-brom-anthron geht bei Behandlung mit Benzol und Aluminiumchlorid sehr glatt in das Phenyl-anthron (X) über, und wie zu erwarten, läßt sich dieses Phenyl-anthron leicht zum Anthranylacetat (XI) acetylieren. 1,4-Dichlor-10-brom-anthron liefert bei der Friedel-Crafttsschen Reaktion ebenfalls sehr glatt das Phenyl-anthron (X), und dieses läßt sich viel leichter zum Anthranylacetat (XI) acetylieren, als die entsprechende 1,5-Dichlor-Verbindung⁷⁾, wie auch diese letztere keinen Anthranyl-methyl-äther gibt. Hier macht sich wieder der größere Einfluß geltend, den eine Methylgruppe im Vergleich mit einem Chloratom ausübt, da 1,4-Dimethyl-10-phenyl-anthron nicht acetyliert werden kann⁸⁾. Wie vorauszusehen war, gleicht 1,4-Dichlor-10-phenyl-anthron der entsprechenden 1,5-Dichlor-Verbindung, indem es bei der Reaktion mit Benzylmagnesiumchlorid ein Dihydro-anthranol (XII, nicht isoliert) ergibt, das bei der Dehydratation die Alkyliden-Verbindung (XIII) bildet.



⁷⁾ Barnett u. Matthews, B. 59, 670 [1926].

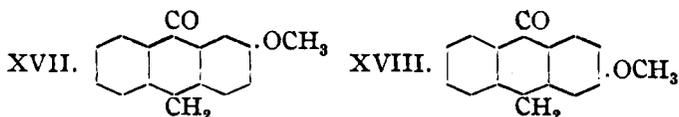
⁸⁾ Barnett u. Low, B. 64, 49 [1931].

2,3-Dichlor-anthron liefert beim Kochen mit Benzylchlorid und Ätzkali in ausgezeichnete Ausbeute [2,3-Dichlor-10-benzyl-anthranyl]-benzyl-äther (XIV) und unterscheidet sich auf diese Weise sowohl vom 2-Chlor- wie vom 3-Chlor-anthron, welche die Dibenzyl-anthrone (XV)⁹⁾ geben, sowie vom 1,4- und 1,5-Dichlor-anthron, die beide in Benzyl-anthrone (XVI)¹⁰⁾ übergehen.

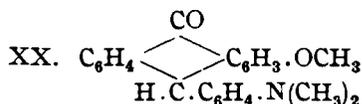
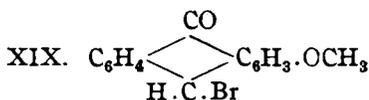


Die Bildung eines Benzyläthers bei der Behandlung eines Anthrons mit Benzylchlorid und Ätzkali scheint bisher noch nicht beobachtet worden zu sein, obwohl solche Verbindungen in den harzigen Nebenprodukten, die sich so oft bei dieser Reaktion bilden, vorhanden sein könnten.

Da eine Arbeit über *Bz-Methoxy-anthrone* zur Zeit noch nicht beendet ist, erscheint es erwünscht, die folgenden Tatsachen hier kurz zu erwähnen: Die Reduktion der aus Phthalsäure-anhydrid und Anisol erhaltenen Phthaloylsäure mit Zinkstaub und Ammoniak führt zu einer Diphenylmethan-carbonsäure¹¹⁾, aus der bei der Dehydratation 2-Methoxyanthron (XVII) erhalten wird. Aus diesem kann bequem durch Oxydation



2-Methoxy-anthrachinon erhalten werden, das bei der Reduktion mit konz. Schwefelsäure und Aluminiumpulver, oder besser Kupferpulver¹²⁾, 3-Methoxy-anthron (XVIII) ergibt. Diese beiden Anthrone geben ziemlich unbeständige 10-Brom-Verbindungen (XIX), aus denen durch Einwirkung von *N*-Dimethyl-anilin [Dimethylamino phenyl]-anthrone (XX) erhalten werden.



Keines der beiden Brom-anthrone liefert eine Piperidin Verbindung. Beim 2-Methoxy-10-brom-anthron war 2-Methoxy-anthrachinon die einzige Verbindung, die aus dem Reaktionsprodukt mit Piperidin isoliert werden konnte. Beim 3-Methoxy-10-brom-anthron war das Reaktionsprodukt 3,3'-Dimethoxy-dianthrachinon.

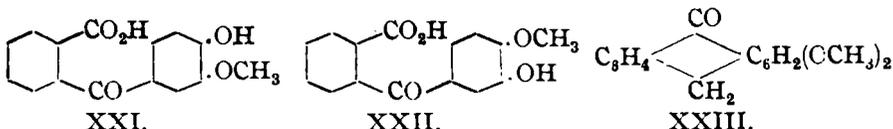
⁹⁾ Barnett u. Goodway, Journ. chem. Soc. London 1930, 1348.

¹⁰⁾ Barnett u. Cook, Journ. chem. Soc. London 1928, 566; Barnett u. Goodway, Journ. chem. Soc. London 1930, 1348.

¹¹⁾ Nourrisson, B. 19, 2103 [1886]; Bull. Soc. chim. France [2] 46, 204 [1886].

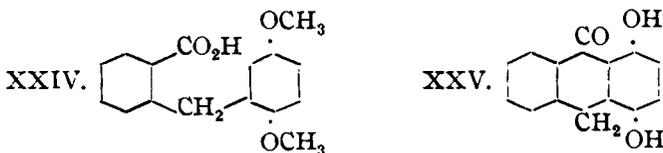
¹²⁾ Attree u. Perkin, Journ. chem. Soc. London 1931, 152.

Die Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit Veratrol liefert in geringer Ausbeute eine Phthaloylsäure¹³⁾ und bei etwas verlängerter Einwirkung ein Nebenprodukt, bei dem, wie die Analyse zeigt, eine Methoxylgruppe entmethyliert worden ist. Da dieselbe Substanz beim Erhitzen der Dimethoxy-phthaloylsäure mit Aluminiumchlorid erhalten wird, hat sie ziemlich sicher die Formel XXI oder XXII, von denen erstere die wahrscheinlichere ist. Die Dimethoxy-phthaloylsäure ergibt bei der



Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak eine Diphenyl-methan-carbonsäure, aus der bei der Dehydratation 2.3-Dimethoxy-anthron (XXIII) erhalten wird; die von diesem sich ableitende Bromverbindung erwies sich jedoch als zu unbeständig zum Reinigen.

Bei der Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit Hydrochinon-dimethyläther entsteht in geringer Ausbeute eine Phthaloylsäure¹⁴⁾, aus der bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak eine Diphenyl-methan-carbonsäure (XXIV) erhalten wird. Die Dehydratation derselben führt, selbst wenn sie unter sehr milden Bedingungen ausgeführt wird (10 Min. langes Erwärmen mit 80-proz. Schwefelsäure auf 55⁰), zu vollständiger Entmethylierung unter Bildung einer Substanz, die nach ihrem Verhalten und der Analyse, sowie der Analyse ihres Triacetats und Tri-*p*-nitrobenzoats 1.4-Dioxy-anthron (XXV) sein muß. Die Schmelz-



punkte dieses Dioxy-anthrone und des Triacetats stimmen nicht mit den Angaben von Pleus¹⁵⁾ überein, der 1.4-Dioxy-anthron bzw. 1.4-Dioxy-anthranol durch Reduktion von Chinizarin mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor erhalten haben will.

Beschreibung der Versuche.

2-Chlor-10-[dimethylamino-phenyl]-anthron (III): Bei Zusatz von 2 g 2-Chlor-10-brom-anthron zu 10 ccm *N*-Dimethyl-anilin bildet sich unter Wärme-Entwicklung eine klare Lösung. Der beim Verdünnen mit sehr viel Methanol erhaltene Niederschlag wurde nacheinander aus einem Gemisch von Aceton und Methanol, Alkohol und wiederholt aus Cyclohexan umgelöst. So entstanden gelbe Krystalle, die mit heißen Lösungs-

¹³⁾ Lagodzinski, B. 28, 116 [1895]; A. 342, 96. [1905].

¹⁴⁾ Lagodzinski, B. 28, 116 [1895].

¹⁵⁾ B. 35, 2923 [1902], vergl. E. P. 340639.

mitteln hellgrüne Lösungen ergaben, deren Farbe sich beim Abkühlen in gelb umwandelte. Der Schmp. war 128°, er hängt aber etwas von der Schnelligkeit des Erhitzens ab.

0.1507 g Sbst.: 0.4198 g CO₂, 0.0729 g H₂O.

C₂₂H₁₆ONCl. Ber. C 76.0, H 5.18. Gef. C 76.0, H 5.38.

3-Chlor-10-[dimethylamino-phenyl]-anthron (III) wurde in derselben Weise wie die obige Verbindung hergestellt und durch Umkrystallisieren aus Methyl-äthyl-keton und aus Benzol gereinigt. Die entstandenen gelben, mikroskopischen Prismen schmolzen nach vorherigem Sintern und Schwärzung bei 190—195° zu einer dunklen Flüssigkeit. Ihre Lösungen in heißen Lösungsmitteln waren gelb.

0.1518 g Sbst.: 0.4230 g CO₂, 0.0721 g H₂O.

C₂₂H₁₆ONCl. Ber. C 76.0, H 5.18. Gef. C 76.0, H 5.28.

3.4-Dichlor-diphenylmethan-carbonsäure-(2') (VII): 22 g 3.4-Dichlor-benzophenon-carbonsäure-(2'), 70 g Zinkstaub, 250 ccm Ammoniak ($d = 0.880$), 250 ccm Wasser und etwas Kupfersulfat wurden auf dem Wasserbade erhitzt, bis der beim Ansäuern einer filtrierten Probe erhaltene Niederschlag in Natriumcarbonat vollständig löslich war (etwa 20 Stdn.). Das Produkt wurde dann in der üblichen Weise aufgearbeitet und durch Umlösen aus Benzol gereinigt. Die farblosen Krystalle schmolzen bei 146°.

0.1514 g Sbst.: 0.3338 g CO₂, 0.0491 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₂Cl₂. Ber. C 59.8, H 3.56. Gef. C 60.1, H 3.59.

1-stdg. Behandlung mit konz. Schwefelsäure (10 ccm pro g) bei gewöhnlicher Temperatur lieferte ein Produkt, aus dem durch wiederholtes Umlösen aus Toluol reines 2.3-Dichlor-anthron erhalten wurde.

[2.3-Dichlor-10-benzyl-anthranyl]-benzyl-äther (XIV): 10 g 2.3-Dichlor-anthron und 10 ccm Benzylchlorid wurden 1 Stde. mit einer Lösung von 7 g Ätzkali in 30 ccm Wasser gekocht. Nach sorgfältigem Auswaschen des harzigen Produktes mit Wasser wurde es mit kaltem Äther verrieben, wobei es schnell in ein gelbes Pulver überging, das durch Umlösen aus Benzol gereinigt wurde. Die entstandenen gelben, mikroskopischen Stäbchen schmolzen bei 165°, ihre Lösungen zeigten eine intensive Fluorescenz. Sie gaben beim Kochen mit alkohol. Ätznatron keine Färbung, außer wenn sie vorher einige Minuten mit etwas Salzsäure in Eisessig-Lösung erhitzt worden waren, in welchem Fall sich sofort eine orange Färbung entwickelte.

0.1522 g Sbst.: 0.4232 g CO₂, 0.0605 g H₂O.

C₂₈H₂₀OCl₂. Ber. C 75.8, H 4.51. Gef. C 75.8, H 4.42.

2.3-Dichlor-10-brom-anthron: Die Bromierung von in Schwefelkohlenstoff suspendiertem 2.3-Dichlor-anthron durch mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom (1 Mol.) erfolgte schnell schon bei gewöhnlicher Temperatur, nachdem die Reaktion durch vorsichtiges Erwärmen eingeleitet worden war. Nach dem Erkalten in einer Kältemischung und Zusetzen von Petroläther wurde das Produkt mit Petroläther ausgewaschen und aus Benzol umgelöst. Die entstandenen, fast farblosen, mikroskopischen Prismen schmolzen unter heftiger Gas-Entwicklung bei 165°.

0.1514 g Sbst.: 0.2733 g CO₂, 0.0315 g H₂O.

C₁₄H₇OCl₂Br. Ber. C 49.1, H 2.05. Gef. C 49.2, H 2.33.

2.3-Dichlor-10-[dimethylamino-phenyl]-anthron (III): Bei Zusatz von 3 g 2.3-Dichlor-10-brom-anthron zu 10 ccm *N*-Dimethylanilin bildete sich unter Wärme-Entwicklung eine dunkel gefärbte Lösung, aus der sich bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Aufbewahren gelbe Krystalle abschieden. Diese wurden nach dem Verdünnen mit Methanol gesammelt und durch Umlösen aus Essigester, Benzol und Cyclohexan gereinigt. Die gelben, mikroskopischen Stäbchen schwärzten sich bei etwa 140° , hatten aber keinen scharfen Schmelzpunkt. Die Lösungen in heißen Lösungsmitteln waren hellgrün.

0.1526 g Sbst.: 0.3867 g CO_2 , 0.0611 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ONCl}_2$. Ber. C 69.1, H 4.45. Gef. C 69.1, H 4.45.

2.3.2'.3'-Tetrachlor-dianthrachinon (IV): Bei langsamem Zusatz von 3 ccm mit ebensoviel Chloroform verdünntem Piperidin zu 3 g in 10 ccm Chloroform suspendiertem und in einer Kälte-Mischung gekühltem 2.3-Dichlor-10-brom-anthron entstand eine dunkle Lösung. Nach Abdampfen des Chloroforms bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum wurde der Rückstand mit Methanol und mit Benzol ausgewaschen und dann aus Benzol umgelöst. Die entstandenen gelben Krystalle schmolzen bis 300° nicht. Sie gaben in siedendem Xylol grüne Lösungen und wurden beim Reiben grün.

0.0596 g Sbst.: 0.1406 g CO_2 , 0.0152 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_4$. Ber. C 64.4, H 2.30. Gef. C 64.3, H 2.83.

2.3-Dichlor-10-phenyl-anthron (X): Fein gepulvertes Aluminiumchlorid (7 g) wurden zu 7 g 2.3-Dichlor-10-brom-anthron und 50 ccm Benzol gefügt und das Ganze 3 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nachdem das Gemisch in verd. Salzsäure gegossen und das Benzol durch Dampf-Destillation entfernt worden war, wurde das feste Produkt mit kaltem Aceton ausgewaschen und aus Essigester und Benzol umgelöst. Die entstandenen mikroskopischen Prismen wurden beim Erhitzen rot und schmolzen unscharf bei etwa 155° . Wie viele Derivate des 2.3-Dichlor-anthracens hält die Substanz hartnäckig Lösungsmittel zurück, so daß auch nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator die für Kohlenstoff und Wasserstoff erhaltenen Werte zu hoch ausfielen. Beim Trocknen bei 100° färbte sich die Probe schwach rosa, und die für Kohlenstoff gefundenen Werte waren dann etwas zu niedrig.

0.1515 g Sbst.: 0.3909 g CO_2 , 0.0488 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{OCl}_2$. Ber. C 70.8, H 3.54. Gef. C 70.4, H 3.58.

[2.3-Dichlor-10-phenyl-anthranyl]-acetat (XI) wurde aus dem obigen Anthron nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode erhalten. Nach dem Umlösen aus einem Gemisch von Cyclohexan und Petroläther war die Verbindung gelb und schmolz bei 177° .

0.1516 g Sbst.: 0.3853 g CO_2 , 0.0530 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_2$. Ber. C 69.3, H 3.67. Gef. C 69.3, H 3.88.

1.4-Dichlor-10-phenyl-anthron (X): Die Verbindung wurde in derselben Weise hergestellt wie die obige 2.3-Dichlor-Verbindung. Nach dem Umlösen aus Benzol bildete sie farblose, mikroskopische Platten, die bei 188° schmolzen.

0.1503 g Sbst.: 0.3900 g CO_2 , 0.0474 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{OCl}_2$. Ber. C 70.8, H 3.54. Gef. C 70.8, H 3.50.

[1.4-Dichlor-10-phenyl-anthranyl]-acetat (XI): Es wurde aus dem obigen Anthron nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode hergestellt. Nach dem Umlösen aus etwas Benzol enthaltendem Cyclohexan bildete es citronengelbe Krystalle, die bei 187° schmolzen.

0.1525 g Sbst.: 0.3895 g CO₂, 0.0502 g H₂O.

C₂₂H₁₄O₂Cl₂. Ber. C 69.3, H 3.66. Gef. C 69.0, H 3.66.

1.4-Dichlor-9-benzyliden-10-phenyl-9,10-dihydro-anthracen (XIII): 2.5 g 1.4-Dichlor-10-phenyl-anthron wurden zu einer ätherischen Lösung von Benzyl-magnesiumchlorid, das in der üblichen Weise aus 0.5 g Magnesium (3 Mol.) hergestellt war, 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 ausgewaschene und filtrierte ätherische Lösung zur Trockne gedampft. Da sich kein Niederschlag abschied, als die Lösung des Rückstandes in Eisessig mit etwas Salzsäure behandelt wurde, wurde das Ganze mit Dampf überdestilliert und das erhaltene harzige Produkt aus einem Gemisch von Essigester und Methanol, dann aus Cyclohexan umgelöst. Dadurch wurden farblose Krystalle gewonnen, die bei 163° schmolzen, und deren Lösungen selbst im Licht der Bogenlampe keine Fluorescenz zeigten.

0.1498 g Sbst.: 0.4300 g CO₂, 0.0596 g H₂O.

C₂₇H₁₈Cl₂. Ber. C 78.4, H 4.36. Gef. C 78.3, H 4.42.

4-Methoxy-benzophenon-carbonsäure-(2') und 4-Methoxydiphenylmethan-carbonsäure-(2'): 91 g Phthalsäure-anhydrid wurden in 370 ccm Anisol aufgelöst; dann wurde die Lösung auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt und im Laufe von 5 Stdn. mit 120 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid vermischt. Nachdem das Ganze über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen worden war, wurde es in verd. Salzsäure gegossen, Anisol und etwas Phenol durch Dampf-Destillation entfernt, der Rückstand mit Natriumcarbonat extrahiert und die Phthaloylsäure aus der filtrierten alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt. Die Reduktion zur Diphenyl-methan-carbonsäure wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbade von 100 g Phthaloylsäure mit 300 g Zinkstaub, 600 ccm Ammoniak ($d = 0.880$), 300 ccm Wasser und etwas Kupfersulfat erreicht. Am günstigsten war es, etwa $\frac{2}{3}$ des Zinkstaubs zu Anfang zuzusetzen und das letzte Drittel in Portionen nach je 8-stdg. Erhitzen hinzuzufügen. Die vollständige Reduktion erforderte etwa 50 Stdn. Das Produkt wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und schmolz nach dem Umlösen aus verd. Alkohol bei 117°¹⁶⁾. Die Ausbeute war fast quantitativ.

2-Methoxy-anthron (XVII): Die Dehydratation der Säure wurde erreicht a) durch 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Behandeln mit 90-proz. Schwefelsäure (10 ccm pro g) bei gewöhnlicher Temperatur, b) durch Behandeln mit 80-proz. Schwefelsäure (20 ccm pro g) bei 50° während 20 Min. Die bei der zweiten Methode erhaltenen Ausbeuten sind etwas besser als nach der ersten Methode. Das Anthron wurde durch Umlösen aus Methanol und aus Cyclohexan gereinigt und bildete dann hellgelbe Krystalle, die bei 100° schmolzen.

0.1526 g Sbst.: 0.4476 g CO₂, 0.0756 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₂. Ber. C 80.4, H 5.36. Gef. C 80.0, H 5.50.

¹⁶⁾ Nourrison, loc. cit. gibt als Schmp. 110—111° an.

[2-Methoxy anthranyl]-acetat: Die Verbindung wurde aus dem Anthron nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode erhalten; es war nach dem Umlösen aus Alkohol und aus Benzol Petroläther fast farblos und schmolz bei 157°.

0.1200 g Sbst.: 0.3368 g CO₂, 0.0583 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₃. Ber. C 76.7, H 5.26. Gef. C 76.5, H 5.40.

2-Methoxy-10-brom-anthron (XIX): Die Bromierung von in Schwefelkohlenstoff suspendiertem 2-Methoxy-anthron erfolgte in einer Kältemischung durch langsamen Zusatz von mit Schwefelkohlenstoff verdünntem Brom (1 Mol.). Nach dem Verdünnen mit Petroläther wurde der Niederschlag gesammelt und aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther bei 50° umgelöst. Die erhaltenen hellgelben Krystalle schwärzten und zersetzten sich bei etwa 120°.

0.2002 g Sbst.: 0.4350 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

C₁₅H₁₁O₂Br. Ber. C 59.4, H 3.63. Gef. C 59.3, H 3.85.

2-Methoxy-10-[dimethylamino-phenyl]-anthron (XX): 5 g 2-Methoxy-10-brom-anthron wurden langsam bei 0° zu 15 ccm *N*-Dimethyl-anilin gefügt, das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur 1/2 Stde. sich selbst überlassen und dann mit Methanol verdünnt. Nach dem Aufbewahren über Nacht wurde der Niederschlag gesammelt und aus Alkohol, dann aus Benzol-Petroläther umgelöst, wobei sehr schwach gelbe Krystalle erhalten wurden, die ziemlich unscharf bei 123° zu einer dunklen Flüssigkeit schmolzen.

0.1277 g Sbst.: 0.3762 g CO₂, 0.0741 g H₂O.

C₂₂H₂₁O₂N. Ber. C 80.5, H 6.13. Gef. C 80.3, H 6.45.

2-Methoxy-anthrachinon: Das wie oben beschrieben erhaltene rohe, noch feuchte 2-Methoxy-anthron wurde in Eisessig gelöst (10 ccm pro g der angewandten Diphenyl-methan-carbonsäure) und zu der siedenden Lösung langsam eine konz. wäßrige Lösung von Chromtrioxyd hinzugefügt. Beim Abkühlen krystallisierte das 2-Methoxy-anthrachinon aus; es war nach dem Auswaschen praktisch rein und schmolz bei 196°. Auf diese Weise wurden aus 20 g 4-Methoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2') 13.7 g erhalten.

3-Methoxy-anthron (XVIII): Die Reduktion des Anthrachinons nach der üblichen Methode mit konz. Schwefelsäure und Aluminium-Pulver war schwer zu kontrollieren; dagegen wurden befriedigendere Resultate bei der Anwendung von Kupferpulver bei 40°, wie dies Attree und Perkin (l. c.) beschreiben, erhalten.

3-Methoxy-10-brom-anthron (XIX): Die Verbindung wurde in derselben Weise hergestellt und gereinigt wie die oben beschriebene isomere 2-Methoxy-Verbindung. Sie bildete gelbe Krystalle, die sich bei 107–108° zersetzten.

0.1960 g Sbst.: 0.4274 g CO₂, 0.0662 g H₂O.

C₁₅H₁₁O₂Br. Ber. C 59.4, H 3.63. Gef. C 59.5, H 3.75.

3-Methoxy-10-[dimethylamino-phenyl]-anthron (XX): Die Verbindung wurde in derselben Weise hergestellt und gereinigt wie die isomere 2-Methoxy-Verbindung. Sie bildete sehr schwach gelbe Krystalle, die sich

bei 135° schwärzten und bei 146–148° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmolzen.

0.1320 g Sbst.: 0.3893 g CO₂, 0.0757 g H₂O.

C₂₃H₂₁O₄N. Ber. C 80.5, H 6.12. Gef. C 80.4, H 6.37.

3.3'-Dimethoxy-dianthrachinon: 1 ccm mit ebensoviel Chloroform verd. Piperidin wurde langsam zu 1 g in 3 ccm Chloroform suspendiertem und in einer Kälte-Mischung gekühltem 3-Methoxy-10-brom-anthron hinzugefügt. Nachdem das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stde. in der Kälte-Mischung sich selbst überlassen war, wurde das Chloroform durch Verdampfen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur entfernt, der Rückstand mit wäßrigem Aceton ausgewaschen und dann aus Benzol-Petroläther umgelöst. Die entstandenen hellgelben Krystalle schmolzen bei 298°.

0.1205 g Sbst.: 0.3574 g CO₂, 0.0531 g H₂O.

C₃₀H₂₀O₄. Ber. C 81.1, H 4.50. Gef. C 80.9, H 4.90.

Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit Veratrol: Als 60 g Phthalsäure-anhydrid, 50 g Veratrol, 120 g Aluminiumchlorid und 350 ccm Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht sich selbst überlassen wurden, ergaben sich 10 g 3.4-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2'). Wenn das Gemisch nach dem Aufbewahren über Nacht 3 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt wurde, so erhöhte sich die Ausbeute auf 14 g; sie verminderte sich jedoch auf 6 g, wenn die Zeit des Siedens auf 7 Stdn. ausgedehnt wurde. Bei letzterem Versuch wurde ein Nebenprodukt erhalten, das durch seine leichte Löslichkeit in kaltem Methanol leicht von der obigen Säure getrennt werden konnte. Nach dem Umlösen aus Alkohol bildete diese farblose Krystalle, die bei 207° schmolzen.

0.1519 g Sbst.: 0.3683 g CO₂, 0.0624 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₆. Ber. C 66.2, H 4.41. Gef. C 66.1, H 4.56.

Da dasselbe Produkt erhalten wurde, wenn 3 g der Dimethoxy-phthaloylsäure und 5 g Aluminiumchlorid 12 Stdn. unter Rückfluß mit 30 ccm Schwefelkohlenstoff zum Sieden erhitzt wurden, kann ihm ziemlich sicher Formel XXI oder XXII zugeschrieben werden.

3.4-Dimethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2'): Diese Verbindung wurde durch Reduktion der Phthaloylsäure mit Zinkstaub und Ammoniak in der üblichen Weise erhalten. Sie krystallisierte aus Benzol in farblosen, mikroskopischen Prismen, die bei 110° schmolzen.

0.1511 g Sbst.: 0.3909 g CO₂, 0.0793 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₄. Ber. C 70.6, H 5.88. Gef. C 70.6, H 5.83.

2.3-Dimethoxy-anthron (XXIII): Die Dehydratation der obigen Säure wurde durch Erwärmen von 5 g mit 100 ccm 80-proz. Schwefelsäure auf 50°, bis eine klare Lösung entstand (etwa 10 Min.) erreicht. Das Produkt, das nach dem Abkühlen in einer Kälte-Mischung und langsamem Aufgießen auf Eisstücke erhalten wurde, ließ sich aus Methanol umlösen und schmolz dann bei 134°. Wiederholtes Umlösen aus Methanol, Benzol-Cyclohexan und Essigester veränderte diesen Wert nicht, obwohl Attree und Perkin (l. c.), die dieselbe Substanz (Ber. C 75.6, H 5.51. Gef. C 75.4, H 5.61) auf anderem Wege erhielten, den Schmp. mit 143–146° angeben. Die Acetylierung des obigen Produktes nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode lieferte ein farbloses Produkt, das, ohne umkrystallisiert worden zu sein, bei 172°

schmolz und nach dem Umlösen aus Benzol-Cyclohexan bei derselben Temperatur schmolz (Attree und Perkin geben den Schmp. 169–171° an).

2,5-Dimethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2') (XXIV) wurde durch Reduktion der entsprechenden Phthaloylsäure auf die übliche Weise mit Zinkstaub und Ammoniak hergestellt. Nach dem Umlösen aus Methanol, Benzol und Cyclohexan war die Säure farblos und schmolz bei 124.5°.

0.1524 g Subst.: 0.3940 g CO₂, 0.0790 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₄. Ber. C 70.6, H 5.88. Gef. C 70.5, H 5.76.

1,4-Dioxy-anthron (XXV): 5 g der obigen Säure wurden mit 100 ccm 80-proz. Schwefelsäure auf 55° erwärmt bis zur Entstehung einer tiefroten Lösung (etwa 10 Min.). Der beim langsamen Aufgießen auf Eisstücke erhaltene Niederschlag wurde aus Alkohol, Eisessig (3-mal) und Toluol umgelöst. Er bildete dann rotbraune Nadeln, die sich bei 185–195° schwärzten und zersetzten. Die alkalische Lösung wurde in Berührung mit der Luft schnell purpurrot.

0.1511 g Subst.: 0.4118 g CO₂, 0.0593 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₃. Ber. C 74.3, H 4.32. Gef. C 74.3, H 4.57.

Beim Acetylieren nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode wurde ein Triacetat erhalten, das nach dem Umlösen aus Aceton und aus Benzol fast farblos war und bei 203° schmolz.

0.1509 g Subst.: 0.3771 g CO₂, 0.0617 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₆. Ber. C 68.2, H 4.54. Gef. C 68.2, H 4.54.

Beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit *p*-Nitro-benzoylchlorid und Pyridin entstand ein Tri-*p*-nitro-benzoat, das aus Cyclohexan in gelben, mikroskopischen, haarfeinen Nadeln kristallisierte, die sich bei etwa 285° zersetzten, aber bei 300° noch nicht vollständig geschmolzen waren.

0.4426 g Subst.: 24.3 ccm N (15°, 763 mm). — C₃₅H₁₉O₁₂N₃. Ber. N 6.24. Gef. N 6.45.

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

350. E. Clar: Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, XI. Mittel.: Über die Konstitution des Anthracens, II.: Bemerkungen zu einer Arbeit von Otto Diels und Kurt Alder.

[Aus d. Istituto di Chimica, Ronzoni, Mailand.]

(Eingegangen am 3. Juli 1931.)

In einer kürzlich erfolgten Mittel.¹⁾ über „Synthesen in der hydroaromatischen Reihe, VIII. Mittel. (Dien-Synthesen des Anthracens, Anthracen-Formel)“ beschreiben O. Diels und K. Alder²⁾ die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Anthracen und bringen damit gleichzeitig

¹⁾ Bei der Annalen-Redaktion eingegangen am 9. 3. 1931.

²⁾ A. 486, 191 [1931].