

21. Hans Waldmann und Eduard Marmorstein: Über Bz-Mono-alkyl-anthracene.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Deutschen Universität Prag.]
(Eingegangen am 14. Dezember 1936.)

Von den Alkyl-anthracenen sind vor allem die *meso*-Derivate bekannt geworden. Sie sind aus den alkylierten Hydro-anthranolen durch Wasser-Abspaltung leicht zugänglich. Die 9-Alkyl-9.10-dihydro-anthranole entstehen entweder durch alkylierende Reduktion des Anthrachinons oder durch Einwirkung von Alkylmagnesiumsalzen auf Anthron. Weniger als die *meso*-Alkyl-Derivate sind die Bz-Monoalkyl-anthracene untersucht. Man kennt bisher nur das 1- und 2-Methyl-anthracen. O. Fischer und Sapper¹⁾ erhielten das 1-Methyl-anthracen durch Zinkstaubdestillation des 4-Chlor-1-methyl-anthrachinons, J. v. Braun und Bayer²⁾ durch Reduktion des 1-Methyl-anthrachinons mit Zinkstaub und Ammoniak. Das 2-Methyl-anthracen findet sich im freien Zustand im Steinkohlenteer und wurde auf verschiedene Weise synthetisiert.

Durch das Dtsch. Reichs-Pat. 492247³⁾ sind das 1- und 2-Acetyl-anthracen und das 2-Propionyl-anthracen leicht zugänglich geworden. Es lag nahe, diese Acylderivate zur Darstellung alkylierter Anthracene durch Reduktion heranzuziehen. Die Reduktion nach Clemmensen ist auf die Acyl-anthracene nicht anwendbar, da sich die entstandenen Hydride nicht mehr zu Alkyl-anthracenen dehydrieren lassen. Hingegen liefert das Reduktions-Verfahren von Wolff-Kishner gute Ergebnisse. Danach werden zur Darstellung des 2-Äthyl- und 2-Propyl-anthracens 2-Acetyl- und 2-Propionyl-anthracen mit Hydrazin und Natriumalkoholat 8 Stdn. auf 180° erhitzt. Unter den gleichen Versuchsbedingungen gibt das 1-Acetyl-anthracen 2-Äthyl-anthracen. Unter dem Einfluß der hohen Temperatur und der langen Reaktionsdauer erfolgt eine oft beobachtete Wanderung der Alkyl-Gruppe aus der 1- in die 2-Stellung. Setzt man das Semicarbazon des 1-Acetyl-anthracens nach Wolff-Kishner um, so wird nach 4-stdg. Reaktionsdauer glatt 1-Äthyl-anthracen erhalten, das den bemerkenswert niedrigen Schmp. von 33—34° zeigt. Durch Oxydation wurde es in das noch unbekannte 1-Äthyl-anthrachinon übergeführt. Zum 2-Äthyl-anthracen gelangt man ferner durch Reduktion von 2-Äthyl-anthron-(9)⁴⁾ mit Zinkstaub und Ammoniak. Ebenso wurde aus 2-*i*-Propyl-anthron-(9)⁴⁾ 2-*i*-Propyl-anthracen gewonnen.

Beschreibung der Versuche.

2-Äthyl-anthracen.

6 g 2-Acetyl-anthracen werden mit 6 ccm Hydrazinhydrat und 3.4 g Natrium in 70 ccm Alkohol im Autoklaven 8 Stdn. auf 180° erhitzt. Dann wird der Alkohol abdunsten gelassen, der Rückstand salzsauer gemacht und das Äthyl-anthracen aus Alkohol und Benzol umkrystallisiert. Schwach gelbliche Krystalle vom Schmp. 150—151°. Das rote Pikrat schmilzt bei 92°. Durch Oxydation des 2-Äthyl-anthracens wird das von Scholl und Mitarbb. (l. c.) auf andere Weise hergestellte 2-Äthyl-anthrachinon er-

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **83**, 201 [1911].

²⁾ B. **59**, 914 [1926].

³⁾ Prdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **16**, 1195.

⁴⁾ R. Scholl, Potschiwauscheg u. Lenko, Monatsh. Chem. **32**, 687 [1911].

halten. Die stark verdünnte alkohol. Lösung des 2-Äthyl-anthracens fluoresciert schwach bläulich. Die Lösungsfarbe in viel konz. Schwefelsäure ist grüngelb.

4.683 mg Sbst.: 15.967 mg CO₂, 2.900 mg H₂O.

C₁₆H₁₄. Ber. C 93.20, H 6.8. Gef. C 93.01, H 6.9.

Aus 2-Äthyl-anthron-(9) durch Reduktion: 4 g Anthron werden auf dem Wasserbade mit 8 g Zinkstaub, 64 g konz. Ammoniak und 40 ccm Wasser 8 Stdn. erhitzt. Nach dem Erkalten wird vom Bodensatz abgesaugt und dieser mit Alkohol ausgezogen. Der zinkhaltige Rückstand wird nochmals mit Alkohol ausgekocht, die Filtrate vereinigt, mit konz. Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fallen fast farblose Krystalle, die, aus Benzol umgelöst, bei 150—151° schmelzen. Der Mischschmelzp. mit dem oben beschriebenen Präparat ergab keine Depression.

2-Propyl-anthracen.

4 g 2-Propionyl-anthracen werden mit 4 ccm Hydrazinhydrat und 2.3 g Natrium in 90 ccm Alkohol 8 Stdn. auf 180° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt nach der für das 2-Äthyl-anthracen gegebenen Vorschrift. Farblose Krystalle aus Alkohol, die bei 126° schmelzen. Sehr leicht löslich in Benzol und Aceton; aus wäbr. Aceton feine, farblose Nadelchen. Schmp. des Pikrats 97°. Chromsäure in Eisessig oxydiert zu 2-Propyl-anthraquinon.

4.980 mg Sbst.: 16.905 mg CO₂, 3.240 mg H₂O.

C₁₇H₁₆. Ber. C 92.7, H 7.3. Gef. C 92.6, H 7.28.

2-*i*-Propyl-anthracen.

10 g 2-*i*-Propyl-anthron-(9)⁴⁾ werden mit 20 g Zinkstaub, 160 g Ammoniak und 100 ccm Wasser unter Nachgeben kleiner Mengen Ammoniaks mehrere Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Die wäbrige Flüssigkeit wird vom Bodensatz getrennt und nach vollständigem Absaugen des Wassers mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wird eingeeengt, mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt und aufgeköcht. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu schwach gelblichen Blättchen. Aus Benzol umkrystallisiert, das den Kohlenwasserstoff leicht löst, gab er für 2-*i*-Propyl-anthracen stimmende Werte.

0.1966 g Sbst.: 0.6793 g CO₂, 0.1320 g H₂O.

C₁₇H₁₆. Ber. C 92.7, H 7.3. Gef. C 92.9, H 7.4.

Der Schmelzp. des 2-*i*-Propyl-anthracens liegt bei 154—155°. Es löst sich mit grüngelber, bald schmutzig werdender Farbe in konz. Schwefelsäure. Sein Pikrat bildet dunkelrote Nadeln vom Schmp. 130—131°, die an feuchter Luft in die Komponenten zerfallen.

1-Äthyl-anthracen.

Semicarbazon des 1-Acetyl-anthracens: 22 g 1-Acetyl-anthracen werden in 200 ccm Alkohol gelöst, ein inniges Gemisch aus 13 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 11 g wasserfreiem Natriumacetat zugegeben und einige Stdn. auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird das Semicarbazon abgesaugt, mit Alkohol, viel Wasser und wieder mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 17 g. Gelbe Krystalle aus Eisessig, die sich unscharf zwischen 204—208° zersetzen. Das Rohprodukt wird direkt weiter

verarbeitet und auf eine Analyse verzichtet. Durch Spaltung des Semicarbazons in Eisessig mit konz. Salzsäure erhält man das 1-Acetyl-anthracen vom Schmp. 108° (Literatur 103°).

12 g Semicarbazon des 1-Acetyl-anthracens und 7.5 g Hydrazinhydrat werden mit 16 g Natrium in 180 ccm absol. Alkohol 4 Stdn. bei 180° gehalten. Das Reaktionsgemisch wird mit Eiswasser zersetzt, mit verd. Salzsäure angesäuert und das abgeschiedene braune Öl mit Äther extrahiert. Der mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete Auszug hinterläßt nach dem Verdampfen des Äthers eine Schmiere, die bald erstarrt. Ausbeute 9 g.

Das Rohprodukt und 10 g Pikrinsäure werden in wenig heißem Benzol gelöst. Aus dem Filtrat krystallisiert das Pikrat in roten Nadeln. Schmp., aus Benzol umkrystallisiert, 126—127°.

Die ätherische Lösung des Pikrats wird mit verd. Sodalösung mehrmals ausgeschüttelt, bis diese farblos ist. Nach Trocknen und Verjagen des Äthers erstarrt das 1-Äthyl-anthracen nach kurzer Zeit. Aus Pentan schwach gelbliche Krystalle, Schmp. 33—34°. Die verd. alkohol. Lösung zeigt schwach blaue Fluorescenz. Der Kohlenwasserstoff löst sich in konz. Schwefelsäure gelb, die Lösung wird rasch braun.

4.398 mg Sbst.: 14.990 mg CO₂, 2.690 mg H₂O.

C₁₆H₁₄. Ber. C 93.20, H 6.79. Gef. C 92.95, H 6.82.

1-Äthyl-anthrachinon.

0.5 g 1-Äthyl-anthracen in 5 ccm Eisessig werden in der Wärme mit 0.5 g Chromsäure in 5 ccm Eisessig versetzt. Kurze Zeit wird auf dem Wasserbade erwärmt und die grüne Lösung einmal aufgekocht. Beim Abkühlen fallen die hellgelben Nadeln des 1-Äthyl-anthrachinons aus. Aus Eisessig umkrystallisiert, schmilzt es bei 96°.

4.592 mg Sbst.: 13.680 mg CO₂, 2.130 mg H₂O.

C₁₆H₁₂O₂. Ber. C 81.35, H 5.08. Gef. C 81.25, H 5.19.

22. R. S. Hilpert und O. Peters: Über benzyliertes Fichtenholz.

[Aus d. Institut für chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1936.)

Die Untersuchung und Darstellung der Benzyl-Derivate des Fichtenholzes haben wir aus den folgenden Gründen begonnen: Wenn Holz als heterogenes System, bestehend aus Kohlenhydraten und Ligninen, aufzufassen ist, so muß dies in den Eigenschaften des Benzylierungsproduktes zum Ausdruck kommen. Die Eigenschaften der Benzyl-cellulose sind nach der Literatur¹⁾ bekannt, die der Benzyl-lignine von uns festgestellt worden. Waren die Eigenschaften der oben genannten hypothetischen Komponenten nach ihrer Benzylierung in dem aus Fichtenholz erhaltenen Produkt nicht vorhanden, so ergab sich die weitere Aufgabe, mit dem benzylierten Holz die gleichen Reaktionen auszuführen, mittels deren man aus dem unbehandelten Holz Cellulose und Lignine darstellt.

¹⁾ Hazime Okada, Cellulosechem. **12**, 11 [1931].