

schaumige Rückstand wird mit 25 ccm Äthylacetat erwärmt, wobei eine farblose halbkristallinische Masse entsteht, die nach 12 Std. abgesaugt und aus einem Gemisch aus 50 ccm Äthylacetat und 2.5 ccm Alkohol umgelöst wird. Jetzt folgt ein Umlösen aus 5 ccm Propylalkohol. Dabei scheiden sich 0.4 g Lusitanicosid in Form von verfilzten Nadelchen aus; Schmp. 188.5°, Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D^{18} = -0.75^\circ \times 10/0.1014 = -73.96^\circ \text{ in Wasser.}$$

Reduktionsvermögen nach der Hydrolyse. Diese erfolgte genau unter den von Hérissé angegebenen Bedingungen (5 ccm einer 2.5-proz. Schwefelsäure, 3 $\frac{1}{2}$  Std. Wasserbad).

0.1000 g Sbst.: 22.00 ccm  $n_{10}^{\text{KMnO}_4} \approx 0.0762$  g Glucose  $\approx 76.2\%$  Glucose (Glucose = 100).

Der Rückstand der beiden Äthylacetat-Mutterlaugen wird aus 4 ccm Propylalkohol umkristallisiert. Daraus werden 0.25 g Substanz vom Schmp. 187.5—188.5° erhalten. Die propylalkoholischen Mutterlaugen sowie die zur Polarisation benutzte Lösung werden unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand 0.6 g aus 50 ccm Äthylacetat umkristallisiert. Erhalten 0.35 g aus farblosen Nadeln bestehende, igelförmige Krystalldrüsen vom Schmp. 187°, nach Sintern bei 176°; Drehung:

$$[\alpha]_D^{18} = -0.72^\circ \times 10/0.0980 = -73.47^\circ \text{ in Wasser.}$$

Obige Arbeit wurde mit materieller Hilfe der „Rockefeller Foundation“ ausgeführt, wofür wir bestens danken.

### 197. Hans Beyer: Die Synthese von aromatisch substituierten Säuren aus $\delta$ -Chlor- $\gamma$ -valerolacton, I. Mitteil.: Über die Friedel-Craftssche Reaktion der Lactone.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. April 1937.)

Über die Reaktion der aliphatischen Lactone mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid liegen bis jetzt nur wenige Beobachtungen vor. So konnte I. F. Eijkman im Jahre 1904 aus  $\gamma$ -Methyl-butyrolacton und Benzol unter Einwirkung von  $\text{AlCl}_3$  als einzigen Stoff die  $\gamma$ -Phenyl-*n*-valeriansäure<sup>1)</sup> und später aus  $\alpha$ -Angelicalacton auf gleiche Weise die  $\gamma,\gamma$ -Diphenyl-*n*-valeriansäure<sup>2)</sup> gewinnen. Letztere wurde kürzlich von Helberger bei der Friedel-Craftsschen Reaktion des Lävulinsäurechlorids<sup>3)</sup> neben dem neutralen Hauptprodukt, dem Phenacyl-aceton, erhalten. Lävulylchlorid reagiert also hauptsächlich, wie zu erwarten war, in der normalen Säurechlorid-Form und nur zum geringen Teil in der Pseudo-Form des  $\gamma$ -Chlor- $\gamma$ -valerolactons unter Bildung der  $\gamma,\gamma$ -Diphenyl-*n*-valeriansäure. Die vorliegende Arbeit hatte sich nun die Aufgabe gestellt, das Verhalten der aliphatischen halogenierten Lactone gegen aromatische Kohlenwasserstoffe unter dem katalytischen Einfluß des Aluminiumchlorids zu untersuchen.

<sup>1)</sup> C. 1904 I, 1416.

<sup>2)</sup> C. 1907 II, 2046.

<sup>3)</sup> A. 522, 269 [1936].

Als Ausgangsstoff diente das  $\delta$ -Chlor- $\gamma$ -valerolacton,  $C_5H_7O_2Cl$ , das nach dem Verfahren von H. Leuchs und O. Spletstößer<sup>4)</sup> aus  $\delta$ -Chlor- $\gamma$ -valerolactoncarbonsäure-ester durch Verseifung mit konz. Salzsäure dargestellt wurde. Diesen Ester hatten zuerst W. Traube und E. Lehmann<sup>5)</sup> bei der Kondensation von Natriummalonester mit Epichlorhydrin unter sehr milden Bedingungen erhalten, wobei nur der Äthylenoxydring geöffnet wird, ohne daß das Cl-Atom reagiert. Zu derselben Zeit war Haller<sup>6)</sup>, ausgehend vom Benzoylessigester, die Herstellung des  $\alpha$ -Benzoyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolactons nach der gleichen Methode gelungen. Später konnte H. Leuchs<sup>7)</sup> durch Anwendung von 2 Mol Malonester auf 1 Mol Epichlorhydrin die Ausbeute an  $\delta$ -Chlor- $\gamma$ -valerolactoncarbonsäure-ester von 50% nach Traube auf 78% steigern.

Unterwirft man nun das  $\delta$ -Chlor- $\gamma$ -valerolacton unter den üblichen Bedingungen in Benzol der Friedel-Craftsschen Synthese, so tritt sofort unter Erwärmung auf 50° lebhaftes HCl-Entwickeln ein, die nach etwa 2 Stdn. bei 80—90° beendet ist. Das erwartete  $\delta$ -Phenyl- $\gamma$ -valerolacton<sup>8)</sup> trat jedoch nicht auf, sondern der Lactonring war bei diesem Prozeß, wie schon Eijkman gefunden hatte, quantitativ aufgespalten worden. Als Hauptprodukt entstand dabei die noch nicht bekannte  $\gamma,\delta$ -Diphenyl-valeriansäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , in einer Menge von 80%, bezogen auf das angewandte Lacton. Sie bildet ein sehr viscoses, gelbliches Öl, das bei 187—188°/0.2 mm siedet und bis jetzt keine Neigung zur Krystallisation gezeigt hat. Dieselbe Säure konnte auf andern Wege aus der  $\gamma,\delta$ -Dibrom-valeriansäure<sup>9)</sup> mit Benzol und  $AlCl_3$  in guter Ausbeute erhalten werden. Ihre Methyl- bzw. Äthylester sind leicht flüssige, fast geruchlose Öle, die im Hochvakuum charakteristische Siedepunkte besitzen. Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid konnte die Säure in das Chlorid verwandelt werden, das jedoch bei der Destillation im Hochvakuum zum Teil HCl abspaltet unter Bildung eines neuen Ringes. Aus diesem Grunde wurde das Säurechlorid sofort in das gut krystallisierte, farblose Amid, Anilid und in den Harnstoff übergeführt.

Nimmt man die HCl-Abspaltung des Säurechlorids bei Gegenwart von  $AlCl_3$  in Schwefelkohlenstoff vor, so gewinnt man quantitativ ein fast farbloses Öl vom Sdp.<sub>0,2</sub> 169—170°, das 4-Benzyl- $\alpha$ -tetralon,  $C_{17}H_{16}O$ , dessen Semicarbazon bei 186—187° schmilzt. Diese Methode erinnert an die analoge Darstellung des  $\alpha$ -Tetralons<sup>10)</sup> aus  $\gamma$ -Phenyl-buttersäurechlorid und  $AlCl_3$ . Ein  $\beta$ - oder 2-Benzyl- $\alpha$ -tetralon hatte H. Leuchs<sup>11)</sup> aus  $\beta$ -Phenäthylbenzyl-acetylchlorid und  $PCl_5$  bekommen.

Neben der  $\gamma,\delta$ -Diphenyl-valeriansäure bildet sich aus dem  $\delta$ -Chlor- $\gamma$ -valerolacton als zweiter Stoff die bekannte  $\delta$ -Phenyl-*m*-valeriansäure,  $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ <sup>12)</sup>, vom Schmp. 57—59° in einer Ausbeute von etwa 15—20%, bezogen auf Lacton.

Schließlich konnte ich als dritten und interessantesten Körper 7—10% eines aus Eisessig oder Äther krystallisierenden Stoffes von der Zusammen-

4) B. **40**, 303 [1907].5) B. **32**, 720 [1899], u. B. **34**, 1971 [1901].6) Bull. Soc. chim. France [3] **21**, 564 [1899], u. Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 1459 [1901].7) B. **44**, 1507 [1911].8) A. **268**, 93 [1892] u. A. **283**, 320 [1894].9) A. **208**, 100 [1881].10) Kipping u. Hill, Journ. chem. Soc. London **75**, 144 [1899]; vergl. auch Organ. Syntheses **15**, 77 [1935].11) B. **61**, 144 [1928].12) B. **13**, 122 [1880].

setzung  $C_{22}H_{22}O_4$  isolieren, der nach den bisherigen Untersuchungen wohl als Anthracen-dibuttersäure-(9.10) aufgefaßt werden muß. Die Entscheidung über die Konstitution dieser neuen Säure wurde durch die Oxydation der Säure mit Ozon in Eisessig bzw. ihres Dimethylesters in Chloroform herbeigeführt, die in beiden Fällen Anthrachinon lieferte. Daneben ließen sich im ersten Versuch geringe Mengen Bernsteinsäure durch Schmelzpunkt und Mischprobe nachweisen. Das auftretende Anthrachinon wurde sowohl durch Analyse, Schmelzpunkt und Mischprobe, als auch durch katalytische Hydrierung mit  $PtO_2$  identifiziert. Hierbei werden 10 H-Atome unter Bildung des farblosen Oktahydro-anthrahydrochinons von Skita<sup>13)</sup> aufgenommen, das an der Luft besonders bei Gegenwart von Platin zum gelben Oktahydro-anthrachinon vom Schmp. 182—183° (wie Literatur) dehydriert wurde.

Der Reaktionsmechanismus, der zur Bildung aller drei Stoffe aus  $\delta$ -Chlor- $\gamma$ -valerolacton führt, läßt sich wohl folgendermaßen deuten: In erster Phase tritt ein Austausch des Cl-Atoms gegen den Phenylrest ein und gleichzeitig eine Aufspaltung des Lactonringes zu dem Zwischenprodukt  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(Cl) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Diese  $\delta$ -Phenyl- $\gamma$ -chlor-valeriansäure, die bisher nicht gefaßt werden konnte, setzt sich nun unter dem Einfluß des  $AlCl_3$  zum größten Teil unter Ersatz des Cl-Atoms durch die Phenylgruppe zur  $\gamma, \delta$ -Diphenyl-valeriansäure um; in geringerer Menge kondensieren sich zwei Moleküle der chlorierten Säure wohl unter Austritt von 2 Mol. HCl und Wanderung der H-Atome zur Dihydro-anthracen-dibuttersäure-(9.10), die nun in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Scholl und Seer<sup>14)</sup> über Dihydro-anthracen-Derivate durch  $AlCl_3$  zur Anthracen-dibuttersäure-(9.10) (I) dehydriert wird. Ob u. U. vor dem Ringschluß eine Halogenwanderung, wie sie in jüngster Zeit von Nenitzescu und Gavat<sup>15)</sup> aufgefunden wurde, in die  $\delta$ -Stellung stattfindet, ist denkbar, aber nicht erwiesen. Der bei der Dehydrierung auftretende Wasserstoff kann nun andererseits einen Teil der  $\delta$ -Phenyl- $\gamma$ -chlor-valeriansäure zur  $\delta$ -Phenyl-valeriansäure reduzieren, womit auch das Auftreten dieser Säure erklärt wäre. Allerdings ließe sich diese Reduktion zum Teil auch durch den Wasserstoff, der aus andern bisher meist unbekanntem Dehydrierungsprozessen der aromatischen Kohlenwasserstoffe stammt, erklären.

Diese Erklärung steht in Parallele zu der Arbeit von Nenitzescu und Isacescu<sup>16)</sup>, in welcher die rumänischen Forscher eine Deutung der Bildungsweise des 9.10-Diäthyl-anthracens aus Allylchlorid und Benzol bei Anwesenheit von  $FeCl_3$  oder  $AlCl_3$  geben. Sie behaupten jedoch, daß diese Reduktionen nur durch feuchtes sogenanntes „vergiftetes“  $AlCl_3$  ausgelöst werden können, eine Ansicht, die nach meinen bisherigen Erfahrungen, die demnächst durch weitere Versuchsergebnisse gestützt werden sollen, zweifelhaft erscheint.

Die Reduktion des Lactons zur  $\delta$ -Phenyl-valeriansäure bereichert die geringe Zahl<sup>17)</sup> der bekannten durch  $AlCl_3$  bewirkten, eindeutigen Hydrierungsprozesse um einen neuen einfachen Fall. Er steht in Analogie zu den Lactonen, die Scholl und Mitarbeiter<sup>18)</sup> in einer Reihe von Veröffent-

<sup>13)</sup> vergl. Schroeter, B. **57**, 2014 [1924], u. Skita, B. **58**, 2694 [1925].

<sup>14)</sup> B. **55**, 330 [1922].

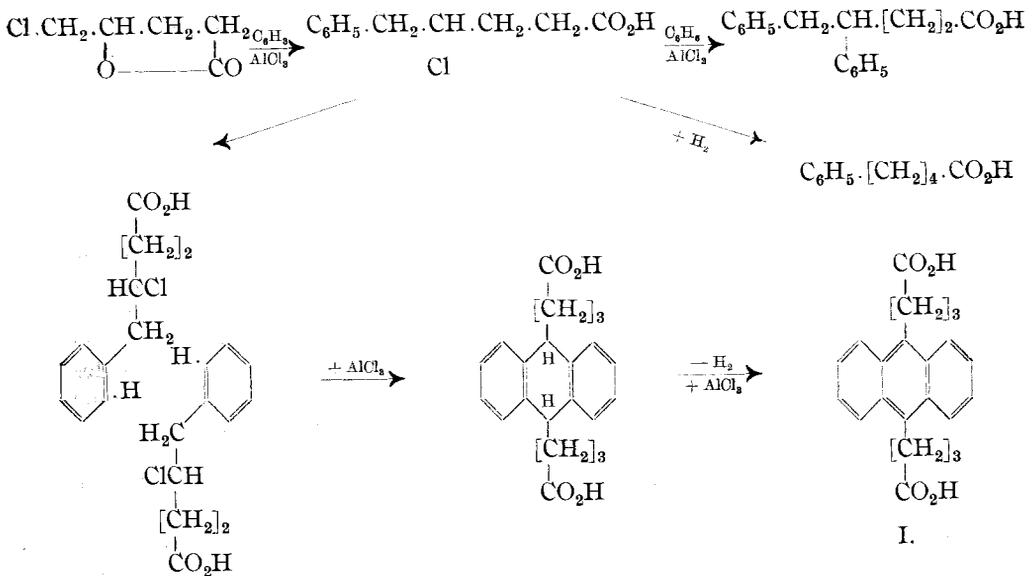
<sup>15)</sup> A. **519**, 260 [1935].

<sup>16)</sup> B. **66**, 1100 [1933].

<sup>17)</sup> vergl. G. Kränzlein, Aluminiumchlorid in der Organ. Chemie, S. 83 [1932].

<sup>18)</sup> A. **493**, 56 [1932]; **494**, 201 [1932]; **512**, 1, 30, 112, 124 [1934], u. **513**, 295 [1934].

lichungen über die Tautomerie der Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäure-chloride und deren Friedel-Craftssche Reaktionen mit Benzol neben den erwarteten Ketonen erhalten haben. So wird z. B. das 2-Methyl-9-phenyl-9-oxanthron-(10)-carbonsäure-(1)-lacton durch  $\text{AlCl}_3$  zur 2-Methyl-9-phenyl-anthron-(10)-carbonsäure-(1) reduziert.



Ob das obige Schema der von mir ausgeführten Friedel-Craftsschen Synthese in allem dem tatsächlichen Reaktionsverlauf entspricht, ist bei der allgemeinen Kompliziertheit des Prozesses und bei der Möglichkeit des Eintritts zahlreicher ungeklärter Nebenreaktionen natürlich zweifelhaft. Dennoch vermute ich, daß man dem wahren Reaktionsverlauf damit ziemlich nahe kommt.

Auf die Bildung eines Anthracen-Derivates deutete auch die geringe Menge Anthrachinon, die als 4. Stoff zuweilen direkt, wie im Versuchsteil angegeben, aus dem Reaktionsgemisch durch Sublimation isoliert werden konnte.

Die aus Eisessig-HCl gut kristallisierbare, gelbliche Anthracen-dibuttersäure-(9.10),  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$ , ist offenbar, wenn man von der durch Schlenk<sup>19)</sup> dargestellten Dihydro-anthracen-dicarbonsäure-(9.10) absieht, die einzige bekannte „*meso*“-substituierte Anthracen-dicarbonsäure. Sie schmilzt bei 248—250° und zeigt in Lösung stark violette Fluorescenz. Unter der Analysen-Quarzlampe fluorescieren die Lösungen intensiv leuchtend blauviolett. Um die Säure näher zu kennzeichnen, stellte ich die eigelben, kristallisierten Dimethyl- und Diäthylester her, aus denen mit Hydrazinhydrat das gelbe Dihydrazid vom Schmp. 258—259° erhalten wurde. Die katalytische Hydrierung der Säure in Eisessig mit Platindioxyd bewirkte in der Kälte eine Aufnahme von 4 H-Atomen, auch in der Wärme blieb der

<sup>19)</sup> B. 47, 479 [1914].

H<sub>2</sub>-Verbrauch praktisch stehen. Man gewann so die farblose, in Lanzetten kristallisierende 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen-dibuttersäure-(9.10), C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, die bei 230—232° schmilzt und in Lösung keinerlei Fluoreszenzerscheinungen zeigt; unter der Analysen-Quarzlampe war nur eine schwache violette Opaleszenz zu beobachten. Interessant war, daß man die Hydrierung mit bloßem Auge verfolgen konnte; bei einsetzender Reduktion des PtO<sub>2</sub> zu Pt verstärkte sich die Fluoreszenz der Lösung zu tief dunkelviolett und hielt während der meist 2-stdg. Hydrierung an; erst nach Aufnahme von 4 H-Atomen verschwand sie völlig. Da ich annehme, daß die 4 H-Atome den orthochinoiden Seitenring in dem Anthracenskelett von Armstrong-Hinsberg<sup>20)</sup> hydriert haben, so wäre demnach die Fluoreszenz an das Vorhandensein der chinoiden Konstitution gebunden, sie verschwindet erst mit dem endgültigen Übergang in das benzoide System. Auch die Dimethyl- und Diäthylester der Säure C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> zeigten bei der Hydrierung in Methyl- bzw. Äthylalkohol dasselbe Fluoreszenzphänomen; die violette Fluoreszenz verschwand auch hier nach Aufnahme von 4 H-Atomen. Man gewann so die farblosen tetrahydrierten Dimethyl- und Diäthylester, aus denen das farblose Tetrahydro-dihydrazid vom Schmp. 250—252° dargestellt wurde. Ob bei der Hydrierung zuerst die 9.10-Stellung reagiert und dann nach G. Schroeter<sup>21)</sup> eine Wanderung der H-Atome in den seitlichen Ring erfolgt oder eine direkte H<sub>2</sub>-Aufnahme im Seitenring stattfindet, ist, da keine dihydrierten Stoffe gefaßt wurden, bis jetzt nicht zu entscheiden.

Das Auftreten der obigen charakteristischen Fluoreszenz berechtigt wohl zu der Annahme, daß sie mit den orthochinoiden Bindungen, die neben ihrer bekannten chromophoren Eigenschaft hier vielleicht als Fluophore wirken, in engstem Zusammenhang steht. Im Verfolg obiger Beobachtungen lassen sich möglicherweise Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution auffinden. Eine Stütze dieser Theorie gab das Anlagerungsprodukt von Maleinsäure-anhydrid an die Anthracen-dibuttersäure-(9.10), das, wie erwartet werden mußte, ebenfalls keine Fluoreszenz zeigte.

Nach den grundlegenden Untersuchungen von Diels und Alder<sup>22)</sup> über die Addukte von Maleinsäure-anhydrid an Anthracen bzw. 9.10-Dibromanthracen wirkt das Anthracen als typisches Dien, und zwar sitzt der Addend in der 9.10-Stellung des Kohlenwasserstoffs unter Bildung der „endo“-Verbindung. Schmilzt man nun die Anthracen-9.10-dibuttersäure kurze Zeit mit Maleinsäure-anhydrid, so entsteht ein farbloses, stabiles Additionsprodukt C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub> (II), das aus Eisessig Prismen bildet und bei 283—285° im Vakuum schmilzt. Durch Methanol-HCl wurde es in den entsprechenden Dimethylester mit dem Schmelzpunkt 187—189° übergeführt. Neben der Addition des Maleinsäure-anhydrids in 9.10-Stellung wäre theoretisch auch die Anlagerung in 1.4-Stellung denkbar (III). Da das obige Addukt C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub> bei der katalytischen Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> jedoch keinen Wasserstoff aufnimmt, d. h. gesättigt ist, was nach Formel III nicht der Fall sein dürfte, so ist, wie schon Diels feststellte, diese Möglichkeit wohl zu verwerfen. Diese Dien-Synthese schließt ferner die von Diels und Friedrichsen<sup>23)</sup> in einer

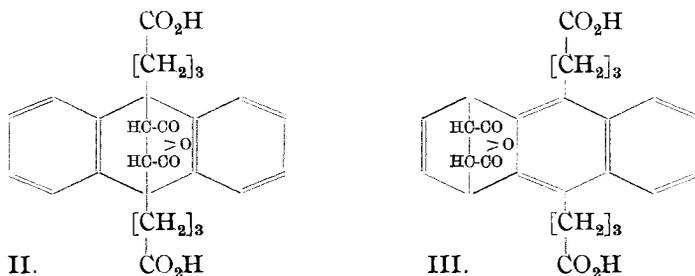
<sup>20)</sup> Proc. Roy. Soc. London **1890**, 101, u. A. **319**, 284 [1902].

<sup>21)</sup> B. **57**, 2014 [1924].

<sup>22)</sup> A. **486**, 191 [1931]; vergl. auch Engl. Pat. 303389 [1927]; Clar, B. **64**, 2194 [1931] u. Barry Barnett, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1224.

<sup>23)</sup> A. **513**, 145 [1934].

späteren Arbeit diskutierte Möglichkeit aus, daß das Maleinsäure-anhydrid nur an der 9- oder 10-Stelle des Anthracenmoleküls haften könnte. Somit ist ein weiterer Beitrag erbracht worden, daß die Enden des konjugierten Systems beim Anthracen in 9,10-Stellung liegen. Daß diese Addukte, wie auch Barry Barnett<sup>24)</sup> im Gegensatz zum Engl. Pat. 303389 feststellte, nicht fluorescieren, könnte auch hier mit dem Übergang in die benzoide Form zusammenhängen.



Die Tetrahydro-anthracen-dibuttersäure-(9,10) gab in der Schmelze mit Maleinsäure-anhydrid erwartungsgemäß kein Anlagerungsprodukt; es wurde die Ausgangssäure zurückgewonnen. Die Oxydation von je 0.2 g der hydrierten Säure mit Ozon oder Chromsäure in Eisessig führte bis jetzt nicht zu einheitlichen Produkten, zum Teil wurde die hydrierte Säure erhalten. Es müßte das Tetrahydro-anthrachinon<sup>25)</sup> entstehen, das jedoch an der Luft leicht oxydiert werden soll. Nach Vorliegen neuen Materials wird diese Reaktion erneut versucht werden.

Ähnliche Ergebnisse wie die vorliegende Arbeit ergab die Friedel-Craftssche Reaktion des  $\delta$ -Chlor- $\gamma$ -valerolactons mit Toluol, über die demnächst berichtet wird. Die Untersuchungen über die Anthracen-dibuttersäure-(9,10), das 4-Benzyl- $\alpha$ -tetralon und über die Friedel-Craftsschen Synthesen der Lactone werden fortgesetzt.

Hrn. Prof. Dr. H. Leuchs möchte ich auch an dieser Stelle für die wertvolle Anregung zu dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank sagen.

### Beschreibung der Versuche.

Die Friedel-Craftssche Reaktion des  $\delta$ -Chlor- $\gamma$ -valerolactons in Benzol.

26.9 g  $\delta$ -Chlor- $\gamma$ -valerolacton ( $\frac{2}{10}$  Mol) wurden in 200 ccm trockenem Benzol aufgenommen und bei Zimmertemperatur mit 40 g fein gepulvertem, sublimiertem Aluminiumchlorid ( $\frac{3}{10}$  Mol) versetzt, wobei sofort Erwärmung auf 40—50° eintrat. Alsdann hielt man das Reaktionsgemisch im Wasserbade unter Rückfluß auf 60—80°, nach etwa 1 Stde. ließ die lebhaft HCl-Entwicklung nach, und in einer weiteren Stunde war sie praktisch beendet. Man ließ über Nacht stehen, goß die dunkelbraune, z. Tl. harzige Lösung in ein Gemisch von 200 ccm Eiswasser und 100 ccm konz. HCl und blies das Benzol mit Wasserdampf ab. Das sich abscheidende gelblich-

<sup>24)</sup> Journ. chem. Soc. London **1935**, 1102; vergl. auch B. **64**, 537 [1931].

<sup>25)</sup> vergl. Schroeter, B. **57**, 2014 [1924], u. Skita, B. **58**, 2694 [1925].

braune Öl wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther verdampft. Das zurückgebliebene rotbraune Öl war halogenfrei und reagierte gegen Lackmus stark sauer.

Die Destillation des Öles im Hochvakuum ergab folgende Fraktionen:

Frakt. I: Sdp.<sub>0,2</sub>130—170° ansteigend (Metallbadtemp. 190—240°). Die Hauptmenge einer fast farblosen Flüssigkeit ging bei 135—150° über, dann folgte ein Gemisch mit gelblichem, stark viscossem Öl. Der leicht flüssige Anteil erstarrte bald zu farblosen Krystallen. Die Wiederholung der Destillation der Fraktion I gab als erstes Produkt eine Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0,1</sub>138—140° (Badtemp. 170—175°), die bald fest wurde. Ausb. an  $\delta$ -Phenyl-valeriansäure 4.5—5 g.

Frakt. II: Sdp.<sub>0,2</sub>170—195° (Badtemp. 240—270°), dickes gelbliches Öl. Wiederholung der Destillation der Fraktion II gemeinsam mit den höher siedenden Resten der Fraktion I lieferte als Hauptprodukt obiger Reaktion ein reines gelbliches, viscoses Öl mit Sdp.<sub>0,1</sub>180—182° (Badtemp. 225—230°). Ausb. an  $\gamma,\delta$ -Diphenyl-valeriansäure 20—23 g.

Frakt. III: Das bei der Destillation im Kolben verbliebene dicke rotbraune Öl wurde in 20—30 ccn Eisessig heiß gelöst. In der Kälte begann die Abscheidung eines krystallinen Niederschlages, der sich über Nacht bei 0° anreicherte. Auch beim Aufnehmen des öligen Restes in Äther krystallisierte der gleiche Stoff. Ausb. an Anthracen-dibuttersäure-(9.10) 1.5—2 g.

Frakt. IV: Das Filtrat der eisessigsäuren Lösung der Fraktion III wurde im Vak. völlig eingengt und das zurückgebliebene Harz erneut im Hochvakuum destilliert. Bei einer Badtemp. von 250—280° ging neben rotbraunem Öl wenig krystalline Substanz über, die im Gegensatz zu dem Öl ( $\gamma,\delta$ -Diphenyl-valeriansäure) in Eisessig in der Kälte schwerlöslich war. Aus Eisessig kam der Stoff in langen gelblichen Nadeln, die bei 277—278° schmolzen. Er zeigte keine Fluorescenz und reagierte gegen Lackmus neutral. In den Alkoholen und Aceton war er ziemlich schwer löslich, leichter in Chloroform, unlöslich in Wasser. Ausb. an Anthrachinon 20—30 mg. Mischprobe schmolz bei 279—281°.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (208). Ber. C 80.77, H 3.85. Gef. C 80.85 (M)<sup>26)</sup>, H 3.93 (M).

Anm.: Der obige Ansatz wurde mehrmals ausgeführt, zuweilen erhielt man im Vorlauf Sdp.<sub>0,2</sub>100—105° wenig unverändertes  $\delta$ -Chlor- $\gamma$ -valerolacton (1—2 g). — Bei Anwendung von mehr AlCl<sub>3</sub> (2—3 Mol.) waren die Ausbeuten fast unverändert; wesentlich ungünstiger verlief die Reaktion mit Benzol in Nitrobenzol, hier wurde bei einem Versuch der größte Teil des Ausgangsstoffes zurückgewonnen.

#### $\delta$ -Phenyl-valeriansäure.

Sie bildet Prismen und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer in Petroläther und Ligroin, unlöslich in Wasser. Aus wäßr. Alkohol rhombische Blättchen, am besten aus Ligroin in 6-seitigen Blättchen. Schmp. 57—59° (wie in der Literatur<sup>27)</sup>).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (178). Ber. C 74.16, H 7.86. Gef. C 74.38, H 7.93 (HM)<sup>26)</sup>.

<sup>26)</sup> Die Mikroanalysen (M) wurden im Laborat. von Dr. Schoeller, Berlin-Schmargendorf, die Halbmikroanalysen (HM) von mir nach dem Verfahren von Slotta und Müller (Chem. Fabrik 7, 380 [1934]) ausgeführt. Die Slotta-Methode ließ sich in einigen Punkten noch verbessern.

<sup>27)</sup> Beilstein, Band IX, 556.

Anilid: Dargestellt aus dem Säurechlorid und Anilin. Es bildet derbe, schief abgeschnittene Säulen und Prismen aus Methanol, ist in Aceton, Chloroform und Äther leicht löslich, unlöslich in Wasser und schmilzt bei 84—86°, klar bei 88° (Literatur 89—90°<sup>28)</sup>).

Amid: Krystallisiert aus wäßrigem Alkohol in Nadeln und Stäbchen, aus Aceton-Ligroin glänzende, fischschuppenartige Blättchen. Es schmilzt bei 108—109° (Literatur 104—105° und 109°<sup>29)</sup>).

#### γ,δ-Diphenyl-valeriansäure.

Sie ist ein stark viscoses, schwach gelbliches Öl, Sdp.<sub>0,1</sub> 180—182°, reagiert sauer gegen Lackmus, ist mit fast allen organischen Lösungsmitteln mischbar, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin, nicht mischbar mit Wasser. Ihre Alkali- und Ag-Salze sind flockig und wenig charakteristisch. Bei der Destillation zeigt die Säure schwach violette Fluorescenz.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (254). Ber. C 80.32, H 7.08.  
Gef. „ 80.49 (HM), 80.48, „ 7.02 (HM), 7.20.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig (Gefrierpunktserniedrigung) ergab den Wert 240 (ber. 254), in Benzol wurde das Mol.-Gew. infolge Assoziation der Säure zu hoch gefunden.

Methylester: 2.5 g Säure ( $\frac{1}{100}$  Mol) wurden mit 25 ccm 10-proz. HCl-Methanol 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, die Lösung im Vak. eingedampft und das zurückgebliebene Öl im Hochvakuum destilliert. Sdp.<sub>0,1</sub> 155—156°. Der Ester ist eine hellgelbe Flüssigkeit, reagiert gegen Lackmus neutral und ist mit fast allen organischen Lösungsmitteln mischbar. C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (268). Ber. C 80.60, H 7.46, OCH<sub>3</sub> 11.56.

Gef. „ 80.80, „ 7.70, „ 11.20, 11.34 (Zeisel-Vieböck).

Mol.-Gew. (kryoskop.) in Eisessig 245, in Benzol 257 (ber. 268).

Äthylester: Darstellung wie Methylester. Hellgelbes Öl vom Sdp.<sub>0,07</sub> 165—166°.

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (282). Ber. C 80.85, H 7.80, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 15.96, Mol.-Gew. 282.  
Gef. „ 80.85, „ 7.91, „ 15.95, „ 276 (Benzol).

Säurechlorid: 5.1 g Säure ( $\frac{1}{50}$  Mol) versetzte man mit 4.5 g PCl<sub>5</sub>, wobei sofort starke HCl-Entwicklung und Erwärmung eintrat, und erwärmte noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade. Dann war alles PCl<sub>5</sub> gelöst, das gebildete POCl<sub>3</sub> wurde im Vak. entfernt. Das dunkelbraun gefärbte Säurechlorid konnte durch Destillation im Hochvakuum nicht gereinigt werden, da hierbei z. Tl. Abspaltung von HCl erfolgte. Daher wurde das Säurechlorid sofort in die nachstehend beschriebenen Derivate verwandelt.

Amid: 1.3 g Säurechlorid ( $\frac{1}{200}$  Mol) versetzte man mit 25-proz. Ammoniak im Überschuß und ätherte unter Zugabe von Wasser aus. Den braunen, harzigen Rest aus Äther nahm man in Benzol auf; beim Hinzufügen von Ligroin kam ein Niederschlag von verfilzten Nadeln, die nach dem Absaugen meist ölig wurden. Erst nach Behandlung mit Tierkohle erhielt man aus Äther-Ligroin farblose, 4-seitige Tafeln und Prismen, die bei 68° stark sintern und bei 70—71° im Vak. schmelzen. Das Amid ist in den Al-

<sup>28)</sup> B. 45, 51 [1912].

<sup>29)</sup> C. 1908 I, 1100, u. B. 43, 2848 [1910].

kohlen, Aceton, Chloroform, Eisessig und Äther leicht löslich, schwer in Ligroin und Petroläther, unlöslich in Wasser.

$C_{17}H_{19}ON$  (253). Kein Verlust bei 100°, 15 mm.  
Ber. C 80.63, H 7.51 N 5.53.  
Gef. „ 80.89, „ 7.63 (HM) „ 5.76 (HM).

Anilid: 2.7 g Säurechlorid ( $1/_{100}$  Mol) reagierten stürmisch mit 1.2 g Anilin unter heftiger Erwärmung, aus Äther kam ein farbloser, krystalliner Niederschlag, der aus wäßrigem Alkohol ungelöst wurde. Er bildet Büschel von schief abgeschnittenen Blättchen und Stäbchen. In feinen, glänzenden Nadelbüscheln krystallisierte der Stoff aus Ligroin. Er schmilzt bei 112—113°, ist in den Alkoholen, Eisessig, Chloroform leicht löslich, schwerer in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser.

$C_{23}H_{23}ON$  (329). Kein Verlust bei 100°, 15 mm.  
Ber. C 83.89, H 6.99, N 4.25.  
Gef. „ 83.57, 84.00, „ 7.02, 7.00 (HM), „ 4.14 (HM).

Harnstoff: 1.3 g Säurechlorid und 0.5 g Harnstoff wurden innig vermischt und längere Zeit erhitzt, dann mit Wasser und Äther versetzt. Der Rest aus Äther waren farblose Krystalle, die aus wäßrigem Alkohol in Form von Plättchen herauskamen. Aus Methanol-Ligroin bildeten sie glänzende 4-seitige Blättchen, die zu Drusen vereinigt waren. Der Stoff ist leicht löslich in den Alkoholen, Aceton, Chloroform, Eisessig, schwerer in Äther, Benzol und Toluol, unlöslich in Wasser. Er sintert bei 135°, schmilzt bei 139—140°, klar bei 142°.

$C_{18}H_{20}O_2N_2$  (296). Kein Verlust bei 100°, 15 mm.  
Ber. C 72.97, H 6.75, N 9.46.  
Gef. „ 73.04, „ 7.09 (HM), „ 9.54 (HM).

Die Friedel-Craftssche Reaktion der  $\gamma,\delta$ -Dibrom-valeriansäure.

5.2 g  $\gamma,\delta$ -Dibrom-valeriansäure ( $1/_{50}$  Mol) löste man in 50 ccm Benzol und fügte 5.2 g  $AlCl_3$  ( $2/_{50}$  Mol) hinzu. Es trat sogleich schwache Erwärmung ein, bei 60—70° begann starke Halogenwasserstoff-Entwicklung. Man hielt etwa 2 Stdn. bis 80° und ließ über Nacht stehen. Dann wurde die Lösung mit 20 ccm konz. HCl und 40 ccm Eiswasser zersetzt, Benzol mit Wasserdampf abgetrieben und das dunkelbraune Harz in Äther aufgenommen. Der Rest aus Äther gab bei der Destillation im Hochvakuum 4.2 g reine  $\gamma,\delta$ -Diphenyl-valeriansäure vom Sdp.<sub>0,05</sub> 178—180° (Badtemp. 210° bis 215°). Daraus über das Säurechlorid das Anilid dargestellt, Schmp. und Mischprobe 111—113°.

Der im Kolben verbliebene Rest wurde in Eisessig gelöst, gab jedoch keinen krystallinen Niederschlag, d. h. kein Anthracen-Derivat.

#### Darstellung von 4-Benzyl- $\alpha$ -tetralon.

Das, wie oben angegeben, aus 5 g  $\gamma,\delta$ -Diphenyl-valeriansäure mit 4.3 g  $PCl_5$  dargestellte Säurechlorid wurde in 50 ccm Schwefelkohlenstoff aufgenommen, mit 4 g  $AlCl_3$  versetzt und längere Zeit auf 70—80° erhitzt, bis die starke HCl-Entwicklung nachließ. Dann goß man die dunkelbraune Lösung in ein Gemisch von 50 ccm Eiswasser und 10 ccm konz. HCl, trieb den  $CS_2$  mit Wasserdampf über und nahm das Öl in Äther auf. Der aus Äther

verbliebene harzige Rest wurde im Hochvakuum destilliert. Bei 169° bis 170°/0.2 mm ging ein schwach gelbliches Öl über (Badtemp. 215—220°). Die Wiederholung der Destillation zeigte Sdp.<sub>0.1</sub> 165°.

Die ölige Flüssigkeit zeigte neutrale Reaktion gegen Lackmus, war halogenfrei und mischte sich mit fast allen organischen Lösungsmitteln, nicht mit Wasser.

$C_{17}H_{16}O$  (236). Ber. C 86.44, H 6.78. Gef. C 86.34, H 6.70 (HM).

Semicarbazon: 0.23 g 4-Benzyl- $\alpha$ -tetralon ( $\frac{1}{1000}$  Mol) und 0.13 g Semicarbazid-Hydrochlorid löste man in wäbr. Alkohol und dampfte auf dem Wasserbade fast zur Trockne ein, wobei HCl entwich. Aus verd. Alkohol kamen farblose Blättchen. Der Stoff ist in den Alkoholen in der Wärme leicht löslich, schwerer in Aceton, Äther und Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Er wurde aus wäßrigem Alkohol (1 : 10) zu glänzenden, 4-seitigen Blättchen umgelöst und schmilzt bei 186—187°.

$C_{18}H_{19}ON_3$  (293). Kein Verlust bei 100°, 15 mm.

Ber. C 73.72, H 6.48, N 14.33.

Gef. ,, 73.75, ,, 6.37 (HM), ,, 14.35 (HM).

Anthracen-dibuttersäure-(9.10).

Diese Säure wurde, wie eingangs bei Frakt. III erwähnt, aus Eisessig in kristallisierter Form erhalten. Sie bildete derbe, gelbliche, dreiseitige Keile, die zu dichten Drusen vereinigt waren, Reaktion gegen Lackmus sauer. Sie ist in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig löslich, schwerer in heißem Ligroin, Benzol und Chloroform. Am besten ließ sie sich in der Hitze in 30 Th. Eisessig lösen und kam daraus, besonders nach Zugabe von verd. HCl bis zur stark kongosauren Reaktion in derben, verwachsenen, spitzigen Säulen und Quadern heraus. Sie löst sich leicht in 2-n. Ammoniak und Laugen, ist aber völlig unlöslich in Wasser. Bei etwa 240° beginnt sie zu sintern und schmilzt klar bei 247—249°. Auch die über den Ester durch Verseifung mit Natriumalkoholat und Ansäuern gewonnene Säure hatte den gleichen Schmelzpunkt. Alle Analysen lieferten jedoch 1% C zu wenig, was nur mit der Annahme von  $\frac{1}{4}$  Mol. fest gebundenen Krystallwassers zu erklären ist. Erst nach Sublimation der Säure im Hochvakuum bei 230—250°/0.03 mm ergab die Analyse die richtigen Werte. Löste man die sublimierte Säure erneut aus Eisessig-HCl um, so waren die Zahlen wie vorher zu niedrig. Die sublimierte Säure sintert ebenfalls bei 240° und schmilzt bei 248—250°, klar bei 251° im Vak.

Ein charakteristisches Merkmal ist die lebhaft violette Fluoreszenz aller Lösungen der Säure, besonders stark beim Kochen der Lösung in Eisessig mit Tierkohle; unter der Analysen-Quarzlampe intensiv leuchtende blauviolette Fluoreszenz.

$C_{22}H_{22}O_4$  (350). Kein Verlust bei 100°, 15 mm. Bei 100—150° im Hochvakuum tritt langsame Sublimation ein.

$C_{22}H_{22}O_4 + \frac{1}{4} H_2O$  (354.5). (Aus Eisessig, Alkohol, Eisessig-HCl oder Acetanhydrid.)

Ber. C 74.47,

H 6.34.

Gef. ,, 74.56 (HM), 74.67, 74.47 (M), ,, 6.28 (HM), 6.35, 6.22 (M).

$C_{22}H_{22}O_4$ . Substanz im Hochvakuum sublimiert.

Ber. C 75.43, H 6.28, Mol.-Gew. 350.

Gef. ,, 75.82, ,, 6.28 (M), ,, 327 (nach Rast).

Dimethylester: 0.35 g Säure ( $\frac{1}{1000}$  Mol.) wurden in 35 ccm 10-proz. HCl-Methanol 1 Stde. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt; die Säure ging bald in Lösung. Nach dem Vertreiben des HCl im Vak. nahm man den krystallinen Rest in heißem Methylalkohol auf; beim Erkalten bildete der Ester eigelbe, zugespitzte, 6-seitige Säulen und Nadelbüschel. Reaktion gegen Lackmus neutral. Er ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwerer in Methanol, aus dem er umgelöst wurde. Die Lösung fluoresciert violett. Er sintert gegen  $100^{\circ}$  und schmilzt klar bei  $106$ — $108^{\circ}$ . Ausb. 0.3 g.

$C_{24}H_{26}O_4$  (378). Kein Verlust bei  $70^{\circ}$ , 15 mm.

Ber. C 76.19, H 6.88,  $2OCH_3$  16.40, Mol.-Gew. 378.

Gef. „ 76.21, „ 6.86 (M), „ 16.12, 16.21, „ 368 (in Benzol).

Diäthylester: Die Darstellung geschah wie beim Dimethylester. Aus Alkohol kamen hellgelbe Nadelbüschel. Er sintert auch nach der Sublimation im Hochvakuum gegen  $90^{\circ}$  und schmilzt klar bei  $103$ — $105^{\circ}$ . Reaktion gegen Lackmus neutral; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit violetter Fluoreszenz.

$C_{26}H_{30}O_4$  (406). Kein Verlust bei  $60^{\circ}$  im Hochvakuum.

Ber. C 76.85, H 7.39,  $2OC_2H_5$  22.17, Mol.-Gew. 406.

Gef. „ 76.83, „ 7.43 (M), „ 21.96, 22.00, „ 369, 382 (in Benzol).

Dihydrazid: 0.1 g Diäthylester wurde in sehr wenig Alkohol gelöst, mit Hydrazinhydrat in geringem Überschuß versetzt und unter Rückfluß 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei bereits Abscheidung von Krystallen eintrat. Der Stoff wurde am besten aus wäßrigem Alkohol in Form schöner Prismen und Nadeln erhalten. Er sintert bei  $255^{\circ}$  und wird bei  $258$ — $259^{\circ}$  schaumig. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist er ziemlich schwer löslich, unlöslich in Wasser. In Lösung fluoresciert er violett.

$C_{22}H_{26}O_2N_4$  (378). Kein Verlust bei  $100^{\circ}$ , 15 mm.

Ber. C 69.84, H 6.87, N 14.82.

Gef. „ 70.05, „ 7.05 (HM), „ 15.13 (HM).

#### 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen-dibuttersäure-(9.10).

##### Hydrierung der Anthracen-dibuttersäure-(9.10).

0.35 g Säure ( $\frac{1}{1000}$  Mol.) wurden in 50 ccm Eisessig heiß gelöst und bei Zimmertemperatur in einer Schüttelente in  $H_2$ -Atmosphäre unter Zugabe von 70 mg Platindioxyd hydriert. Die violette Fluoreszenz der Lösung verstärkte sich bei einsetzender Reduktion zu tief dunkelviolett und erst bei Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme verschwand sie völlig. Die Aufnahme entsprach nach etwa 2 Stdn. genau 4 H-Atomen. Man filtrierte vom Platin ab und engte im Vak. ein. Aus der farblosen, nicht fluoreszierenden Lösung erhielt man, besonders reichlich nach Zugabe von verd. HCl bis zur stark kongosauren Reaktion, farblose Lanzettenbüschel und scherenförmige Krystalle, die nach dem Umlösen aus Eisessig-HCl bei  $220^{\circ}$  anfangen zu sintern und bei  $228$ — $230^{\circ}$  klar schmolzen. Reaktion gegen Lackmus sauer. In Laugen und Ammoniak leicht löslich, schwerer in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Die hydrierte Säure wurde auch über die folgenden Ester durch Verseifung dargestellt. Trotzdem enthielt sie wie die nicht hydrierte Säure  $\frac{1}{4}$  Mol. Krystallwasser, das durch Trocknen bei  $100$ — $150^{\circ}$  im Hochvakuum nicht zu entfernen war. Erst nach Sublimation bei  $200$ — $240^{\circ}/0.05$  mm

konnte es entfernt werden. Die Substanz sintert dann bei 223<sup>0</sup> und schmilzt bei 230—232<sup>0</sup>, klar bei 235<sup>0</sup>.

$C_{22}H_{26}O_4 + \frac{1}{4} H_2O$  (358.5). Kein Verlust bei 100<sup>0</sup>, 15 mm, bei 100—150<sup>0</sup> im Hochvakuum tritt geringe Sublimation ein.

Ber. C 73.64,

H 7.39.

Gef. ,, 73.55, 73.35 (M), 73.60 (HM), ,, 7.48, 7.42 (M), 7.78 (HM).

Nach Sublimation im Hochvakuum:

$C_{22}H_{26}O_4$  (354). Ber. C 74.58, H 7.34. Gef. C 74.42, H 7.67 (M).

Dimethylester: Er wurde aus der hydrierten Säure in der üblichen Weise durch Veresterung mit Methanol-HCl in guter Ausbeute erhalten. Noch charakteristischer war seine Darstellung durch Hydrierung des obigen Dimethylesters  $C_{24}H_{30}O_4$  bei Gegenwart von  $PtO_2$  in Methanol, wobei die starke violette Fluoreszenz wieder nach Aufnahme von 4 H-Atomen in der Kälte verschwand. Aus Methanol erhielt man farblose Prismen und Nadeln. Der Ester ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Äther und Eisessig, schwerer in den Alkoholen und Ligroin, unlöslich in Wasser. Er sintert bei 75<sup>0</sup> und wird bei 80—82<sup>0</sup> schaumig.

$C_{24}H_{30}O_4$  (382). Kein Verlust bei 50<sup>0</sup> im Hochvakuum.

Ber. C 75.39, H 7.85. Gef. C 75.41, H 7.89 (M).

Diäthylester: Die Darstellung erfolgte wie beim Dimethylester auf zwei Weisen. Bei der Hydrierung wurde wieder nach Aufnahme von 4 H-Atomen das Verschwinden der Fluoreszenz beobachtet. Aus absol. Alkohol erhielt man farblose prismatische Nadeln, die zu Drusen vereinigt waren. Die Löslichkeiten sind die gleichen wie beim Dimethylester. Der Körper sintert bei 89<sup>0</sup> und schmilzt klar bei 92—93<sup>0</sup>.

$C_{26}H_{34}O_4$  (410). Kein Verlust bei 60<sup>0</sup> im Hochvakuum.

Ber. C 76.10, H 8.29. Gef. C 75.77, 75.88, H 8.38, 8.39 (HM).

Dihydrazid: 0.1 g Diäthylester wurden wie üblich mit überschüss. Hydrazinhydrat behandelt. Aus Alkohol kamen lange farblose Nadeln und Prismen, die nach vorübergehendem Sintern bei 250—252<sup>0</sup> unter Schaumbildung schmolzen. In den organischen Lösungsmitteln ist der Stoff ziemlich schwer löslich, unlöslich in Wasser.

$C_{22}H_{30}O_2N_4$  (382). Kaum Verlust bei 100<sup>0</sup> im Hochvakuum.

Ber. C 69.10, H 7.85, N 14.66.

Gef. ,, 69.01, ,, 7.98 (M), ,, 14.39 (M).

Einwirkung von Ozon auf Anthracen-dibuttersäure-(9.10).

0.7 g Säure ( $\frac{2}{1000}$  Mol.) wurden in 70 ccm Eisessig heiß gelöst und bei Zimmertemperatur 1 Stde. Ozon durchgeleitet. Die schwach bräunliche, stark fluoescierende Lösung war nach 30 Min. hellgelb und die Fluoreszenz verschwunden. Dann entfernte man den Eisessig im Vak., erlitzte den Rest kurze Zeit mit Wasser und dampfte im Vak. zur Trockne. Den harzigen Rest löste man heiß in 20 ccm absol. Alkohol und engte etwas ein. Aus der Lösung kamen gelbliche Nadeln, die gegen Lackmus neutral reagierten und bei 276—277<sup>0</sup> schmolzen. I. Frakt. waren demnach 0.15 g Anthrachinon. Mischprobe: 278—280<sup>0</sup>.

Aus dem Filtrat, das gegen Lackmus stark sauer reagierte, waren nur noch geringe Mengen Anthrachinon zu isolieren. Nach Zugabe von wenig

Wasser ließen sich einige mg einer Säure isolieren, die bei 180—182° schmelzen. Mischprobe mit Bernsteinsäure 183—184°. Der Rest des Filtrats roch ranzig.

$C_{14}H_8O_2$ . Sublimiert etwas bei 100° im Hochvakuum.

Ber. C 80.77, H 3.85, Mol.-Gew. 208.

Gef. „, 80.40, „, 4.04 (M), „, 200 (nach Rast).

Bei der katalytischen Hydrierung des Stoffes in Eisessig mit  $PtO_2$  wurden 8—10 H-Atome aufgenommen und gelbe Krystalle erhalten, die nach dem Umlösen aus wäbr. Alkohol rechteckige Blättchen bildeten und bei 182—183° schmolzen. Der hydrierte Stoff war identisch mit dem Oktahydro-anthra-chinon von Skita<sup>30</sup>), das denselben Schmelzpunkt besitzt.

$C_{14}H_{16}O_2$  (216). Ber. C 77.78, H 7.40. Gef. C 78.00, H 7.57 (M).

Anm.: Die Behandlung des Dimethylesters obiger Säure mit Ozon in Chloroform lieferte ebenfalls reichlich Anthrachinon. Das Filtrat reagierte sauer gegen Lackmus und zeigte nach dem Einengen im Exsiccator ranzigen Geruch.

Die Oxydation von je 0.2 g der tetrahydrierten Säure mit Ozon bzw. mit  $CrO_3$  in Eisessig lieferte bisher kein einheitliches krystallisiertes Produkt; z. Tl. Ausgangs-säure zurück.

#### Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Anthracen-dibutter-säure-(9.10).

0.35 g Säure ( $\frac{1}{1000}$  Mol.) wurden mit 0.13 g Maleinsäure-anhydrid innig verrieben und im Röhrchen im Metallbade erhitzt. Bei etwa 200° be-gann die Masse zu sintern, man hielt etwa 15 Min. bei 260°. Dann zog man den bräunlichen trocknen Rückstand mit Äther aus, um überschüss. Anhydrid zu entfernen, und nahm den Rest in heißem Eisessig auf. Daraus kamen 4-seitige Blättchen, die Büschel bildeten. Ausb. 0.25 g + 0.05 g. Der Körper ist in den Alkoholen und Aceton löslich, schwer in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Nach dem Umlösen aus Eisessig-HCl bildete er farblose zackige Prismen, die bei 280° sintern und bei 283—285° unter Braunfärbung schaumig schmelzen. Reaktion gegen Lackmus sauer. Aus wäßrigem Alkohol kam der Stoff in briefumschlagartigen kleinen Kry-stallen und Doppelkeilen. Er zeigte in Lösung keinerlei Fluorescenz.

$C_{26}H_{24}O_7$  (448). Verlust bei 100° im Hochvakuum 8.95%.

Ber. C 69.64, H 5.36. Gef. C 69.71, H 5.50 (M).

Die katalytische Hydrierung in Eisessig verlief negativ.

Anm.: Der gleiche Versuch mit der 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen-di-buttersäure-(9.10) lieferte den Ausgangsstoff aus Alkohol in Form 6-seitiger Blättchen zurück.

#### Dimethylester des Adduktes.

0.1 g Anlagerungsprodukt wurde mit Methanol-HCl verestert und gab aus Methanol schieb abgeschnittene Blättchen, die in Aceton leicht löslich waren. Der Stoff sintert bei 170° und schmilzt bei 187—189°, klar bei 190°. Reaktion gegen Lackmus sauer.

$C_{28}H_{28}O_7$  (476). Ber. C 70.59, H 5.88,  $2OCH_3$  13.02.

Gef. „, 70.41. „, 6.17 (M), „, 12.78 (M).

<sup>30</sup>) B. 58, 2694 [1925].