

**138. Costin D. Nenitzescu, Ion Gavăt und Dumitru Cocora:
Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, XVIII. Mittel.:
Über die Kondensation des 9.10-Dihydro-anthracens mit Säurechloriden.**

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Bukarest.]

(Eingegangen am 18. März 1939.)

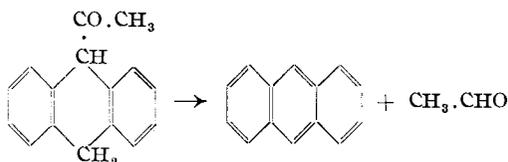
Bei der Kondensation des Anthracens mit Benzoylchlorid unter den Bedingungen der Friedel-Craftsschen Reaktion wird entweder ein Gemisch der drei Isomeren 1-, 2- und 9-Benzoyl-anthracen¹⁾ oder nur das 9-Derivat erhalten²⁾. Durch Übertragung der Reaktion auf das 9.10-Dihydro-anthracen hofften wir die Substitution ausschließlich in die 2-Stellung lenken zu können, wobei allerdings mit einer Dehydrierung des Ausgangsmaterials während der Reaktion³⁾ gerechnet werden mußte.

Die Umsetzung verlief glatt in Schwefelkohlenstofflösung und führte zu einem Benzoyl-dihydroanthracen. Der Körper lieferte bei der Oxydation Anthrachinon, während die Dehydrierung mit Schwefel das 9-Benzoyl-anthracen ergab.

Der Körper zeigte keine Schmelzpunktsdepression mit 9-Benzoyl-dihydroanthracen, das nach Angaben der Literatur⁴⁾ durch Hydrierung des 9-Benzoyl-anthracens mit Zink und Essigsäure erhalten worden war. Durch Umsetzung des 9-Benzoyl-dihydroanthracens mit Phenyl-magnesiumbromid hatten P. L. Julian, W. Cole und T. F. Wood⁵⁾ einen tertiären Alkohol erhalten, der durch Wasserabspaltung einen ungesättigten Kohlenwasserstoff ergab. Bei der Wiederholung dieser Versuche mit dem auf dem neuen Wege erhaltenen Körper wurden Derivate von gleicher Zusammensetzung und gleichem Schmp. erhalten.

Somit muß angenommen werden, daß die Benzoyl-Gruppe in die gesättigte mittlere CH₂-Gruppe eingetreten war. Dies schien um so merkwürdiger, als sich bekanntlich die CH₂-Gruppen im Dihydroanthracen keiner besonderen Reaktionsfähigkeit, z. B. gegenüber Aldehyden, erfreuen.

Die Kondensation des Dihydroanthracens mit Acetylchlorid führte zu einem flüssigen 9-Acetyl-dihydroanthracen, welches sich durch ein Oxim charakterisieren ließ. Durch Oxydation wurde aus diesem Körper ebenfalls Anthrachinon erhalten. Bei der Dehydrierung mit Schwefel fand eine vollständige Zersetzung statt, mit Palladium-Kohle bei 320° wurde dagegen Anthracen mit nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.



Rein formal sollte nach obiger Gleichung neben dem Anthracen auch Acetaldehyd, entstehen. Der Versuch, diesen Körper mittels *p*-Nitro-phenylhydrazins nachzuweisen, verlief negativ. Da aber nach M. Kusnezow⁶⁾ der

¹⁾ G. Perrier, B. **33**, 816 [1900].

²⁾ E. Lippmann u. F. Fleissner, B. **32**, 2249 [1899]; **34**, 2766 [1901].

³⁾ R. Schöll u. C. Seer, B. **55**, 340 [1922].

⁴⁾ E. Lippmann u. P. Keppich, B. **33**, 3090 [1900]; J. W. Cook, Journ. chem. Soc. London **1926**, 1677; M. Lerer, Ann. Office nat. Combustibles liquides **8**, 685 [1933].

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 2508 [1935].

⁶⁾ C. **1913** II, 1377.

Acetaldehyd in Gegenwart von Palladium bei höherer Temperatur in Kohlenoxyd und Methan zerfällt, wurden in einem anderen Versuch die bei der Reaktion reichlich auftretenden Gase aufgefangen. Darin konnte Kohlenoxyd nachgewiesen werden. Die Zersetzung nach obiger Gleichung kann also als bewiesen angesehen werden.

Beschreibung der Versuche.

9-Benzoyl-9.10-dihydro-anthracen.

In eine gut gerührte und gekühlte Lösung von 45 g 9.10-Dihydro-anthracen, 33 g Benzoylchlorid und 400 ccm Schwefelkohlenstoff wurden unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit 33 g frisch sublimiertes Aluminiumchlorid in mehreren Anteilen eingetragen. Nach 24-stdg. Rühren bei Zimmertemperatur wurde mit Eis zersetzt, die Schwefelkohlenstoffschicht mit verd. Natronlauge gewaschen und eingedampft. Schmp. (aus Alkohol) 104°. Ausb. 60 g.

40.66 mg Subst.: 132.03 mg CO₂, 20.22 mg H₂O.

C₂₁H₁₆O. Ber. C 88.70, H 5.67. Gef. C 88.54, H 5.56.

Zur Oxydation wurde 1 g des Körpers mit 0.8 g Chromtrioxyd in 25 ccm Essigsäure 6 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Es entstand Anthrachinon vom Schmp. 286°.

Die Dehydrierung wurde durch 6-stdg. Erwärmen von 1 g Substanz mit 1 g Schwefel auf 180° ausgeführt. Das erhaltene Benzoyl-anthracen hatte den Schmp. 148°.

Das durch Umsetzung des Körpers mit Phenyl-magnesiumbromid erhaltene Diphenyl-dihydroanthracyl-carbinol⁵⁾ zeigte den Schmp. 171—172°.

36.77 mg Subst.: 120.04 mg CO₂, 19.60 mg H₂O.

C₂₇H₂₂O. Ber. C 89.46, H 6.12. Gef. C 89.11, H 5.96.

Durch Kochen dieses Körpers mit Ameisensäure wurde das 9-[Diphenyl-methylen]-9.10-dihydro-anthracen⁵⁾ vom Schmp. 256° erhalten.

9-Acetyl-9.10-dihydro-anthracen.

Nach einer ähnlichen Behandlung von 30 g 9.10-Dihydro-anthracen, 19 g Acetylchlorid, 300 ccm Schwefelkohlenstoff und 22 g Aluminiumchlorid bildeten sich nach 6 Stdn. zwei Schichten, die untere aus einer Aluminiumchlorid-Verbindung, die obere aus Anthracen enthaltendem Schwefelkohlenstoff bestehend. Die obere Schicht wurde abgegossen und die untere mehrere Male mit Schwefelkohlenstoff gewaschen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde ein gelbliches, sehr viscoses Öl vom Sdp.₃ 150—151° erhalten. Ausb. 20 g.

41.50 mg Subst.: 131.28 mg CO₂, 23.50 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O. Ber. C 86.45, H 6.35. Gef. C 86.30, H 6.33.

Oxim: Schmp. 148—149°.

21.01 mg Subst.: 84.51 mg CO₂, 29.01 mg H₂O.

C₁₆H₁₅ON. Ber. C 80.97, H 6.36. Gef. C 79.45, H 5.92.

Die Zersetzung wurde durch Erwärmen von 2 g Keton mit 1 g Palladium-Kohle (etwa 15% Pd) in einem Destillierkolben auf 320° durchgeführt. Es entstanden 255 ccm eines Gasgemisches (20°), das durch Schwefelsäure geleitet wurde. Die Gasanalyse ergab: O₂ + CO₂ = 13%, CO = 19%. Im Reaktionskolben wurden 1.2 g Anthracen vom Schmp. 213—214° gefunden.