

Über Dibenzylanthracen

von

Eduard Lippmann und Isidor Pollak.

Aus dem III. chemischen Universitätslaboratorium des Prof. E. Lippmann.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Mai 1902.)

Wenn man Anthrachinon mit Zinkstaub und Lauge behandelt, so erhält man nach Liebermann¹ Oxanthranol; wird dieses mit Alkylbromid und Lauge neuerdings gekocht, so entsteht das entsprechende Alkyloxanthranol, das, mit Alkohol und Salzsäure reduciert, Alkylanthracen liefert. Bach² hat auf Veranlassung von Liebermann in dessen Laboratorium nach Liebermann's Methode das ganz analog constituirte Benzyloxanthranol und aus demselben mit Jodwasserstoff und Phosphor Monobenzylanthracen (S. 119) erhalten. In allen diesen Anthracenalkylderivaten ist das Alkyl an einen Kohlenstoff der Mittelstellung gebunden. Unsere Versuche, welche wir hier mittheilen wollen, bezwecken, vom Anthracen ausgehend, die Darstellung eines Dibenzylanthracens und seiner Derivate.

Darstellung. Nach einer Beobachtung, dass Anthracen in Schwefelkohlenstofflösung mit Benzylchlorid und etwas Zinkstaub unter Entwicklung von Chlorwasserstoff reagiert, haben wir 50 g Anthracen in der 20fachen Schwefelkohlenstoffverdünnung mit der molecularen Menge Benzylchlorid, 75 g, unter Zusatz von circa 1 g Zinkstaub bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung erhitzt, was circa 200 Stunden währte.

¹ Liebermann, Lieb. Ann., 212.

² Berichte, 23, 1567.

Da eine Unterbrechung der Reaction hier nachtheilig wirkt, empfiehlt es sich am besten, am constanten Wasserbade zu erwärmen. Kann man mit Ammoniak keine Salzsäure mehr nachweisen, so wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Hierbei geht eine Schmiere, die allen Bemühungen der weiteren Bearbeitung trotzte, in Lösung, während Krystalle von hellgelber Farbe zurückbleiben. Nachdem dieselben am Filter mit Äther sorgfältig ausgewaschen waren, wurden sie aus Benzol wiederholt umkrystallisiert. Ausbeute 40 bis 50% der Theorie. Man erhält schöne, weißlichgelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 239 bis 240°; ihr specifisches Gewicht ist ein auffallend leichtes und beträgt bei 16° 0.1787. Dieser Kohlenwasserstoff ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Äther schwer löslich, hingegen in Alkohol und Ligroin unlöslich.

Analyse. 0.1500 g gaben 0.516 g Kohlensäure und 0.0840 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8(C_7H_7)_2$
C.....	93.80	94.17
H.....	6.22	5.82

Da diese Analysenzahlen für das Monobenzylanthracen wie für das Dibenzylanthracen zutreffend sind, wäre es wünschenswert gewesen, das Moleculargewicht durch eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktniedrigung oder Siedepunktserhöhung zu controlieren. Infolge der Schwerlöslichkeit der Substanz in den üblichen Lösungsmitteln, wie Benzol, Eisessig, Äther, musste vorläufig auf diese Methoden verzichtet werden.

Sind die beiden Benzylgruppen, wie anzunehmen war, an die beiden Kohlenstoffe in der Mesostellung gebunden, so mussten bei der Oxydation mit Chromsäure zwei Molecüle Benzoessäure und ein Molecül Anthrachinon (58.1%) entstehen.

Oxydation. 0.9638 g Dibenzylanthracen wurden in Eisessig gelöst, mit der entsprechenden Menge Chromsäure in der

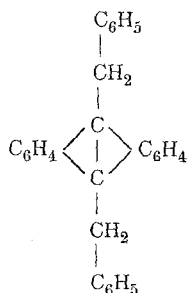
Kochhitze oxydiert, und zwar unter Zusatz von wenig Wasser. Die in der Kälte ausgeschiedenen Mengen Anthrachinon und Benzoessäure wurden abfiltriert, um mit jenen aus dem eingengten Filtrat erhaltenen vereinigt zu werden. Der Filterrückstand wurde zur Entfernung der Benzoessäure mit Soda versetzt, in ein Becherglas gespült, mit Wasser gewaschen und auf ein bei 110° getrocknetes Filter gebracht, nach dem Trocknen bis zur Gewichtsconstanz bei 110° gewogen; die Gesamtmenge des auf diese Weise erhaltenen Anthrachinon betrug 0·5379 g.

In 100 Theilen:

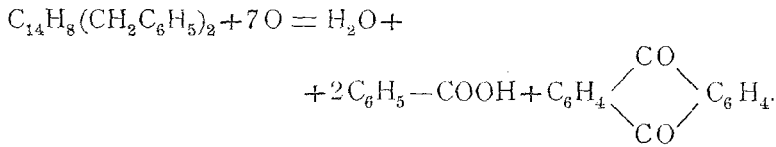
	Gefunden	Berechnet für Dibenzylanthracen	Berechnet für Monobenzylanthracen
Anthrachinon	55·8	58·1	77·61

Da die Umsetzung eine fast quantitative, die Verluste infolge der Schwerlöslichkeit fast minimale sind, so begnügten wir uns mit dem Hinweise auf die Annäherung mit der gefundenen Zahl mit der für Dibenzylanthracen berechneten.

Das erhaltene Anthrachinon zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 273°, war in Eisessig sehr schwer löslich und erwies sich in allen sonstigen Eigenschaften mit dem aus Anthracen erhaltenen identisch; wären nun ein oder beide Benzylreste in den Kern getreten, dann hätte man bei der Oxydation ein Benzyl oder Dibenzylanthrachinon von abweichendem Schmelzpunkte und Eigenschaften erhalten sollen. Also würde dem Dibenzylanthracen nachstehende Structurformel zukommen:



und die Oxydation würde nach folgender Gleichung erfolgen:



Bromierung. Bei besetzter Mesostellung war es nahe-
liegend, dass das Bromatom in der Wärme einen Wasserstoff
des CH_2 -Restes substituieren könnte, was durch nachstehende
Versuche bestätigt wird. Moleculare Mengen Brom werden in
Schwefelkohlenstofflösung, in moleculare Mengen Kohlen-
wasserstoff in demselben Mittel gelöst, in der Kochhitze mittels
Tropftrichter portionenweise eingetragen, bis die Entwicklung
von Bromwasserstoff aufgehört und die braune Farbe der
Flüssigkeit verschwunden ist. Nach Abdestillieren des Schwefel-
kohlenstoffes wurde der Rückstand behufs Entfernung des an-
haftenden Bromwasserstoffes circa eine Stunde am Wasserbade
in einer Schale erwärmt; man erhält so ein gelbes krystal-
linisches Product, das, wie aus nachfolgenden Analysen hervor-
geht, mit irgendeinem bromreicheren verunreinigt erscheint; zur
weiteren Reinigung wurde es dreimal aus Schwefelkohlenstoff
umkrystallisiert. Man erhält dann schöne, glänzende, gelbe
Blättchen, welche unter Zersetzung bei 187° schmelzen. Nach
einmaligem Umkrystallisieren erhielten wir $21\cdot72\%$ Brom, nach
zweimaligem sank der Bromgehalt auf $19\cdot23\%$.

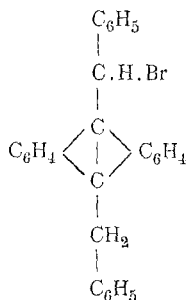
Die Analyse der reinen, richtig schmelzenden Substanz
ergab Folgendes:

0·2330 g Substanz gaben 0·1015 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

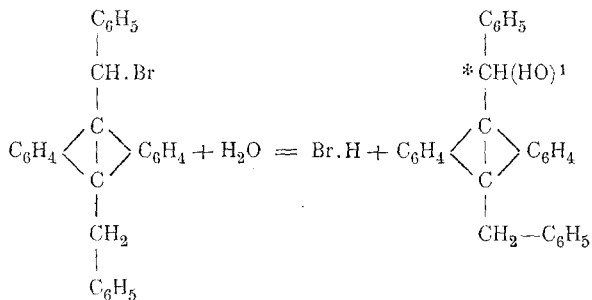
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{Br}$
Br	18·53	18·30

Sämmtliche Brombestimmungen wurden infolge der
schweren Zersetzlichkeit mittels der Kalkmethode ausgeführt;
dem Bromderivat käme dann folgende Structurformel zu:



Dasselbe ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht löslich, wird dagegen von Äther in Alkohol schwer aufgenommen. Gegen chemische Agentien erweist es sich äußerst unbeständig, indem das Bromatom leicht durch andere Reste substituiert wird; selbst beim Erhitzen auf 160° beginnt bereits die Abspaltung von Bromwasserstoff; das hiebei entstehende Product soll später untersucht werden.

Monooxydibenzylantracen. Kocht man das Bromproduct circa zehn Stunden mit sehr viel Wasser bei Gegenwart von Pottasche, so spaltet sich das Brom als Bromwasserstoff ab und man erhält das Monobenzylphenylanthracarbinol:



Das Auftreten von Bromwasserstoffsäure konnte mit voller Sicherheit nachgewiesen werden, das so erhaltene Product wurde abfiltriert und gewaschen, erwies sich mittels der Beilstein-Probe vollständig bromfrei. Es wurde in Äther gelöst, letzterer größtentheils abdestilliert und die concentrirte Lösung

¹ Da das mit * bezeichnete Kohlenwasserstoffatom als asymmetrisch bezeichnet werden muss, so soll das opt. Drehungsvermögen dieser Verbindung näher untersucht werden.

einige Zeit stehen gelassen; es scheiden sich hierbei gelbliche Krystalle aus, welche bei 225 bis 226° schmelzen; dieselben waren in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht, dagegen in Alkohol schwer löslich. Aus letzterem Mittel krystallisieren sie in hellgelben Kryställchen, die aber viel niedriger schmelzen, weil sie durch kleinere Mengen einer in Alkohol unlöslichen Schmiere verunreinigt sind.

I. 0·134 g Substanz 0·4390 g CO₂, 0·0690 g H₂O.

II. 0·137 g Substanz 0·4490 g CO₂, 0·0730 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₂₈ H ₂₁ OH
	I	II	
C	89·37	89·54	89·83
H	5·72	5·91	5·88

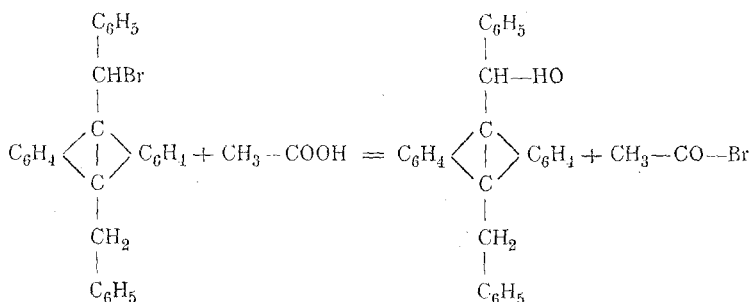
Interessant ist das Verhalten des Bromids gegen Eisessig: hier bildet sich beim Kochen nicht, wie zu erwarten wäre, ein Acetat, sondern, wie nachstehende Eigenschaften und Analyse zeigen, der oben beschriebene Alkohol. Das Bromid wurde mit überschüssigem Eisessig einige Zeit am Rückflusskühler bis zur klaren Lösung gekocht, dann beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Product aus, welches abfiltriert, getrocknet und aus Äther umkrystallisiert, den Schmelzpunkt von 225 bis 226° zeigte und der Analyse nach identisch mit dem oben erwähnten Alkohol gefunden wurde.

0·163 g Substanz gaben 0·5360 g CO₂ und 0·0820 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
		für C ₂₈ H ₂₁ OH
C	89·68	89·83
H	5·58	5·88

Diesem Thatbestand entsprechend scheint die Einwirkung des Eisessigs auf das Bromproduct merkwürdigerweise nach folgender Gleichung vor sich zu gehen:



Nach Versuchen von Menshutkin sind bekanntlich die sekundären Alkohole mit Eisessig erst bei 150° im Druckrohr, also viel schwerer esterifizierbar als die primären. Da in unserem Falle ein sekundärer Alkohol vorliegt, indem die HO-Gruppe an den CH-Rest gebunden erscheint, so wäre vielleicht die Inaktivität des Carbinols gegenüber dem Säurebromid durch seine Structur erklärt.

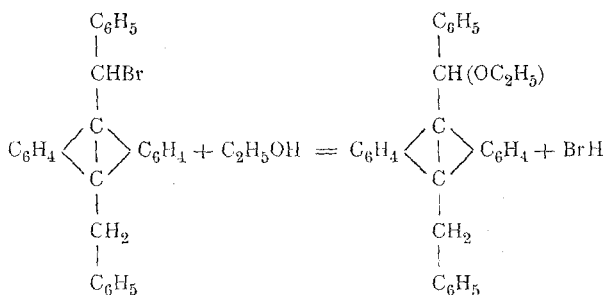
Äthylester. Trägt man in das in Benzol gelöste Bromproduct etwas Alkohol ein und erwärmt ein wenig, so beginnen sich sofort weiße Blättchen auszuscheiden, deren Benzollösung stark fluoresciert. Dieselben wurden aus Benzol und Alkohol umkrystallisiert und schmelzen dann bei 218° und müssen als Äthylester des vorherbeschriebenen Alkohols betrachtet werden.

I. 0.145 g Substanz gaben 0.4735 g CO₂, 0.086 g H₂O.

II. 0.156 g Substanz gaben 0.5130 g CO₂, 0.0950 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₃₀ H ₂₆ O
	I	II	
C	89.06	89.67	89.55
H	6.59	6.70	6.46



Die Fortsetzung dieser Arbeit wird hiemit vorbehalten, ebenso die Einwirkung von Benzalchlorid wie Benzotrìchlorid auf Anthracen, deren Studium bereits vor einiger Zeit begonnen hat. Das in dieser Arbeit benützte blau fluorescierende Anthracen verdanken wir in ausgezeichneter Reinheit den Farbwerken vormals Meister Lucius & Comp. in Höchst am Main, welchen wir hiefür bestens danken.
