

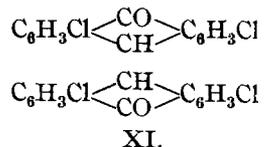
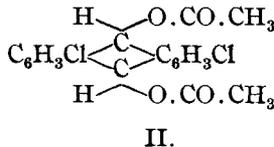
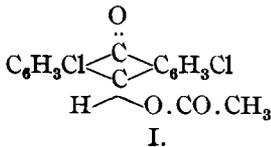
184. Edward de Barry Barnett, James Wilfred Cook und Marcus Aurelius Matthews: Über das 1.5-Dichlor-anthron.

[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London E. C.]

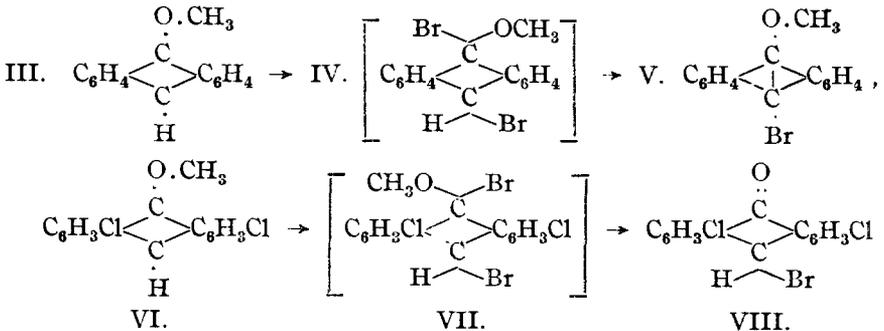
(Eingegangen am 2. April 1925.)

Im Laufe einer weiter ausgedehnten Untersuchung über das 1.5-Dichlor-anthracen erwies es sich als wünschenswert, einige Derivate des 1.5-Dichlor-anthrone darzustellen und ihre Reaktionen zu studieren. Denn diese Verbindungen geben eine treffliche Illustration des Einflusses, den im Ring haftende Halogenatome auf die Reaktionsfähigkeit der *meso*-Stellungen im Anthracen-Kern ausüben; es soll dementsprechend hier kurz über sie berichtet werden.

Das 1.5-Dichlor-anthracen erweist sich, wie das Anthracen selbst, gegenüber einem Versuch, es mit Hydroperoxyd zu oxydieren, sehr widerstandsfähig. Wird es mit Brom in siedendem Eisessig behandelt, so geht es lediglich in sein Dibromid über. Führt man die letzterwähnte Reaktion dagegen in Anwesenheit von Natriumacetat aus, so bildet sich ein Gemisch von 1.5-Dichlor-anthranylacetat (I) mit 1.5-Dichlor-*cis*-9.10-dihydro-anthrahydrochinon-diacetat (II), das allerdings nur sehr schwer zu trennen ist.



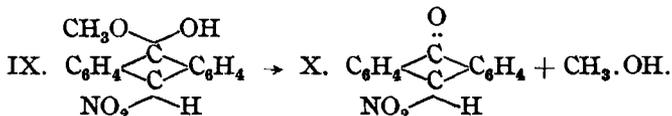
Das gleiche Diacetat wird erhalten, wenn man das 1.5-Dichlor-anthracen mit Bleitetraacetat oxydiert oder das 1.5-Dichlor-*cis*-9.10-dihydro-anthrahydrochinon acetyliert. Da es sich in letztere Verbindung durch Verseifen wieder zurückverwandeln läßt, so tritt bei diesen Reaktionen keine Veränderung in der geometrischen Konfiguration ein. Da aber andererseits die Hydrolyse des entsprechenden Dichlorids von einer teilweisen Umwandlung in das *trans*-Isomere begleitet ist, so muß der Mechanismus dieser beiden Hydrolysen ein verschiedener sein.



Das 1.5-Dichlor-anthron, das 1.5-Dichlor-anthranylacetat und der 1.5-Dichlor-anthranol-methyläther (VI) verwandeln sich beim Bromieren sämtlich in das 1.5-Dichlor-9-brom-anthron (VIII), während der Anthranol-methyläther (III) selbst beim Bromieren den

9-Brom-anthranol-methyläther (V) liefert. Die Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten ist vermutlich in der Tatsache zu suchen, daß bei Anlagerungen an die Anthracen-„Brücke“ die Tendenz zur Bildung von *trans*-Verbindungen (z. B. IV) herrscht, während die Halogenatome im 1.5-Dichlor-anthracen ihren Einfluß dahin geltend machen, daß bei Additionen *cis*-Verbindungen (z. B. VII) entstehen.

Im ersteren Fall führt demgemäß die Abspaltung von Bromwasserstoff zu einer Wiederherstellung der „Brücke“, während in letzterem Fall die größere Stabilität der *cis*-Struktur als Hauptreaktion nur eine Hydrolyse der *gem*-Bromhydrin-Gruppe zuläßt¹⁾. Bei den Acetaten bedingt es der sehr instabile Charakter der Brom-acetoxy-Gruppe, daß in beiden Fällen der letztere Reaktionstypus in die Erscheinung tritt. Auch das Nitrieren hat in beiden Fällen die Abspaltung der Methylgruppe zur Folge. Analog ist beim Anthranol-methyläther²⁾ die sehr unbeständige Natur der Semi-acetal-Gruppe in der Additionsverbindung IX, die sich bei der Reaktion zunächst bilden muß, dafür verantwortlich zu machen, daß die Entmethylierung leichter als die Wiederherstellung der „Brücke“ eintritt:



Der Einfluß am Ring haftender Halogenatome zeigt sich auch sehr deutlich in den Eigenschaften des 1.5-Dichlor-9-brom-anthrons. Während das 9-Brom-anthron selbst außerordentlich reaktiv ist und sich schon beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, erweist sich sein 1.5-Dichlor-Derivat als ein stabiler Körper, der auch nach 10 Min. langem Kochen mit Xylol fast unverändert zurückgewonnen wird, bei längerem Fortsetzen des Kochens allerdings das Brom verliert und sich in 1.5.1'.5'-Tetrachlor-dianthron (XI) verwandelt. Auch bei kurzem Kochen mit verd. Natronlauge wird das Dichlorderivat des *meso*-Brom-anthrons nicht angegriffen, und ebenso wurde es nahezu unverändert wiedergewonnen, als wir einen Strom trocknen Ammoniaks 3 Stdn. durch die Suspension in siedendem Benzol hindurchleiteten.

Bei der Hydrolyse mit wäßrigem Aceton verwandelt sich das 1.5-Dichlor-9-brom-anthron in 1.5-Dichlor-9-oxy-anthron (XII), in welchem sich die Hydroxylgruppe leicht durch Chlor ersetzen läßt, wenn man es mit Chlorwasserstoff behandelt. Das hierbei entstehende 1.5.9-Trichlor-anthron (XIII) ist eine durchaus stabile Substanz, während sich das 9-Chlor-anthron selbst überhaupt nicht darstellen läßt. Das Acetat des 1.5-Dichlor-9-oxy-anthrons, also das bereits erwähnte 1.5-Dichlor-anthronylacetat (I), wird leicht durch Behandeln des entsprechenden Brom-anthrons mit Natriumacetat erhalten. Sowohl diese Verbindung I, wie auch das dichlorierte *ms*-Oxy-anthron geht beim Acetylieren — am besten in Pyridin-Lösung — in das 1.5-Dichlor-anthrahydrochinon-diacetat (XIV) über. Dieses Diacetat wollen Eckert und Pollak³⁾ durch Reduzieren von 1.5-Dichlor-anthrachinon mit Aluminiumpulver in konz. Schwefel-

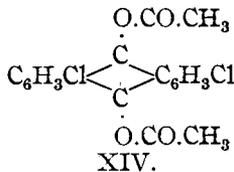
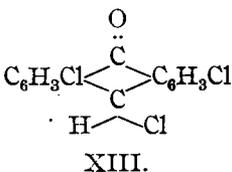
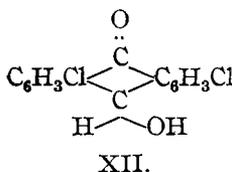
¹⁾ vergl. Barnett und Matthews, R. 43, 530 [1924]; Barnett, Cook und Matthews, R. 44, 217 [1925].

²⁾ Barnett und Cook Soc. 123, 2631 [1923].

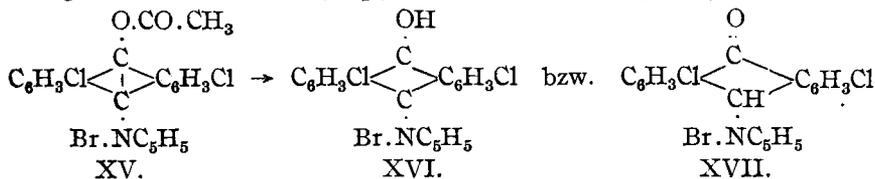
³⁾ M. 38, 11 [1917].

säure bei Gegenwart von Acetanhydrid bereits erhalten haben; wir können diese Angabe jedoch nicht bestätigen, denn das von uns auf diesem Wege dargestellte Diacetat schmolz nach voraufgegangener Dunkelfärbung bei 312° , während Eckert und Pollak als Schmp. ihres Präparates 249° angeben. Da nun das 1,5-Dichlor-anthrachinon bei 250° flüssig wird, so muß es auch im Hinblick auf unsere eigenen Versuche als sicher erscheinen, daß Eckert und Pollak das unveränderte Chinon für das Diacetat gehalten haben.

Mit organischen Basen reagieren das 1,5-Dichlor-9-brom-anthron und das 9-Brom-anthron selbst in völlig voneinander abweichender Weise: Während aus der letzteren Verbindung hierbei fast ausnahmslos Dianthron, 9-Brom-dianthron und Dianthrachinon erhalten werden⁴⁾, findet bei der ersteren in der Regel ein Austausch des Bromatoms statt; allerdings ergibt die Umsetzung mit Methylamin auch geringe Mengen 1,5,1',5'-Tetrachlor-dianthron (XI). Mit Pyridin liefert das 9-Brom-anthron ein Pyridin-Salz, und auch bei der Einwirkung dieser Base auf das 1,5-Dichlor-9-brom-anthron erfolgt in geringem Umfange eine ähnliche Reaktion; unter den üblichen Reaktionsbedingungen tritt jedoch bei dem Dichlorderivat gleichzeitig eine Aufspaltung des Pyridin-Ringes ein, so daß sich das Salz nicht isolieren läßt. Das Produkt bildete eine äußerst tief gefärbte Substanz, die sich nicht reinigen ließ und auch durch Kochen mit Salzsäure nicht in ein Pyridin-Salz verwandelt werden konnte. Behandelt man dagegen das 1,5-Dichlor-9-brom-anthron mit Pyridin in Gegenwart von Essigsäure-anhydrid, so läßt sich das Entstehen des tief gefärbten Produktes vermeiden, und man erhält mit ausgezeichneter Ausbeute das



1,5-Dichlor-anthranylacetat-9-pyridiniumbromid (XV), welches sich bei der Hydrolyse mit Bromwasserstoff in das 1,5-Dichlor-9-oxy-anthranyl-pyridiniumbromid (XVI) bzw. in dessen Keton-Isomeres, das 1,5-Dichlor-anthronyl-pyridiniumbromid (XVII) verwandelt:



Die letztere Verbindung ist nicht sehr stabil und geht unter der Einwirkung von verd. Alkali leicht in eine tief gefärbte Substanz über, wobei sich vermutlich auch hier der Pyridin-Ring öffnet. Dieses gefärbte Produkt unterscheidet sich jedoch von dem bei der Einwirkung des Pyridins auf das 1,5-Dichlor-9-brom-anthron in Abwesenheit von Acetanhydrid erhaltenen dadurch, daß es sich beim Kochen mit konz. Salzsäure in ein Pyridiniumsalz verwandelt.

⁴⁾ Barnett, Cook und Grainger, Soc. **121**, 2059 [1922].

Beschreibung der Versuche.

1.5-Dichlor-anthranylacetat, $C_6H_3Cl \begin{matrix} C(O.CO.CH_3) \\ CH \end{matrix} - C_6H_3Cl$.

10 g 1.5-Dichlor-anthron, 35 ccm Pyridin und 15 ccm Essigsäure-anhydrid wurden $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Die abgekühlte Lösung wurde dann in Eiswasser gegossen und der sich hierbei abscheidende feste Körper aus Essigsäure umkrystallisiert. Er bildete dann lange, strohgelbe Nadeln, die bei 178° schmolzen. Ausbeute 10.3 g.

0.3129 g Sbst.: 0.2938 g AgCl. — $C_{16}H_{10}O_2Cl_2$. Ber. Cl 23.3. Gef. Cl 23.2.

1.5-Dichlor-anthranol-methyläther (VI).

10 g 1.5-Dichlor-anthron und 150 ccm Alkohol wurden am Rückflußkühler im Sieden erhalten und im Verlaufe von 15 Min. in kleinen Anteilen abwechselnd 30 g Toluol-*p*-sulfonsäure-methylester und 30 ccm 30-proz. Natronlauge hinzugegeben. Nachdem das Kochen dann noch weitere 30 Min. fortgesetzt worden war, wurde die Lösung in Wasser eingegossen und der entstehende Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildete dann seidige Nadeln vom Schmp. 104° . Ausbeute 9.1 g.

0.3054 g Sbst.: 0.3162 g AgCl. — $C_{15}H_{10}OCl_2$. Ber. Cl 25.6. Gef. Cl 25.6.

1.5-Dichlor-anthranol-äthyläther: Wurde mit Hilfe von Toluol-*p*-sulfonsäure-äthylester in genau der gleichen Weise wie der entsprechende Methyläther dargestellt. Gelbe Nadeln aus Alkohol; Schmp. 103° . Ausbeute 10 g aus 10 g 1.5-Dichlor-anthron.

0.3211 g Sbst.: 0.3175 g AgCl. — $C_{16}H_{12}OCl_2$. Ber. Cl 24.4. Gef. Cl 24.5.

Diese Äther des 1.5-Dichlor-anthranols sind etwas beständiger als die entsprechenden Äther des Anthranols selber⁵⁾; sie werden aber vollständig entalkyliert, sobald man sie 2—4 Stdn. mit Essigsäure kocht, die ein wenig Schwefel- oder Salzsäure enthält. Das entstehende Produkt ist jedoch nicht das entsprechende Anthranol, sondern das zugehörige Anthron, da die Hydrolyse, wie sich erwarten läßt, von einer Ketonisierung begleitet ist.

1.5-Dichlor-9-brom-anthron (VIII).

a) 8 g fein gepulvertes 1.5-Dichlor-anthron wurden in 50 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert und dann Brom aus der Bürette zufließen gelassen. Das Halogen wurde nahezu augenblicklich unter Entwicklung von Bromwasserstoff aufgenommen, und der Endpunkt der Reaktion ließ sich scharf erkennen. Er war erreicht, nachdem 1.6 ccm Brom eingetropft waren. Das in fester Form ausgeschiedene Produkt wurde 3-mal aus Benzol umkrystallisiert und bildete dann fast farblose Nadeln, die bei 214° unter Zersetzung schmolzen.

0.2622 g Sbst.: 0.3653 g AgCl + AgBr.

$C_{14}H_7OCl_2Br$. Ber. Cl + Br 44.2. Gef. Cl + Br 44.3.

b) 5 g fein gepulvertes 1.5-Dichlor-anthranylacetat wurden in 50 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert und ein Überschuß (1.3 ccm) an Brom hinzugefügt. Bromwasserstoff entwickelte sich hierbei nicht. Nachdem das Gemisch über Nacht gestanden hatte, wurde der Niederschlag aus einem Gemisch von Chloroform mit leichtem Petroläther umkrystallisiert.

Ber. Cl + Br 44.2. Gef. Cl + Br 44.4.

⁵⁾ vergl. Barnett, Cook und Matthews, Soc. 123, 1994 [1923]; Krollpfeiffer, B. 56, 2360 [1923].

Unter ganz ähnlichen Bedingungen ließ sich das Anthranylacetat in 9-Brom-anthron verwandeln.

c) 2.8 g 1.5-Dichlor-anthranol-methyläther wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Eis abgekühlt und dann mit 0.5 ccm (1 Mol.) Brom vermischt. Hierbei wurde das Halogen nur langsam aufgenommen, und es schieden sich Krystalle ab, die durch direkten Vergleich und durch Verwandlung in das 1.5.1'.5'-Tetrachlor-dianthron (XI) mit der weiter oben beschriebenen Bromverbindung identifiziert werden konnten.

Kleine Mengen der gleichen Tetrachlorverbindung bildeten sich — neben viel Harz —, als trocknes Methylamin durch eine siedende Lösung von 5 g 1.5-Dichlor-9-brom-anthron in 75 ccm Benzol hindurchgeleitet wurde.

1.5.9-Trichlor-anthron (XIII).

Wurde durch 1-stdg. Kochen des 1.5-Dichlor-9-oxy-anthrons (s. u.) oder seines Acetates mit konz. Salzsäure gewonnen. Nach dem Umlösen aus Benzol bildete es farblose Krystalle, die bei 194—195° schmolzen. Gleich der bereits beschriebenen analogen Bromverbindung wird dieses Trihalogenderivat beim Kochen mit verd. wäßriger Natronlauge kaum angegriffen.

0.2317 g Sbst.: 0.3328 g AgCl. — $C_{14}H_7OCl_3$. Ber. Cl 35.8. Gef. Cl 35.5.

1.5-Dichlor-9-nitro-anthron, $C_6H_3Cl \left\langle \begin{array}{l} C(:O) \\ CH(NO_2) \end{array} \right\rangle C_6H_3Cl$.

a) 2.6 g fein gepulvertes 1.5-Dichlor-anthron wurden in 10 ccm Eisessig suspendiert und 0.7 ccm konz. Salpetersäure ($d = 1.42$), die mit 10 ccm Eisessig verdünnt waren, hinzugefügt. Da beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder Erwärmen auf dem Wasserbade keine Reaktion einzutreten schien, wurde das Ganze zum Sieden erhitzt, wobei das Anthron in Lösung ging. Beim Wiederabkühlen schied sich dann ein fester Körper aus; dieser löste sich in einem sehr großen Volumen verd. Natronlauge und schied sich als farbloser Niederschlag wieder ab, als die filtrierte Lösung mit Essigsäure angesäuert wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform mit Ligroin erwies sich das Produkt als identisch mit dem durch Nitrieren des 1.5-Dichlor-anthranylacetates erhältlichen Stoff (s. w. u.). Eine kleine Menge Substanz, die sich als in Natronlauge unlöslich gezeigt hatte, wurde als 1.5-Dichlor-anthrachinon erkannt.

b) 3 g fein gepulvertes 1.5-Dichlor-anthranylacetat wurden in 10 ccm Eisessig suspendiert und 0.7 g konz. Salpetersäure ($d = 1.42$), verdünnt mit 5 ccm Eisessig, hinzugegeben. Da bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung wahrzunehmen war, wurde auf 50—60° erwärmt, bei welcher Temperatur sich die Nitrierung innerhalb von wenigen Minuten beenden ließ. Die farblosen Nadeln, die sich beim Abkühlen ausschieden, schmolzen bei 167° und waren ohne weitere Behandlung bereits praktisch rein. Für die Analyse wurde jedoch eine Probe aus einem Gemisch von Chloroform mit Ligroin umgelöst; hierbei ergaben sich schneeweiße Nadeln, die bei 168° unter Zersetzung schmolzen. Sie erwiesen sich als in siedender Natronlauge nur sehr wenig löslich.

0.2955 g Sbst.: 0.2753 g AgCl. — $C_{14}H_7O_3NCl_2$. Ber. Cl 23.0. Gef. Cl 23.0.

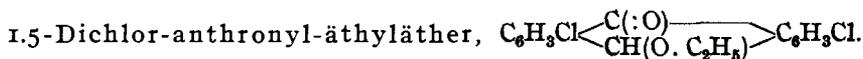
c) 2.8 g fein gepulverter 1.5-Dichlor-anthranol-methyläther wurden in 10 ccm Eisessig suspendiert und 0.7 ccm konz. Salpetersäure der Dichte 1.42, die mit 5 ccm Eisessig verdünnt waren, hinzugefügt. Beim

Erwärmen auf 50° verlief die Nitrierung sehr rasch. Das Produkt wurde wie unter b) beschrieben aufgearbeitet und zeigte bereits im Rohzustande den Schmp. 168°.

Die Darstellung des 1.5-Dichlor-9-nitro-anthrone ist weit leichter auszuführen, wenn man nicht das Anthron selbst, sondern das Acetat oder den Methyläther nitriert. Hierbei sind die Ausbeuten alles in allem bei weitem besser und die Produkte wesentlich reiner.

1.5-Dichlor-9-oxy-anthron (XII).

2 g 1.5-Dichlor-9-brom-anthron, 60 ccm Aceton und 40 ccm Wasser wurden 1 Stde. am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Dann wurden noch 50 ccm Aceton hinzugegeben, die siedende Lösung filtriert und das Filtrat solange mit Wasser versetzt, bis es sich zu trüben begann. Die Krystalle, die sich hiernach beim Abkühlen ausschieden, wurden aus Benzol umgelöst und durch direkten Vergleich mit einer authentischen Probe*) als 1.5-Dichlor-9-oxy-anthron identifiziert.



1 g 1.5-Dichlor-9-brom-anthron wurde 2 Stdn. mit 30 ccm absol. Alkohol im Sieden erhalten. Beim Abkühlen schieden sich farblose Platten ab, die sowohl für sich als auch im Gemisch mit einwandfreiem 1.5-Dichlor-anthronyl-äthyläther bei 159° schmolzen.

1.5-Dichlor-anthronylacetat (I).

Rohes 1.5-Dichlor-9-brom-anthron, das durch Bromieren von 8 g 1.5-Dichlor-anthron gewonnen war, wurde 15 Min. mit 80 ccm Eisessig und 14 g wasserfreiem Natriumacetat im Sieden belassen. Dann wurde filtriert und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung vermischt. Die nach dem Erkalten ausgefallenen Krystalle wurden zu wiederholten Malen aus Essigsäure umgelöst und bildeten dann lange, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 178°.

0.3883 g Subst.: 0.3470 g AgCl. — $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_2$. Ber. Cl 22.1. Gef. Cl 22.1.

1.5-Dichlor-*cis*-9.10-dihydro-anthrahydrochinon-diacetat (II).

5 g fein gepulvertes 1.5-Dichlor-anthracen, 9 g Bleitetraacetat und 50 ccm Eisessig wurden 5 Min. gekocht und die sich beim Erkalten ausscheidenden Krystalle zwecks Entfernung von unverändertem Dichlor-anthracen mit kaltem Pyridin verrieben. Der farblose Rückstand schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 246° und änderte diesen Schmelzpunkt auch nicht beim Zumischen einer Probe des Acetates, das durch Acetylieren von 1.5-Dichlor-*cis*-9.10-dihydro-anthrahydrochinon dargestellt worden war.

1.5-Dichlor-anthrahydrochinon-diacetat (XIV).

a) 6 g 1.5-Dichlor-anthracen, 10 g wasserfreies Natriumacetat und 50 ccm Eisessig wurden am Rückflußkühler zum Sieden gebracht, 2.5 ccm Brom, die mit 25 ccm Eisessig verdünnt waren, hinzugegeben und das Ganze dann 15 Min. gekocht. Die alsdann abgekühlte Lösung wurde in Wasser gegossen, der hierbei ausfallende Niederschlag gesammelt und ausgewaschen. Es ließ sich zwar kein einfacher Weg zur Trennung der in dem

*) Barnett und Matthews, R. 43, 540 [1924].

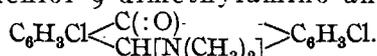
Gemisch vorhandenen Bestandteile auffinden, doch gelang es wie folgt, das Vorhandensein von 1.5-Dichlor-anthronylacetat und 1.5-Dichlor-*cis*-9.10-dihydro-anthrahydrochinon-diacetat nachzuweisen: 1) Ein Teil des Rohproduktes wurde 1½ Stdn. mit konz. Salzsäure gekocht und das Produkt dann 3-mal aus Benzol umkrystallisiert. Die auf diesem Wege erhaltene Substanz konnte durch Analyse (ber. Cl 44.7, gef. Cl 44.4%) und direkten Vergleich mit einer authentischen Probe als 1.5-Dichlor-anthracen-9.10-dichlorid identifiziert werden. Wie wir feststellten, gibt reines 1.5-Dichlor-anthronylacetat unter ähnlichen Bedingungen ausschließlich 1.5.9-Trichlor-anthron. 2) Ein anderer Teil des Rohproduktes wurde mit Acetanhydrid und Pyridin 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, das so gewonnene Produkt in Wasser gegossen und dann 3-mal aus Xylol umkrystallisiert, in welchem es nur spärlich löslich war. Hiernach bildete es hellgelbe Nadeln, die sich bei 300° dunkel färbten und bei 314° zu einer schwarzen Flüssigkeit zusammenschmolzen. Die Analyse bewies das Vorliegen von 1.5-Dichlor-anthrahydrochinon-diacetat.

0.2750 g Sbst.: 0.2165 g AgCl. — C₁₈H₁₂O₄Cl₂. Ber. Cl 19.6. Gef. Cl 19.5.

Wurde bei dem eben beschriebenen Versuch nur 1 Mol. (1 ccm) Brom verwendet, so bildete das Produkt ein Gemisch von unverändertem 1.5-Dichlor-anthracen mit 1.5-Dichlor-*cis*-9.10-dihydro-anthrahydrochinon-diacetat, das sich durch Waschen mit kaltem Pyridin zerlegen ließ, in welchem die letztere Verbindung unlöslich ist.

b) Dasselbe Diacetat wurde durch Erhitzen von 1.5-Dichlor-anthronylacetat mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid erhalten.

1.5-Dichlor-9-dimethylamino-anthron,



4 g 1.5-Dichlor-9-brom-anthron und 80 ccm Benzol wurden unter Durchleiten von trockenem Dimethylamin am Rückflußkühler erwärmt. Nach ½ Stde. wurde abgekühlt, der Niederschlag gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und aus Aceton umgelöst. Er bildete dann fast farblose Krystalle, die in verd. Salzsäure löslich waren und bei 195° schmolzen.

0.3269 g Sbst.: 0.3065 g AgCl. — C₁₆H₁₃ONCl₂. Ber. Cl 23.2. Gef. Cl 23.2.

1.5-Dichlor-9-diäthylamino-anthron: 1 g 1.5-Dichlor-9-brom-anthron, das in 10 ccm Chloroform suspendiert war, wurde mit 1 ccm Diäthylamin behandelt. Nach 3 Stdn. wurden die Krystalle gesammelt und durch direkten Vergleich mit einem authentischen Produkt als 1.5-Dichlor-9-diäthylamino-anthron identifiziert.

1.5-Dichlor-9-piperidino-anthron ließ sich mittels Piperidins auf dem gleichen Wege wie das Diäthylamin-Derivat gewinnen, nur daß die Umsetzung bei weitem schneller vor sich ging. Auch in diesem Fall gelang die Identifizierung mit Hilfe eines einwandfreien Vergleichspräparates.

1.5-Dichlor-9-anilino-anthron.

4 g fein gepulvertes 1.5-Dichlor-9-brom-anthron wurden in 20 ccm Chloroform suspendiert, 4 ccm Anilin hinzugegeben und das Ganze 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten und dem Entfernen des salzsauren Anilins durch Abfiltrieren wurde das Chloroform abdestilliert und der hierbei hinterbleibende feste Rückstand 2-mal aus Toluol umkrystallisiert. Das Reaktionsprodukt bildete dann gelbe Nadeln, die sich bei 193° verflüssigten.

0.3856 g Sbst.: 0.3108 g AgCl. — C₂₀H₁₃ONCl₂. Ber. Cl 20.1. Gef. Cl 19.9.

1.5-Dichlor-9-[dimethylamino-4'-phenyl]-anthron.

Zu 5 g fein gepulvertem 1.5-Dichlor-9-brom-anthron, die in 50 ccm Chloroform suspendiert waren, wurden 10 ccm *N*-Dimethyl-anilin hinzugefügt und das Gemisch dann $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag mit Chloroform ausgewaschen und aus Toluol, in welchem er nur sehr wenig löslich war, umkrystallisiert. Er bildete dann gelbe, bei 277° schmelzende Krystalle.

0.2694 g Sbst.: 0.2023 g AgCl. — $C_{22}H_{17}ONCl_2$. Ber. Cl 18.6. Gef. Cl 18.6.

1.5-Dichlor-anthranylacetat-9-pyridiniumbromid (XV).

5 g 1.5-Dichlor-9-brom-anthron wurden zu einem Gemisch von 10 ccm Pyridin mit 2.5 ccm Acetanhydrid hinzugefügt und das Ganze dann 15 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Der beim Abkühlen ausgefallene Niederschlag im Gewicht von 4.7 g wurde mit Pyridin, dann mit Äther ausgewaschen und zunächst aus stark verd. Bromwasserstoffsäure, hierauf aus einem Gemisch von Alkohol und Äther und schließlich aus Wasser umkrystallisiert. So gereinigt, bildete die Substanz kleine, gelbe Blättchen, die unter tiefgehender Zersetzung bei 230° schmolzen. Sie erwiesen sich in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem nur wenig löslich. Die wäßrige Lösung gab mit Ammoniak, sowie mit Natriumhydroxyd oder -carbonat einen roten Niederschlag.

0.3048 g Sbst.: 0.3076 g AgCl + AgBr.

$C_{21}H_{14}O_2NCl_2Br + \frac{1}{2} H_2O$. Ber. Cl + Br 32.0. Gef. Cl + Br 32.1.

Das Krystallwasser wird bei 130° abgegeben.

1.5-Dichlor-9-oxy-anthranyl-pyridiniumbromid (XVI) oder 1.5-Dichlor-anthronyl-pyridiniumbromid (XVII).

Das, wie oben beschrieben, aus 5 g 1.5-Dichlor-9-brom-anthron dargestellte rohe Acetat wurde 2 Stdn. mit 25 ccm einer 30-proz. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Filtrieren wurde das klare Filtrat abgekühlt und die sich hierbei ausscheidende Krystallmasse aus einem Gemisch von Alkohol mit Äther umgelöst. Das so gewonnene Produkt bildete farblose Nadeln, die sich beim Erhitzen dunkel zu färben und bei 150° zu zersetzen begannen, aber erst bei 250° geschmolzen waren.

0.2913 g Sbst.: 0.3276 g AgCl + AgBr.

$C_{18}H_{12}ONCl_2Br$. Ber. Cl + Br 35.9. Gef. Cl + Br 35.8.

Der eine von den Autoren dieser Abhandlung (M. A. Matthews) möchte auch an dieser Stelle dem Department of Scientific and Industrial Research für die Beihilfe danken, die es ihm ermöglicht hat, sich an dieser Untersuchung zu beteiligen.

London, Abteil. für Organ. Chemie d. Sir John Cass Technical Institute.