

aldehyd dargestellten Benzal-semicarbazon<sup>12)</sup> identisch war. Aus Wasser umgelöst, wird sie leichter rein erhalten. Schmp. 219–220° (unkorr.).

0.1095 g Subst.: 24.3 ccm N (21°, 756 mm). —  $C_8H_9ON_3$ . Ber. N 25.8. Gef. N 25.6.

Zum Vergleich wurde die Verbindung ebenfalls aus Benzaldehyd dargestellt. Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit waren die gleichen wie bei dem Produkt aus Benzalchlorid. Eine bei 100° gesättigte wäßrige Lösung schied beim Abkühlen auf Zimmertemperatur 0.29 g aus.

#### Benzotrichlorid und Phenyl-hydrazin.

I. Einwirkung in der Kälte: 8.3 g Phenyl-hydrazin wurden in 30 g Alkohol mit 4 g Benzotrichlorid versetzt. Es fand keine Reaktion statt. Nach Zusatz von ganz wenig Kupferpulver (Naturkupfer C) färbte sich die Lösung schnell orangerot und erstarrte nach wenigen Minuten trotz guter Kühlung zu einer gelben Krystallmasse von Benzal-phenylhydrazon (Schmp. 157°) und Phenylhydrazin-Hydrochlorid.

II. Einwirkung in der Hitze: Die oben erwähnte Lösung von Phenyl-hydrazin und Benzotrichlorid in Alkohol wurde unter Rückfluß gekocht. Sie färbte sich hierbei rasch tief dunkelrot und erstarrte bald zu rotbraunen Krystallen. Die Hauptmasse ist offenbar (neben Phenylhydrazin-Hydrochlorid) Formazy1-benzol, Schmp. 173°. Durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol konnte außerdem in ganz geringer Menge eine in gelbroten Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmp. 179–180° erhalten werden. In Benzol und Eisessig verläuft die Umsetzung scheinbar nicht so einfach. Benzol scheint jedoch hauptsächlich Benzal-phenylhydrazon zu geben.

Malmö, Tekniska Läroverkets Chem. Lab.

### 106. Edward de Barry Barnett und Marcus Aurelius Matthews: Über 1.5-Dichlor-9-phenyl-anthracen.

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

(Eingegangen am 1. Februar 1926).

Es ist bereits nachgewiesen worden<sup>1)</sup>, daß Halogenatome in  $\alpha$ -Stellung einen tiefgehenden Einfluß auf die Reaktivität der *meso*-Stellungen des Anthracens ausüben, so daß z. B. das 1.5-Dichlor-anthracen sich in seinen Eigenschaften wesentlich vom Anthracen selbst unterscheidet. Das Vorhandensein einer Phenylgruppe in einer der *meso*-Stellungen macht ebenfalls einen starken Einfluß geltend, doch ist dieser seiner Natur nach im allgemeinen entgegengesetzt dem eines  $\alpha$ -Halogenatoms. Von diesem Gesichtspunkt aus mußte es von Interesse sein, die Eigenschaften einer Verbindung zu untersuchen, in welcher diese beiden, in ihrer Wirkung entgegengesetzten Gruppen gleichzeitig vorhanden waren. Für diesen Vergleichszweck wurde das 1.5-Dichlor-9-phenyl-anthracen ausgewählt.

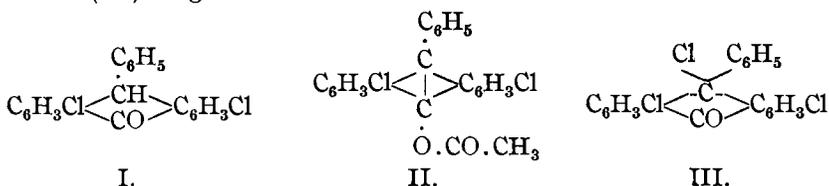
Bei der Darstellung des 9-Phenyl-anthrone aus dem 9-Brom-anthron und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid<sup>2)</sup> treten harzige Nebenprodukte in so erheblicher Menge auf, daß sich die Reinigung des Pro-

<sup>12)</sup> Thiele, A. 270, 34 [1892].

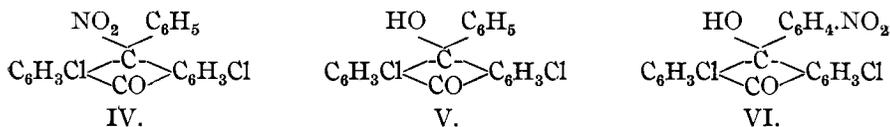
<sup>1)</sup> Soc. 123, 2549 [1923]; R. 43, 530 [1924], 44, 728, 818, 894 [1925]; B. 58, 976 [1925].

<sup>2)</sup> Barnett und Cook, Soc. 123, 2631 [1923].

duktes recht mühsam gestaltet. Beim stabileren 1.5-Dichlor-9-brom-anthron findet eine Bildung harziger Begleitstoffe dagegen überhaupt nicht statt, und das 1.5-Dichlor-9-phenyl-anthron-(10) wird in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Diese Verbindung unterscheidet sich in ihren Eigenschaften nicht erheblich vom 1.5-Dichlor-anthron, zeigt aber deutlich eine wesentlich geringere Tendenz zur Enolisation, und auch ihr sonstiges Verhalten bringt neue Beweise dafür, daß *meso*-Substitutions-Reaktionen in der Anthracen-Reihe wahrscheinlich nur dann eintreten, wenn eine „Brücken-Bindung“ vorhanden ist. So bleibt dieses Anthron (I) selbst bei Behandlung mit einem großen Überschuß an Chlor in Kohlenstofftetrachlorid-Lösung, mit oder ohne Zusatz einer Spur Jod, unangegriffen, während das ihm entsprechende Anthranylacetat (II) mit Chlor unter ähnlichen Bedingungen unter Wärme-Entwicklung und Bildung von 1.5.9-Trichlor-9-phenyl-anthron (III) reagiert.



Die Einwirkung von Brom verläuft ähnlich, aber in siedendem Eisessig werden von ihm — vermutlich wegen der enolisierenden Wirkung dieses Lösungsmittels — sowohl das Anthron als auch das Anthranylacetat angegriffen, und zwar das letztere sehr viel schneller als das erstere. Die Einwirkung der Salpetersäure ist sogar noch überraschender als die der Halogene. Während das Acetat beim Behandeln mit der Säure in Eisessig-Lösung leicht nitriert wird, unter Bildung von 1.5-Dichlor-9-nitro-9-phenyl-anthron (IV), erfolgt bei der Anwendung von Salpetersäure unter etwas energischeren Bedingungen Oxydation zu 1.5-Dichlor-9-oxy-9-phenyl-anthron (V). Andererseits wird das Anthron unverändert zurückerhalten, selbst wenn man es längere Zeit mit Salpetersäure in Eisessig-Lösung im Sieden erhält. Kochen mit einem sehr großen Überschuß an konz. Salpetersäure führt allerdings unter gleichzeitiger Oxydation und Nitrierung zum 1.5-Dichlor-9-oxy-9-nitrophenyl-anthron (VI).

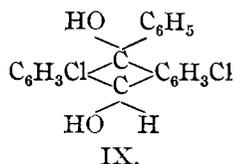
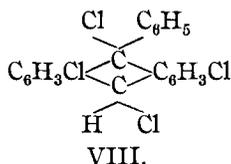
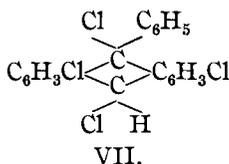


Wie früher bereits gezeigt wurde, setzt die Gegenwart der beiden Chloratome in  $\alpha$ -Stellung die Reaktionsfähigkeit des Bromatoms im 1.5-Dichlor-9-brom-anthron wesentlich herab. Auch beim 1.5-Dichlor-9-phenyl-9-brom-anthron ist dieser stabilisierende Einfluß der  $\alpha$ -Chloratome als vorherrschend erkennbar, obwohl ihm der Einfluß der Phenylgruppe entgegenwirkt. So ist diese Bromverbindung weit stabiler als das 9-Brom-anthron und läßt sich im Dampfschrank trocknen, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden. Ferner wurde es unverändert zurückgewonnen, als wir 1 $\frac{1}{2}$  Stdn. lang ein Strom von trockenem Ammoniak durch seine Suspension in siedendem

Benzol hindurchleiteten. Von siedendem wäßrigem Aceton wird es nur langsam hydrolysiert, während es sich andererseits durch Kochen mit Natriumacetat in Eisessig ohne Schwierigkeit in das Acetat des 1.5-Dichlor-9-phenyl-9-oxy-anthrone überführen läßt. Ferner ist bei ihm eine gewisse Tendenz zu erkennen, sich in das 1.5-Dichlor-9-phenyl-anthron zurück zu verwandeln; so führte z. B. der Versuch, ein Dianthron-Derivat dadurch zu gewinnen, daß man es in siedendem Xylol mit Kupferpulver behandelte, nur zum Phenyl-dichlor-anthron, und das gleiche Resultat ergab sich, als das Kupferpulver ganz fortgelassen wurde. Auch bei Bemühungen, das 1.5-Dichlor-9.9-diphenyl-anthron mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Reaktion zu gewinnen, trat lediglich ein Ersatz des Broms durch Wasserstoff ein.

Die Reduktion des Phenyl-dichlor-anthrone mit Zinkstaub und Ammoniak ließ sich nur unter großen Schwierigkeiten erreichen, mit Zinkstaub und Salzsäure trat dagegen leicht eine Reaktion ein, die zum 1.5-Dichlor-9-phenyl-anthracen führte. Auch hier wieder ist der überwiegende Einfluß der Chloratome zu erkennen, da das 1.5-Dichlor-anthron bei der Reduktion in saurer Lösung 1.5-Dichlor-anthracen ergibt, während das 9-Phenyl-anthron und die Mehrzahl der bis jetzt untersuchten Anthron-Derivate hierbei eine Pinakon-Kondensation erleiden und in Dianthryl-Derivate übergehen.

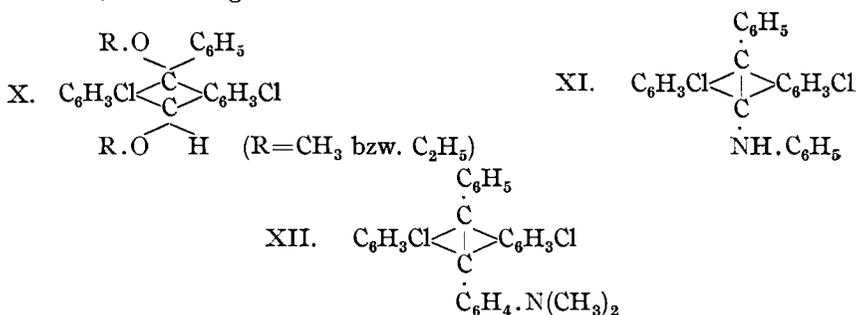
Im 1.5-Dichlor-9-phenyl-anthracen üben die Chloratome einen noch weit größeren Einfluß aus als die Phenylgruppe, wie sich aus der großen Stabilität der Additionsverbindungen ergibt. So läßt sich Chlor leicht an die Brücken-Bindung anlagern, wobei sich ein Dichlorid ergibt; doch erwies es sich als unmöglich, darüber Gewißheit zu gewinnen, ob dieses Dichlorid die *cis*- (VII) oder die *trans*-Konfiguration (VIII) besitzt.



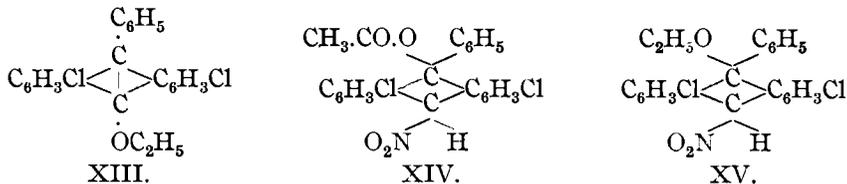
Beachtenswert erscheint, daß eines dieser *meso*-Chloratome sich in einem ähnlichen Zustande befindet, wie das Halogenatom im Triphenylmethylchlorid und dementsprechend als außerordentlich reaktionsfähig betrachtet werden darf. Im Hinblick auf die große Neigung der meisten Dihydroanthracen-Derivate, Umwandlungen unter Wiederherstellung der Brücken-Bindung zu erleiden, muß es unbegreiflich erscheinen, daß eine Verbindung dieser Art, falls sie die *trans*-Konfiguration besäße, eine so große Widerstandskraft gegen Wärme aufweisen könnte und bei der Behandlung mit Alkohol Alkalien keinen Verlust an Chlorwasserstoff erleiden sollte. Ein weiterer Beweis zugunsten der *cis*-Konfiguration liegt darin, daß das Dichlorid bei der Hydrolyse durch wäßriges Aceton eine Dioxyverbindung (IX) liefert, welche wahrscheinlich die *cis*-Konfiguration besitzt, da sie aus Kaliumjodid Jod frei macht<sup>3)</sup>. Auch die Bildung von Dimethoxy- und

<sup>3)</sup> vergl. Haller und Guyot, C. r. **140**, 283 [1905]; Barnett, Cook und Matthews, R. **44**, 733 [1925].

Diäthoxyverbindungen (X) spricht ebenfalls eher zugunsten dieser Konfiguration, obgleich die Möglichkeit, daß die Verbindungen *trans*-Formen darstellen, nicht ausgeschlossen ist.



Andererseits weisen mehrere Reaktionen des Dichlorids mehr auf die *trans*- als auf die *cis*-Konfiguration hin; so führt die Umsetzung mit Anilin und *N*-Dimethyl-anilin zum 1.5-Dichlor-9-phenyl-10-anilino-anthracen (XI) bzw. zum 1.5-Dichlor-9-phenyl-10-[dimethylamino-phenyl]-anthracen (XII), und bei Darstellung der oben erwähnten Diäthoxyverbindung tritt gleichzeitig der 1.5-Dichlor-9-phenyl-anthranyl-äthyläther (XIII) auf, der in Wirklichkeit sogar das Hauptprodukt der Reaktion ist.



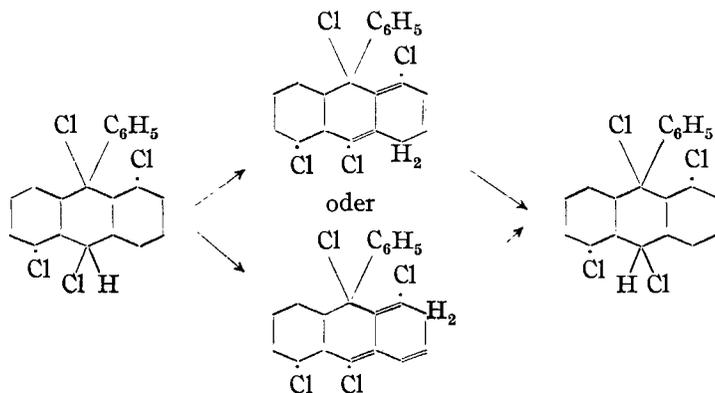
Bei allen diesen Umsetzungen wird im übrigen unter Verlust von Chlorwasserstoff die Brücken-Bindung wiederhergestellt.

Die Tatsache, daß das Dichlorid beim Erhitzen für sich in Phenyl-trichlor-anthracen übergeht, ließe sich ebenfalls als ein Argument zugunsten der *trans*-Konfiguration verwerten, wenn nicht vor kurzem<sup>4)</sup> gezeigt worden wäre, daß die thermische Zersetzung ein vollkommen unzuverlässiges Verfahren zur Bestimmung von geometrischen Konfigurationen darstellt. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch in dem hier in Rede stehenden Fall: Wird das Dichlorid für sich auf 180° erhitzt, so verliert es sehr langsam Chlorwasserstoff und geht in das gut krystallisierende Trichlor-Derivat über; nimmt man das Erhitzen jedoch in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels, wie Xylol oder Cymol, vor, so erhält man ausschließlich harzige Produkte, die nicht gereinigt werden können.

Die Doppelnatur, welche dieses Dichlorid mithin in seinen Eigenschaften offenbart, legt die Annahme nahe, daß es beim Erhitzen oder unter dem Einfluß dafür geeigneter Reagenzien einen Wechsel in seiner Konfiguration erleidet, der dadurch bedingt sein kann, daß bei dem *meso*-Wasserstoffatom eine gewisse Tendenz besteht, in einen der beiden Seiten-

<sup>4)</sup> Barnett, Cook und Matthews, R. 46, 68 [1926].

ringe hinüber zu wandern<sup>5)</sup>, und die Rückwanderung des Wasserstoffatoms in die *meso*-Stellung dann vorzugsweise so vor sich geht, daß die beiden Chloratome nunmehr die am wenigsten behinderte *trans*-Stellung zueinander einnehmen.



Falls sterische Einflüsse somit eher die *trans*- als die *cis*-Stellung begünstigen, dann sollte die entsprechende Brom-Verbindung allerdings eine noch größere Tendenz zum Übergang in die *trans*-Form erkennen lassen. Diese Erwartung wurde dann auch durch den Versuch bestätigt, da sich bei der Bromierung des Phenyl-dichlor-anthracens überhaupt keine Additionsverbindung isolieren ließ, weil diese anscheinend sofort Bromwasserstoff abspaltete und in das 1,5-Dichlor-10-brom-9-phenyl-anthracen überging.

Auch die Einwirkung von in Eisessig gelöster Salpetersäure auf das Phenyl-dichlor-anthracen führt zur Bildung einer Additionsverbindung, welche dann sofort durch die Essigsäure in das Acetat (XIV) umgewandelt wird. Die bemerkenswerte Stabilität dieser Verbindung, die man aus siedendem Pyridin unverändert zurück erhält, weist nachdrücklich darauf hin, daß die Addition in *cis*-Stellung vor sich gegangen ist, und daß hier nur eine geringe oder auch gar keine Tendenz zu einem Konfigurationswechsel vorhanden ist. Möglicherweise ist dies auf die Neigung des *meso*-Wasserstoffs zurück zu führen, in die Nitrogruppe einzuwandern, wodurch dann der Übertritt in einen der Benzolringe verhindert wird. Die Acetylgruppe in der Verbindung XIV läßt sich durch Hydrolyse leicht abspalten; die hierbei resultierende Oxyverbindung war bisher noch nicht in reinem Zustande zu erhalten; denn beim Erwärmen mit Alkohol wurde sie direkt äthylert, wobei sich dann der Äther XV ergab.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1,5-Dichlor-9-phenyl-anthron (I).

25 g 1,5-Dichlor-9-brom-anthron wurden mit 250 ccm trockenem Benzol bis nahe zum Sieden erhitzt und dann 25 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen hinzugefügt. Nach kurzem Kochen wurde die abgekühlte Lösung in verd. Salzsäure eingegossen, das Benzol durch Über-

<sup>5)</sup> vergl. Schroeter, B. 57, 2003 [1924].

treiben mit Dampf entfernt, der ausgeschiedene feste Körper mit verd. Salzsäure ausgewaschen, im Dampfschrank getrocknet und aus Toluol umkrystallisiert. Er bildete dann farblose Nadeln, die bei 245° schmolzen; dieser Schmelzpunkt blieb auch bei weiteren Krystallisationen aus Eisessig oder Methyl-äthyl-keton unverändert.

0.3398 g Sbst.: 0.2888 g AgCl. —  $C_{20}H_{12}OCl_2$ . Ber. Cl 20.95. Gef. Cl 21.00.

#### 1.5-Dichlor-9-phenyl-anthranylacetat (II).

5 g 1.5-Dichlor-9-phenyl-anthron wurden mit 10 ccm Pyridin und 5 ccm Essigsäure-anhydrid 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt; die abgekühlte Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt und der sich hierbei abscheidende feste Körper aus Eisessig und aus Alkohol umgelöst. Er bildete hiernach gelbe, bei 167° schmelzende Nadeln.

0.2614 g Sbst.: 0.1974 g AgCl. —  $C_{22}H_{14}O_2Cl_2$ . Ber. Cl 18.6. Gef. Cl 18.7.

#### 1.5.9-Trichlor-9-phenyl-anthron (III).

Zu 1.6 g des fein gepulverten Acetats wurden 15 ccm einer gesättigten Lösung von Chlor in Kohlenstofftetrachlorid, sowie eine Spur Jod hinzugegeben. Hierbei ging das Acetat unter Wärme-Entwicklung rasch in Lösung, und beim Abkühlen schieden sich dann farblose Krystalle aus, die nach dem Waschen mit Äther aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin umgelöst wurden. Ihr Schmelzpunkt lag hiernach bei 195°.

0.2738 g Sbst.: 0.3172 g AgCl. —  $C_{20}H_{11}OCl_3$ . Ber. Cl 28.5. Gef. Cl 28.7.

Als das Phenyl-dichlor-anthron unter ähnlichen Bedingungen mit Chlor behandelt wurde, blieb es unverändert.

#### 1.5-Dichlor-9-brom-9-phenyl-anthron.

a) 3 g fein gepulvertes Phenyl-dichlor-anthranylacetat wurden in 10 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert; nach Zugabe von 1 ccm Brom blieb das Gemisch dann über Nacht sich selbst überlassen. In dieser Zeit hatte sich ein farbloser Niederschlag abgeschieden, der 2.2 g wog; weitere 0.6 g ließen sich durch Einengen der Mutterlauge gewinnen. Das Produkt schmolz bei 171° und änderte diesen Schmelzpunkt nicht, als es aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin umkrystallisiert wurde.

0.2044 g Sbst.: 0.2332 g AgCl + AgBr.

$C_{20}H_{11}OCl_2Br$ . Ber. Cl + Br 36.1. Gef. Cl + Br 36.3.

b) Unter ähnlichen Bedingungen wie die oben beschriebenen wurde das Phenyl-dichlor-anthron von Brom nicht angegriffen; die Bromverbindung ließ sich jedoch leicht und in guter Ausbeute gewinnen, wenn man 20 g des Anthrons mit 150 ccm Eisessig und 3.3 ccm Brom 1 Stde. kochte. Beim Abkühlen der Lösung schied sich das Produkt dann krystallinisch aus.

#### 1.5-Dichlor-9-nitro-9-phenyl-anthron (IV):

2 g fein gepulvertes Dichlor-phenyl-anthranylacetat wurden in 20 ccm Eisessig suspendiert, die 0.4 g konz. Salpetersäure ( $d = 1.42$ ) enthielten. Da nach dem Stehen über Nacht anscheinend keine Reaktion eingetreten war, wurde das Ganze auf 60° erwärmt. Beim Abkühlen schieden sich dann farblose Nadeln aus, die — umkrystallisiert aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin — bei 140° unter Zersetzung schmolzen.

0.2102 g Sbst.: 0.1579 g AgCl. —  $C_{20}H_{11}O_3NCl_2$ . Ber. Cl 18.5. Gef. Cl 18.5.

## 1.5-Dichlor-9-oxy-9-nitrophenyl-anthron (VI).

3 g Phenyl-dichlor-anthron wurden mit 100 ccm konz. Salpetersäure ( $d = 1.42$ ) im Sieden erhalten, bis vollständige Lösung eingetreten war. Der sich beim Erkalten abscheidende feste Stoff wurde 3-mal aus Eisessig umgelöst und schmolz dann bei  $270^{\circ}$ .

0.2646 g Sbst.: 0.1903 g AgCl. —  $C_{20}H_{11}O_4NCl_2$ . Ber. Cl 17.7. Gef. Cl 17.8.

Die Stellung der Nitrogruppe ergibt sich aus der Tatsache, daß bei der Oxydation 1.5-Dichlor-anthrachinon erhalten wurde.

## 1.5-Dichlor-9-oxy-9-phenyl-anthron (V).

a) Phenyl-dichlor-anthron bleibt auch bei langem Kochen mit Kaliumbichromat in Eisessig-Lösung unverändert; dieser Umstand läßt sich sogar für die Reinigung des Rohprodukts verwerten. Leicht dagegen war die Oxydation zu erzielen, wenn man 10 g des Anthrons mit 30 ccm Pyridin zum Sieden erhitzte und dann langsam 2.8 g Chromsäure hinzufügte, die in wenig Wasser + 20 ccm Pyridin gelöst war. Nach 2 Stdn. wurde das Gemisch abgekühlt und das hierbei Auskrystallisierende 3-mal aus Eisessig umgelöst. Hierbei wurden schließlich farblose Nadeln vom Schmp.  $224^{\circ}$  erhalten.

0.2709 g Sbst.: 0.2180 g AgCl. —  $C_{20}H_{12}O_2Cl_2$ . Ber. Cl 20.0. Gef. Cl 19.9.

b) 3 g Phenyl-dichlor-anthranylacetat wurden in 20 ccm Eisessig suspendiert, die 0.72 g konz. Salpetersäure ( $d = 1.42$ ) enthielten, und das Ganze dann wenige Minuten gekocht. Die beim Abkühlen gewonnenen farblosen Krystalle enthielten keinen Stickstoff und erwiesen sich als identisch mit dem soeben beschriebenen Phenyl-dichlor-oxy-anthron.

c) Nach 1-stdg. Kochen mit 1 Mol. Salpetersäure der Dichte 1.42 in Eisessig wurde das Phenyl-dichlor-anthron unverändert zurückgewonnen.

## 1.5-Dichlor-9-acetoxy-9-phenyl-anthron.

Das beschriebene Oxy-anthron ließ sich weder durch Kochen mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat, noch durch Behandeln mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin-Lösung acetylieren. Das Acetat — ein farbloses, mikrokristallinisches Pulver vom Schmp.  $254^{\circ}$  — war jedoch zu erhalten, als 2 g 1.5-Dichlor-9-brom-9-phenyl-anthron mit der gleichen Menge wasserfreiem Natriumacetat und 20 ccm Eisessig gekocht wurden. Nach 1 Stde. wurde die Lösung in Wasser eingegossen und der hierbei ausfallende feste Körper zunächst aus Eisessig und dann aus Benzol umkrystallisiert.

0.2519 g Sbst.: 0.1813 g AgCl. —  $C_{22}H_{14}O_3Cl_2$ . Ber. Cl 17.8. Gef. Cl 17.9.

## 1.5-Dichlor-9-phenyl-anthracen.

40 g Phenyl-dichlor-anthron, 20 g Zinkstaub und 400 ccm Eisessig wurden am Rückflußkühler erhitzt und im Verlauf von  $\frac{1}{2}$  Stde. 20 ccm konz. Salzsäure hinzugegeben. Hierbei löste sich das Anthron rasch auf, und als dann nach 1 Stde. das Gemisch zum Abkühlen beiseite gestellt wurde, schieden sich 25 g gelber Nadeln ab. Letztere schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Aceton oder Methyl-äthyl-keton bei  $104^{\circ}$ .

0.2756 g Sbst.: 0.2452 g AgCl. —  $C_{20}H_{12}Cl_2$ . Ber. Cl 22.0. Gef. Cl 22.0.

## 1.5-Dichlor-10-brom-9-phenyl-anthracen.

2 g Phenyl-dichlor-anthracen und 0.4 ccm Brom wurden mit 15 ccm Eisessig 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Der sich beim Erkalten abscheidende Niederschlag wurde aus Eisessig umkrystallisiert und bildete dann gelbe Nadeln vom Schmp. 174—175°.

0.2274 g Sbst.: 0.2672 g AgCl + AgBr. —  $C_{20}H_{11}Cl_2Br$ . Ber. Cl + Br 37.6. Gef. Cl + Br 37.4.

Das gleiche Produkt ließ sich dadurch gewinnen, daß man Phenyl-dichlor-anthracen (1 g) in kaltem Kohlenstofftetrachlorid (2 ccm) suspendierte, das einen großen Überschuß (0.4 g) an Brom enthielt, und das Gemisch über Nacht stehen ließ. Die Bildung einer Additionsverbindung war nicht nachzuweisen.

## 1.5.9.10-Tetrachlor-9-phenyl-9.10-dihydro-anthracen (9-Phenyl-1.5-dichlor-anthracen-9.10-dichlorid (VII oder VIII)).

Als 15 g Phenyl-dichlor-anthracen in 70 ccm einer gesättigten Lösung von Chlor in Kohlenstofftetrachlorid suspendiert wurden, gingen sie unter Wärme-Entwicklung rasch in Lösung. Nach dem Abkühlen wurden die hierbei ausgefallenen 16 g farbloser Krystalle aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umgelöst, worauf sie unter Zersetzung bei 175° schmolzen.

0.1774 g Sbst.: 0.2572 g AgCl. —  $C_{20}H_{12}Cl_4$ . Ber. Cl 36.0. Gef. Cl 35.9.

## 1.5.10-Trichlor-9-phenyl-anthracen.

Diese Verbindung entstand, als das eben beschriebene Dichlorid solange auf 200° erhitzt wurde, bis sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelte. Der Rückstand wurde dann aus Alkohol umkrystallisiert, wobei er sich in citronengelbe Nadeln verwandelte, die bei 96° schmolzen.

0.2437 g Sbst.: 0.2922 g AgCl. —  $C_{20}H_{11}Cl_3$ . Ber. Cl 29.8. Gef. Cl 29.7.

## 1.5-Dichlor-9-phenyl-10-anilino-anthracen (XI).

2 g des Phenyl-dichlor-anthracen-dichlorids wurden mit 3 ccm Anilin behandelt, das in 10 ccm Chloroform gelöst war. Nach 2-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Lösung mit Ligroin verdünnt und der ausgefallene Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser aus einem Gemisch von Alkohol und Methyl-äthyl-keton umkrystallisiert. Er bildete dann gelbe Nadeln, die bei 194° schmolzen, sich aber schon vorher dunkel färbten.

0.2567 g Sbst.: 0.1773 g AgCl. —  $C_{26}H_{17}NCl_2$ . Ber. Cl 17.1. Gef. Cl 17.1.

## 1.5-Dichlor-9-phenyl-10-[dimethylamino-phenyl]-anthracen (XII).

2 g Phenyl-dichlor-anthracen-dichlorid, 3 ccm *N*-Dimethylanilin und 10 ccm Chloroform wurden unter Rückfluß 2 Stdn. miteinander gekocht; die dann abgekühlte Lösung wurde mit Ligroin verdünnt und der sich abscheidende Niederschlag mit verd. Salzsäure ausgewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Pyridin mit Alkohol bildete das Produkt dünne, gelbe Nadeln, die bei 232° schmolzen.

0.1881 g Sbst.: 0.1218 g AgCl. —  $C_{28}H_{21}NCl_2$ . Ber. Cl 16.1. Gef. Cl 16.0.

## 1.5-Dichlor-9-phenyl-9.10-dioxy-9.10-dihydro-anthracen (IX).

2.5 g Phenyl-dichlor-anthracen-dichlorid wurden 8 Stdn. mit 2.5 g Calciumcarbonat, 20 ccm Aceton und 5 ccm Wasser im Sieden erhalten; dann wurde noch siedendheiß filtriert. Das Filtrat schied beim Ver-

dünnen mit Wasser einen harzigen, festen Stoff ab, der sich jedoch in farblose Platten umwandelte, als man ihn aus wäßrigem Aceton umlöst. Die Substanz schmolz unter Zersetzung bei 164<sup>0</sup>, gab die Jodoform-Reaktion und machte aus Jodkalium Jod frei.

Es wurden zwei verschiedene Proben analysiert. 0.2858 g Sbst.: 0.1976 g AgCl. — 0.0881 g Sbst.: 0.0604 g AgCl. — 0.2005 g Sbst. verloren bei 95<sup>0</sup> 0.0277 g Aceton.

$C_{20}H_{14}O_2Cl_2 + C_3H_6O$ . Ber. Cl 17.1,  $C_3H_6O$  14.0. Gef. Cl 17.1, 17.0,  $C_3H_6O$  13.8.

#### 1.5-Dichlor-9-phenyl-9.10-dimethoxy-9.10-dihydro-anthracen (X).

3 g Phenyl-dichlor-anthracen-dichlorid und 30 ccm Methylalkohol wurden 2 Stdn. am Rückflußkühler im Sieden erhalten; die noch kochende Lösung wurde filtriert und der sich beim Erkalten bildende Niederschlag (2.4 g) aus einem Gemisch von Pyridin mit Alkohol umkrystallisiert. Er stellte dann farblose Nadeln dar, die bei 210<sup>0</sup> schmolzen.

0.2418 g Sbst.: 0.1803 g AgCl. —  $C_{22}H_{18}O_2Cl_2$ . Ber. Cl 18.4. Gef. Cl 18.4.

#### 1.5-Dichlor-9-phenyl-9.10-diäthoxy-9.10-dihydro-anthracen (X).

2 g Phenyl-dichlor-anthracen-dichlorid wurden unter Rückfluß 2 Stdn. mit 50 ccm Äthylalkohol im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde der farblose Niederschlag gesammelt und aus Pyridin + Alkohol umgelöst. Er schmolz dann bei 201<sup>0</sup>.

0.2765 g Sbst.: 0.1912 g AgCl. —  $C_{24}H_{22}O_2Cl_2$ . Ber. Cl 17.2. Gef. Cl 17.1.

#### 1.5-Dichlor-9-phenyl-anthranyl-äthyläther (XIII).

Dieser Äther bildet sich als Hauptprodukt, wenn man Phenyl-dichlor-anthracen-dichlorid mit Äthylalkohol kocht. Er wurde als gelber Niederschlag erhalten, als wir Wasser zu den alkohol. Mutterlaugen von der Darstellung der weiter oben beschriebenen Diäthoxyverbindung hinzugaben. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bildete er ein glitzerndes, gelbes Krystallpulver vom Schmp. 124<sup>0</sup>.

0.2518 g Sbst.: 0.1941 g AgCl. —  $C_{22}H_{18}OCl_2$ . Ber. Cl 19.3. Gef. Cl 19.1.

#### 1.5-Dichlor-9-phenyl-9-acetoxy-10-nitro-9.10-dihydro-anthracen (XIV).

5 g fein gepulvertes Phenyl-dichlor-anthracen wurden in 15 ccm Eisessig suspendiert; dann wurden 1.5 g (1 Mol.) konz. Salpetersäure ( $d = 1.42$ ) hinzugefügt. Beim Erwärmen auf 70–80<sup>0</sup> ging die feste Substanz in Lösung, und dann begann die Abscheidung farbloser Krystalle (3.8 g). Diese wurden nach dem Abkühlen des Gemisches isoliert und aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert; sie schmolzen dann bei 171<sup>0</sup> unter Zersetzung.

0.5300 g Sbst.: 14.9 ccm N (12<sup>0</sup>, 771 mm). — 0.2591 g Sbst.: 0.1758 g AgCl.

$C_{22}H_{16}O_4NCl_2$ . Ber. N 3.27, Cl 16.6. Gef. N 3.39, Cl 16.8.

#### 1.5-Dichlor-9-phenyl-9-äthoxy-10-nitro-9.10-dihydro-anthracen (XV).

1 g der Acetoxyverbindung wurde mit 30 ccm absol. Alkohol, der einige Tropfen konz. Schwefelsäure enthielt, gekocht. Der feste Körper, der sich beim Abkühlen des Gemisches ausschied, wurde aus absol. Alkohol umkrystallisiert und bildete dann farblose Nadeln, die bei 200<sup>0</sup> schmolzen.

0.1528 g Sbst.: 0.1060 g AgCl. —  $C_{22}H_{17}O_3NCl_2$ . Ber. Cl 17.1. Gef. Cl 17.1.

Das Rohprodukt der eben beschriebenen Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure auf die Acetoxyverbindung scheint in erheblichem Umfange aus der freien Oxyverbindung zu bestehen, die sich dann erst beim Umkrystallisieren aus Alkohol in den Äther wandelt.

Es ist möglich, daß unter gewissen Bedingungen die Einwirkung der Salpetersäure auf das Phenyl-dichlor-anthracen zu einer isomeren Nitro-acetoxy-Verbindung führt, da bei einem unserer Versuche das Produkt nach der Reinigung einen konstanten Schmelzpunkt von 189° besaß (gef. Cl 16.6, N 3.23). Diese Substanz erwies sich als stabil gegen siedendes Pyridin, schien sich aber in einigen anderen Eigenschaften von dem oben beschriebenen Isomeren zu unterscheiden. Die erhaltene Substanzmenge reichte zur eingehenderen Untersuchung nicht aus, und mehrfach wiederholte Versuche, weitere Quantitäten darzustellen, schlugen bedauerlicherweise fehl.

Der eine der Verfasser vorliegender Abhandlung (M. A. Matthews) möchte auch an dieser Stelle dem Department of Scientific and Industrial Research seinen Dank aussprechen für die Gewährung einer Beihilfe, die es ihm ermöglicht hat, an dieser Untersuchung teilzunehmen.

Sir John Cass Technical Institute (Department of Organic Chemistry), Aldgate, London.

---

**107. Waldemar M. Fischer und Arvid Schmidt:**  
**Über eine neue quantitative Bestimmung der Alkohole, II.: Die Bestimmung des Äthylalkohols und seiner Homologen, sowie die Trennung derselben von anderen Stoffen.**

(Eingegangen am 18. Februar 1926.)

Im Jahre 1924 berichteten wir über eine exakte quantitative Methode zur Bestimmung des Methylalkohols<sup>1)</sup> mit dem Hinweise, daß es wohl gelingen dürfte, diese Methode auch für die Bestimmung des Äthylalkohols und seiner Homologen anzuwenden. Dieses ist insofern von Wichtigkeit, als wir bisher nicht über exakte Methoden verfügen, um die einzelnen Alkohole, besonders in Gegenwart von Aceton, Äther usw., bestimmen zu können<sup>2)</sup>.

Die Methodik der Bestimmung konnte im Laufe der Zeit verbessert werden, was besonders für die Anwendung derselben in der Praxis, wo sie sich, laut einigen eingelaufenen brieflichen Mitteilungen, gut bewährt haben soll, vorteilhaft ist.

Die Vereinfachungen bestehen darin, daß man den Harnstoff-Zusatz zu der Mischung des Natriumnitrits und des zu bestimmenden Alkohols gänzlich fortlassen kann, ferner braucht die Essigsäure nicht innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde., sondern kann auf einmal, nach Verdrängung der Luft aus dem Apparat durch CO<sub>2</sub>, zugegeben werden. Ferner fanden wir, daß die höheren Stickoxyde durch eine konzentrierte Natriumbicarbonat-Lösung vollständig absorbiert werden, wogegen die Alkylnitrite unverseift verbleiben. Aus diesem Grunde kann man statt zweier U-Röhren mit festem NaNO<sub>2</sub> und NaHCO<sub>3</sub> einen Kaliapparat mit einer konzentrierten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung einfügen oder noch besser einen Vierkugel-Apparat, ähnlich dem Zehnkugel-Apparat. Hierdurch

---

<sup>1)</sup> B. 57, 693 [1924].

<sup>2)</sup> vergl. z. B. Gorr und Wagner, Bio. Z. 161, 488 [1925]; A. Skrabal und H. Airoidi, M. 45, 13 [1924].