

Daß Oxydationen unter Wasser-Zersetzung erfolgen, wie z. B. diejenigen vieler Metalle, wird natürlich auch von Wieland nicht bestritten. Wenn ein solcher Vorgang bei den Metallen möglich ist, warum soll eine Wasser-Zersetzung nicht auch durch Chrom(II)-Salze oder durch Kohlenoxyd erfolgen können? Hier einen Unterschied konstruieren zu wollen⁷⁾, ist durch nichts gerechtfertigt. Eine unbefangene Würdigung der Tatsachen muß vielmehr dazu führen, eine Zersetzung der Wasser-Moleküle auch bei der Oxydation der oben genannten und zahlreicher anderer Verbindungen anzunehmen.

463. Eduard de Barry Barnett, James Wilfred Cook und Marcus Aurelius Matthews: Über Alkyl-anthracene und „Transannular-tautomerie“ (II).

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

(Eingegangen am 27. Oktober 1926.)

Vor kurzem¹⁾ ist gezeigt worden, daß 9-Methyl-, 9,10-Dimethyl- und 9-Methyl-10-phenyl-anthracen eine „Transannular-tautomerisation“ vom 3-Kohlenstoff-Typus erleiden können, so daß die Behandlung dieser Kohlenwasserstoffe mit Brom in der Kälte zu einer Substitution in der Methylgruppe führt. Da nun Chlor-Atome in α -Stellung einen tiefgreifenden Einfluß auf die *meso*-Kohlenstoff-Atome ausüben²⁾, so war es offensichtlich von Bedeutung, das Verhalten der *ms*-Alkyl-anthracene mit dem der entsprechenden Verbindungen zu vergleichen, welche Chlor-Atome in den Stellungen 1 und 5 enthalten. Die bei diesen Versuchen gewonnenen Resultate sind von erheblichem Interesse, obschon sie zu weniger beweiskräftigen Resultaten führten, als erhofft werden durfte.

Die 9-Alkyl-1,5-dichlor-anthracene sollten durch Einwirkung von Alkyl-magnesiumverbindungen auf 1,5-Dichlor-anthron (I) leicht zu erhalten sein, d. h. nach einem synthetischen Verfahren, welches zuerst von Krollpfeiffer und Branscheid³⁾, sowie Sieglitz und Marx⁴⁾ angewandt und dann von Barnett und Matthews⁵⁾ weiter ausgebaut wurde. Diese Erwartung ging indessen nur teilweise in Erfüllung: Die Methyl-, Äthyl- und Benzyl-derivate ließen sich zwar auf diesem Wege sämtlich leicht aus dem 1,5-Dichlor-anthron darstellen, das Verfahren versagte jedoch, als Versuche unternommen wurden, es in analoger Weise auch zur Gewinnung der *n*- und *i*-Propyl-, *n*-Butyl- und *i*-Amylverbindungen heranzuziehen; denn in diesen letzterwähnten Fällen ergaben sich als Hauptprodukte unverändertes Anthron und 1,5-Dichlor-anthracen. Die auf diesem Wege ganz besonders leicht zugängliche Benzylverbindung soll den Gegenstand einer späteren Mitteilung bilden, die vorliegende Abhandlung sich dagegen nur mit dem Methyl- und Äthyl-derivat beschäftigt.

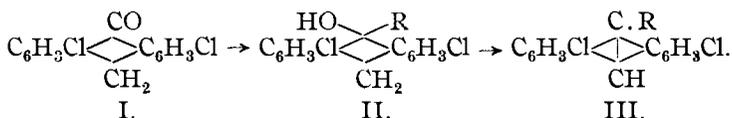
⁷⁾ vergl. hierzu den von Wieland verfaßten Abschnitt in Oppenheimers Handbuch der Biochemie, 2. Auflage, 2. Band, S. 261/262.

¹⁾ Barnett und Matthews, B. **59**, 1429 [1926].

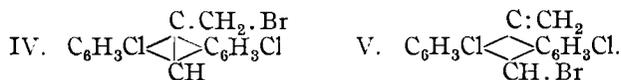
²⁾ Barnett und Matthews, Soc. **123**, 2549 [1923]; R. **43**, 530 [1924]; B. **59**, 670 [1926]. — Barnett, Cook und Matthews, R. **44**, 728, 818, 894 [1925], **46**, 68 [1926]; B. **58**, 976 [1925]. — Barnett, Matthews und Wiltshire, R. **46**, 558 [1926].

³⁾ B. **56**, 1617 [1923]. ⁴⁾ B. **56**, 1619 [1923]. ⁵⁾ B. **59**, 1429 [1926].

Zu diesem Punkt sei nur noch erwähnt, daß sich der Einfluß der α -Chlor-Atome auch bei den 9-Alkyl-1,5-dichlor-9,10-dihydro-anthranolen-9 (II) deutlich ausprägt, die natürlich die ersten Produkte dieser Reaktionen sind, und die sich als bei weitem stabiler erwiesen als die entsprechenden Verbindungen, in welchen solche Chlor-Atome fehlen. Dies kommt unter anderem darin zum Ausdruck, daß Verbindungen der in Rede stehenden Art sich aus siedendem Eisessig umkrystallisieren lassen und auch beim Trocknen im Vakuum-Exsiccator kein Wasser abspalten. Gegen Wasserstoff-Ionen sind sie dagegen so empfindlich, daß bereits das Hinzufügen weniger Tropfen einer Mineralsäure zu ihren Lösungen in Eisessig genügt, um fast augenblicklich eine Fällung von 9-Alkyl-1,5-dichlor-anthracenen (III) herbeizuführen:



Das 9-Methyl-1,5-dichlor-anthracen läßt sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich leicht bromieren; das Brom-Atom in der hierbei entstehenden Monobromverbindung ist sehr reaktionsfähig und leicht austauschbar: So entsteht beim Behandeln mit Natriumacetat das zugehörige Acetoxyderivat; bei kurzem Kochen mit Methyl- oder Äthylalkohol wird das Brom gegen die Methoxy- bzw. Äthoxygruppe, ferner bei der Einwirkung von Anilin gegen die Anilinogruppe ausgetauscht. Demnach muß es als sicher erscheinen, daß in den Brom-Substitutionsprodukten nicht die 9-Alkyl-1,5-dichlor-10-brom-anthracene vorliegen, zumal auch bei der Einwirkung von *N*-Dimethyl-anilin ein Dimethylamino-phenyl-Derivat und bei der Reaktion mit Pyridin ein Pyridinium-Salz erhalten wird. Hiernach könnten die beiden Formeln IV und V für das Monobrom-Derivat in Betracht kommen, doch ist es unglücklicherweise nicht gelungen, Reaktionen ausfindig zu machen, welche eine scharfe Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln ermöglicht hätten.



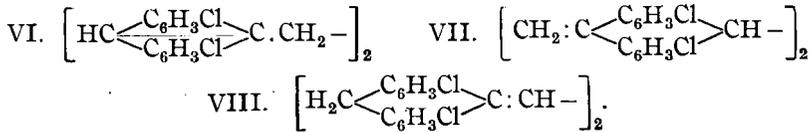
Da die *ms*-Alkyl-dichlor-anthracene gelb gefärbt, ihre 9,10-Dihydro-derivate aber farblos sind, so spricht die tief gelbe Färbung der Verbindung stark zugunsten der Formel IV; auch ist es an sich sehr unwahrscheinlich, daß eine Substanz vom Typus V farbig sein sollte. Möglich erscheint allerdings, daß die Brom-Verbindung in Wirklichkeit ein tautomeres Gemisch von IV und V darstellt, welches dann unter geeigneten Bedingungen nach jeder dieser beiden Formeln zu reagieren vermag; wenigstens sprechen zugunsten dieser Annahme einige Anzeichen, die sich im Laufe der Versuche ergaben. So liefert z. B. die Acetoxyverbindung (Schmp. 149°) bei der Hydrolyse eine Hydroxyverbindung vom Schmp. 139°, aus welcher sich die ursprüngliche Acetylverbindung durch Acetylieren mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid ohne weiteres zurückgewinnen läßt. Falls nun bei diesen beiden Umsetzungen keine tautomere Veränderung eingetreten wäre, so hätten die gleiche Hydroxy- und Acetoxyverbindung auch durch

Hydrolyse des Bromderivates und daran anschließende Acetylierung gewonnen werden müssen. Diese Erwartung ging indessen nicht ganz in Erfüllung; denn bei der direkten Hydrolyse des Bromderivates mit wäßrigem Aceton und Calciumcarbonat entstand ein Produkt, das zwar bei der Analyse auf die Hydroxyverbindung stimmende Zahlen gab, das aber auch nach wiederholtem Umkrystallisieren konstant bei 133—134° schmolz und beim Vermischen mit der durch Hydrolyse des oben erwähnten Acetates gewonnenen Hydroxyverbindung eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um 6° aufwies. Als dann Versuche unternommen wurden, die Hydroxyverbindung zu acetylieren, entstand ein Roh-Acetat, dessen Schmelzpunkt bei wiederholtem Umlösen sich ständig erhöhte, bis er 149° erreicht hatte, bei welcher Temperatur er dann stehen blieb und sich auch nicht erniedrigte, als das durch Umsetzen der Bromverbindung mit Natriumacetat erhaltene Acetylderivat zugemischt wurde. Ein weiterer Beweis für die Tatsache, daß das durch direkte Hydrolyse erhaltene Hydroxyderivat nicht mit dem über das Acetat gewonnenen Produkt identisch ist, ergibt sich daraus, daß voneinander völlig verschiedene *N*-Phenyl-urethane bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf die beiden Derivate erhalten wurden; das Urethan aus dem Produkt der direkten Hydrolyse war farblos und schmolz bei 193°, das aus dem hydrolysierten Acetat erhaltene dagegen war gelb gefärbt und verflüssigte sich schon bei 179°. Bei letzterem Versuch entstand jedoch gleichzeitig in kleiner Menge auch das gelbe *N*-Phenyl-urethan, das sich bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf das Produkt der direkten Hydrolyse gebildet hatte. Eine weitere Untersuchung der mithin im Bereich der Möglichkeit liegenden Tautomerie der Bromverbindung ist zunächst zurückgestellt worden, da zu hoffen steht, daß die zurzeit im Gange befindliche Bearbeitung des Benzylderivates zu entscheidenderen Ergebnissen führen wird. Für die Zwischenzeit mag Formel IV als die wahrscheinlich richtigere für das Bromderivat Verwendung finden.

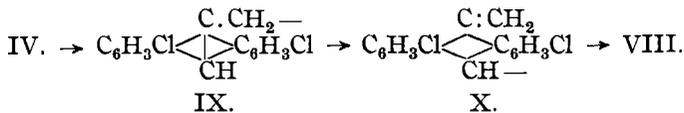
Wenn man das 9-Methyl-1,5-dichlor- ω -brom-anthracen in Xylol-Lösung mit Kupferpulver erhitzt, so wird das Brom-Atom herausgenommen, und es entsteht eine Verbindung vom Schmp. 287°, deren Analysenzahlen mit der Annahme im Einklang stehen, daß sich ein 1,5,1',5'-Tetrachlor- α,β -di-anthracyl-9-äthan der Formel VI gebildet hat. Diese Formel muß jedoch als unwahrscheinlich bezeichnet werden, da das Produkt farblos ist, während eine Verbindung, der wirklich die Formel VI zukäme, wohl sicherlich gelb gefärbt wäre. Das gleiche farblose Produkt wird auch erhalten, wenn man das 9-Brommethyl-1,5-dichlor-anthracen mit Methyl- oder Phenyl-magnesiumsalzen behandelt. In diesem Falle wirkt also das Grignard-Reagens — wie dies schon öfter beobachtet wurde⁶⁾ — genau so wie ein Metall und veranlaßt die Abspaltung eines Halogen-Atoms. Bei Anwendung einer der Grignard-Verbindungen bildete sich in kleiner Menge gleichzeitig eine gelbe Substanz vom Schmp. 205°, die mit der oben erwähnten farblosen Verbindung isomer zu sein scheint; doch waren die zur Verfügung stehenden Mengen zu gering, um eine abschließende Untersuchung zuzulassen. Es ist wahrscheinlich, daß dieses gelbe Produkt das eigentliche Dianthracyl-äthan darstellt, während der farblose Stoff dann

⁶⁾ vergl. McKenzie und Boyle, Soc. **119**, 1132 [1921]; Barnett, Cook und Matthews, Soc. **123**, 2006 [1923].

eine der Verbindungen VII oder VIII wäre, denn sie gibt bei der Oxydation mit Chromsäure 1,5-Dichlor-anthrachinon:

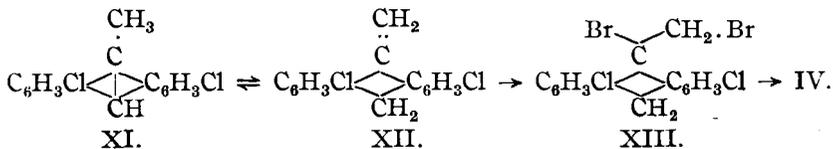


Keine dieser Formeln kann jedoch als völlig befriedigend bezeichnet werden, da die in Rede stehende Verbindung bei 1-stdg. Kochen mit Kaliumbichromat in Eisessig oder bei 12-stdg. Erhitzen mit alkalischer Permanganatlösung unangegriffen bleibt; die Aufstellung dieser Formeln soll deshalb nur mit einigem Vorbehalt erfolgen. Die Formel VIII ist, wie leicht ersichtlich, eine tautomere Phase der Äthan-Formel VI, während VII ein Dianthracyl-Derivat darstellt, das sich leicht zu bilden vermag, wenn die Einwirkung des Kupferpulvers zunächst in der Abspaltung von Brom bestehen würde, und das so entstandene freie Radikal IX dann sogleich in die stabilere Form X überginge; zwei Radikale letzterer Art würden sich dann ohne weiteres zu VIII vereinigen können:



Eine Reaktionsfolge dieser Art muß als durchaus möglich bezeichnet werden, da ein ganz ähnlicher Vorgang sich abzuspielen scheint, wenn man Anthranol zu Dianthron oxydiert⁷⁾.

Es ist unwahrscheinlich, daß unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen eine direkte Substitution durch Brom in der Seitenkette eintritt, und es muß als viel wahrscheinlicher gelten, daß die Bildung des 9-Methyl-1,5-dichlor- ω -brom-anthracens auf eine Anlagerung an die Doppelbindung zurückzuführen ist, welche durch Transannular-tautomerisation und darauffolgende Abspaltung von Bromwasserstoff zustande kommt:

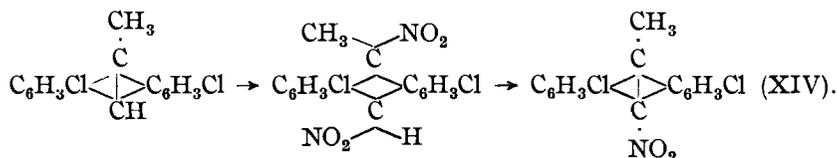


Eine intermediäre Additionsverbindung ließ sich jedoch nicht isolieren, und es blieben auch alle Versuche ohne Erfolg, welche die Bildung einer solchen Verbindung durch Bromieren bei Gegenwart von Pyridin beweisen sollten; unter letzteren Bedingungen war das einzige Produkt der Reaktion das Monopyridiniumsalz, das sich von der Monobromverbindung ableitet.

Falls die Einwirkung des Broms den weiter oben auseinander gesetzten Verlauf nahm, so mußte es möglich erscheinen, daß auch die Einwirkung von Stickstoffdioxid sich ganz ähnlich vollzog und ein Additionsprodukt (analog IV) ergab, das durch seine Löslichkeit in Alkali erkennbar sein sollte. In der Tat lagert sich Stickstoffdioxid leicht an das 9-Methyl-1,5-dichlor-

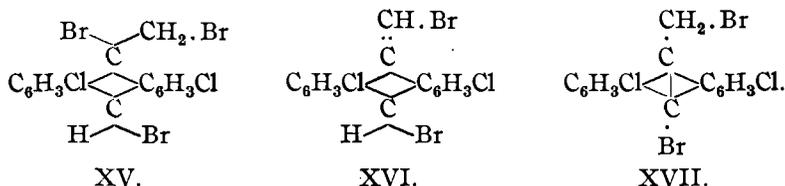
⁷⁾ Barnett, Cook und Matthews, Soc. **123**, 1994 [1923].

anthracen an, aber das Produkt konnte nicht gereinigt werden; bei der Behandlung mit Pyridin verwandelte es sich in eine Mononitroverbindung, die in Alkali unlöslich war und ohne Zweifel das 9-Methyl-10-nitro-1.5-dichlor-anthracen (XIV) darstellte, das durch primäre Anlagerung des Stickstoffdioxys an die *meso*-Brücke entstanden zu denken ist:

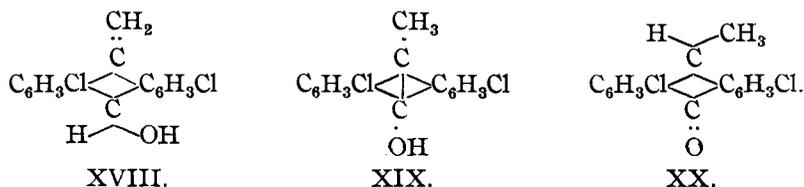


Das Ergebnis dieses Versuches ist nicht als ein Beweis gegen die Tautomerie des 9-Methyl-1.5-dichlor-anthracens zu betrachten, da bereits bekannt ist⁸⁾, daß die Addition von Stickstoffdioxid an eine Brücken-Bindung so leicht eintreten kann, daß ein zunächst im Gleichgewicht miteinander befindliches Gemisch der beiden Tautomeren XI und XII recht gut so reagieren kann, als ob es im wesentlichen nur aus der ersteren der beiden Verbindungen bestände.

Die Einwirkung von überschüssigem Brom auf das 9-Methyl-1.5-dichlor-anthracen führt zu einer Tribromverbindung, für welche die Strukturformel XV als die einzig mögliche erscheint. Durch Abspaltung von 1 Mol. Bromwasserstoff verwandelt sich dieses Tribromid in ein Dibromderivat, das entweder eine der Formeln XVI und XVII besitzen oder ein tautomeres Gemisch von beiden darstellen muß, obwohl seine Farblosigkeit mehr zugunsten der ersteren Formel spricht. Wie leicht ersichtlich, enthält jede dieser Formeln je ein bewegliches und ein unbewegliches Bromatom, und zwar im einen Falle wegen der Nachbarschaft einer Doppelbindung, im anderen Falle wegen des Umstandes, daß dieses Brom am Ringssystem selbst haftet.

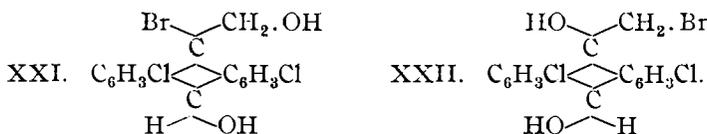


Die Tribromverbindung liefert bei der Hydrolyse mit wasser-haltigem Aceton zwei Produkte bzw. in sehr geringer Ausbeute einen brom-freien Stoff, der aus Kaliumjodid kein Jod in Freiheit setzt und mit alkohol. Ätzkali eine gelbe Lösung gibt. Für diese Verbindung wird man wohl eine der drei tautomeren Formeln XVIII bis XX anzunehmen haben:



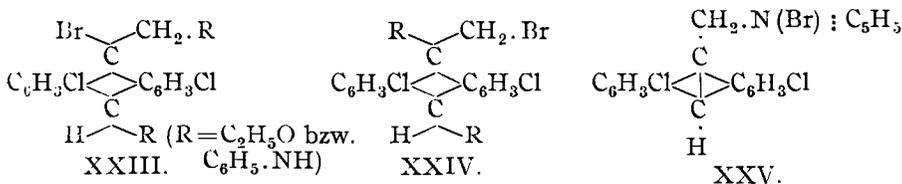
⁸⁾ Barnett, Soc. **127**, 2040 [1925].

Außerdem enthält das Reaktionsprodukt noch ein Monobromderivat, das Jod aus Jodkalium freimacht. Dieser Verbindung kommt wahrscheinlich die Formel XXI zu, da, wie bereits weiter oben festgestellt wurde, das Bromatom im 9-Methyl-1.5-dichlor- ω -brom-anthracen unter diesen Bedingungen ersetzt wird, und sterische Einflüsse den Ersatz des Brom-Atoms in 9 viel eher behindern würden, als den des Broms in der 10-Stellung.



Die in zweiter Linie in Betracht gezogene Formel XXII darf allerdings aus dem Grunde nicht aus der Diskussion ausscheiden, da bekanntlich nach dem Dihydro-anthracinol-Typus gebaute Verbindungen in der Regel die Eigenschaft besitzen, Jod aus Jodkalium in Freiheit zu setzen⁹⁾.

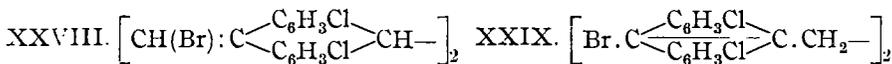
Die Einwirkung von siedendem Äthylalkohol und von Anilin auf das Tribromid verläuft ähnlich wie die von wäßrigem Aceton und führt zu einem Ersatz zweier Brom-Atome unter Bildung von Verbindungen, die wahrscheinlich durch Formel XXIII auszudrücken sind, obgleich auch hier wieder eine Formel XXIV nicht ganz ausgeschlossen erscheint. Die Umsetzung mit Pyridin verläuft in abweichender Richtung und führt unter Abspaltung von Brom zu dem gleichen Monopyridiniumsalz (XXV), das auch aus dem 9-Methyl-1.5-dichlor- ω -brom-anthracen und Pyridin erhalten wird.



Die oben erwähnte Dibromverbindung (XVI oder XVII) reagiert mit Anilin — in der Kälte nur langsam, bei 100° aber rasch —, wobei ein Anilino-brom-derivat entsteht, das die Formel XXVI oder XXVII haben dürfte, von welchen jedoch die erstere als die wahrscheinlichere zu gelten hat, da die Substanz farblos ist.

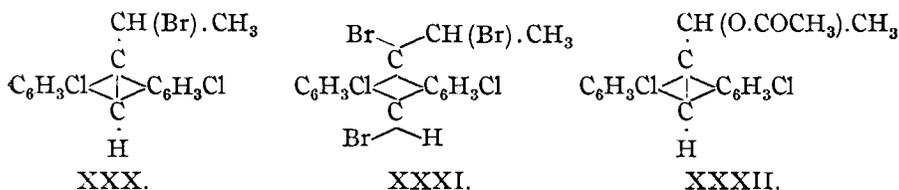


Wird die Dibromverbindung mit Kupferpulver in Xylol-Lösung gekocht, so wird nur ein Brom-Atom herausgespalten. Das Produkt ist eine farblose Substanz von hohem Schmelzpunkt, der man wegen ihrer Farblosigkeit die von XVI abzuleitende Formel XXVIII zusprechen wird; denn eine Substanz, der die von XVII herzuleitende Formel XXIX eigen wäre, dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach gelb gefärbt sein.



⁹⁾ Haller und Guyot, C. r. **140**, 283 [1905]; Barnett, Cook und Matthews, R. **44**, 728 [1925].

Die Reaktionen des 9-Äthyl-1.5-dichlor-anthracens scheinen denen des Methylderivates sehr ähnlich zu sein, doch sind die Produkte wegen ihrer geringen Krystallisationsfähigkeit außerordentlich schwer zu reinigen. So führt die Bromierung zu einer Monobrom- (XXX) und einer Tribromverbindung (XXXI). Von ersterer leitet sich das Acetoxyderivat XXXII ab, das beim Behandeln mit Natriumacetat entsteht. Auch mit wasser-haltigem Aceton, sowie mit Äthylalkohol und Anilin erfolgt leicht Umsetzung, die Produkte wurden aber nur in Form teigiger Massen erhalten, die sich nicht reinigen ließen.



Beschreibung der Versuche.

9-Methyl-1.5-dichlor-9.10-dihydro-anthranol (II).

Zu einer Lösung von Methylmagnesiumjodid (3 Mol.), die aus 7.5 g Magnesium, 45 g Methyljodid und 75 ccm Äther dargestellt worden war, wurden langsam 25 g fein gepulvertes 1.5-Dichlor-anthron (I) hinzugegeben, wobei man das Ganze durch Einstellen in eine Kältemischung auf einer Temperatur von -10° bis -15° erhielt. Nach 2-stdg. Stehen in der Kältemischung wurde die Lösung auf ein Gemisch von zerstoßenem Eis mit festem Salmiak ausgegossen; dann gab man noch 300 ccm Äther hinzu und filtrierte. Der feste Niederschlag wurde mit 100 ccm kaltem Äther ausgewaschen und die sich dann im Filtrat absondernde ätherische Schicht mit Wasser ausgeschüttelt, worauf man den Äther durch Abdestillieren aus dem Wasserbade entfernte. Der hierbei hinterbleibende feste Rückstand wurde 2-mal aus Methylalkohol umkrystallisiert; er bildete dann ein farbloses, krystallinisches Pulver, das bei $115-116^{\circ}$ schmolz.

0.2602 g Sbst.: 0.2674 g AgCl. — $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{OCl}_2$. Ber. Cl 25.4. Gef. Cl 25.4.

9-Methyl-1.5-dichlor-anthracen (III).

Werden einige Tropfen Schwefel- oder Salzsäure zu einer Lösung des Dihydro-anthranols in Essigsäure hinzugefügt, so beginnt fast sogleich die Fällung von 9-Methyl-1.5-dichlor-anthracen und ist innerhalb weniger Minuten beendet. Für präparative Zwecke ist es völlig unnötig, das Dihydro-anthranol zuvor zu reinigen, vielmehr genügt es, das Rohprodukt so zu verwenden, wie es beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibt. Die neue Verbindung wird am besten aus Eisessig umkrystallisiert, aus welchem sie sich in Gestalt gelber Nadeln abscheidet, die bei 115° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 15—20 g aus 26 g des Anthrons. Will man eine befriedigende Ausbeute erzielen, so muß man den oben gegebenen Hinweisen genau folgen, im besonderen soweit es sich um die Menge des anzuwendenden Äthers handelt. Wird weniger Äther verwendet, so bleibt ein Teil des Dihydro-anthranols ungelöst bei dem unveränderten Dichlor-anthron zurück, während bei Verwendung von mehr Äther auch ein Teil des Dichlor-anthrons in

Lösung geht, und es dann fast zur Unmöglichkeit wird, das Produkt ohne übertrieben große Verluste zu reinigen. Wichtig ist außerdem, daß das Anthron in Form eines trocknen Pulvers und nicht in ätherischer Suspension der Grignard-Lösung hinzugefügt wird, weil sich sonst eine zunehmende Tendenz zur Enolisation bemerkbar macht.

0.2849 g Sbst.: 0.3120 g AgCl. — $C_{15}H_{10}Cl_2$. Ber. Cl 27.2. Gef. Cl 27.1.

9-Äthyl-1.5-dichlor-9.10-dihydro-anthranol (II).

Wurde aus 1.5-Dichlor-anthron und Äthyl-magnesiumbromid (4 Mol.) dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Farbloses Krystallpulver, das bei 120° schmilzt.

0.2703 g Sbst.: 0.2637 g AgCl. — $C_{16}H_{14}OCl_2$. Ber. Cl 24.2. Gef. Cl 24.1.

9-Äthyl-1.5-dichlor-anthracen (III).

Fällt ebenfalls fast unverzüglich aus, wenn man einige Tropfen Schwefel- oder Salzsäure zu einer Lösung des Dihydro-anthranols in Eisessig hinzugefügt. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bildet es gelbe Nadeln, die bei 108° schmelzen. Die Ausbeute betrug 20 g aus 26 g Dichlor-anthron.

0.1894 g Sbst.: 0.1982 g AgCl. — $C_{16}H_{12}Cl_2$. Ber. Cl 25.8. Gef. Cl 25.9.

Versuche, andere Alkyl-dihydro-anthranole oder Alkyl-anthracene mittels der oben beschriebenen Methode darzustellen, blieben beim *n*- und *i*-Propyl-, *n*-Butyl- und *i*-Amyl-magnesiumbromid ohne Erfolg und führten entweder zu unverändertem 1.5-Dichlor-anthron oder zum 1.5-Dichlor-anthracen. Bei einem Versuch mit *i*-Propyl-magnesiumbromid indessen ließ sich in kleiner Menge ein viscoses Öl isolieren, das nicht zu reinigen war, aber bei der Behandlung mit Brom in kaltem Schwefelkohlenstoff einen farblosen, festen Körper ergab, der nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und leichtem Petroläther bei 184° schmolz und bei der Analyse Zahlen gab, die auf ein 9-*i*-Propyl-1.5-dichlor-?-brom-anthracen-dibromid stimmten.

0.2626 g Sbst.: 0.4252 g AgCl + AgBr.

$C_{17}H_{13}Cl_2Br_2$. Ber. Cl + Br 58.9. Gef. Cl + Br 59.2.

9-Methyl-1.5-dichlor- ω -brom-anthracen (IV).

Fein gepulvertes 9-Methyl-1.5-dichlor-anthracen (5.2 g) wurde in Schwefelkohlenstoff (25 ccm) suspendiert und dann langsam mit Brom (1 Mol.:1 ccm) versetzt. Hierbei entwickelte sich Bromwasserstoff, und nach kurzem Stehen begann die Abscheidung eines festen Körpers. Dieser wurde gesammelt und mit Äther ausgewaschen. Er wog dann 4 g; weitere 2.5 g ließen sich durch Einengen der Schwefelkohlenstoff-Mutterlauge gewinnen. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bildete das Produkt gelbe Nadeln, die bei 180—184° schmolzen.

0.1542 g Sbst.: 0.2152 g AgCl + AgBr.

$C_{15}H_9Cl_2Br$. Ber. Cl + Br 44.4. Gef. Cl + Br 44.4.

Die gleiche Substanz wurde erhalten, als wir Bromwasserstoff-Gas 15 Min. lang durch eine siedende Lösung des 9-Methyl- ω -oxy-1.5-dichlor-anthracens (s. weiter unten) in Benzol leiteten und dann zu dem erkalteten Gemisch leichten Petroläther hinzufügten.

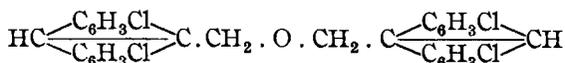
9-Methyl-1.5- ω -trichlor-anthracen.

1 g 9-Methyl-1.5-dichlor-anthracen wurde in 5 ccm Kohlenstoff-tetrachlorid suspendiert und dann bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 ccm einer Lösung von Chlor in dem gleichen Solvens (7 Gew.-%/Vol.) versetzt.

Hierbei entwickelte sich Chlorwasserstoff, und beim Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb dann ein krystallinisches Produkt, das nach dem Umlösen aus einem Gemisch von Benzol und leichtem Petroläther gelbe Nadeln bildete, die bei 149° schmolzen.

0.2287 g Sbst.: 0.3312 g AgCl. — C₁₅H₉Cl₂. Ber. Cl 36.0. Gef. Cl 35.9.

Wird trockner Chlorwasserstoff 15 Min. durch eine Lösung von 9-Methyl- ω -oxy-1.5-dichlor-anthracen in siedendem Benzol geleitet, so scheidet sich ein gelber, fester Körper ab, während aus dem abgekühlten Filtrat beim Verdünnen mit leichtem Petroläther das oben erwähnte Trichlorderivat zu erhalten ist. Der gelbe, feste Körper wurde 2-mal aus Xylol umkrystallisiert und bildete dann gelbe Nadeln, die unter Zersetzung bei etwa 290° schmolzen. Es scheint sich hierbei um den Bis-[1.5-dichlor-9-anthracyl-methyl]-äther:



zu handeln.

0.2052 g Sbst.: 0.5041 g CO₂, 0.0657 g H₂O. — 0.3019 g Sbst.: 0.3240 g AgCl. — 0.1709 g Sbst.: 0.1846 g AgCl.

C₃₀H₁₈OCl₄. Ber. C 67.2, H 3.36, Cl 26.5. Gef. C 67.0, H 3.56, Cl 26.5, 26.7.

9-Methyl- ω -acetoxy-1.5-dichlor-anthracen.

26 g 9-Methyl-1.5-dichlor- ω -brom-anthracen und 5 g wasserfreies Natriumacetat wurden am Rückflußkühler 20 Min. mit 30 ccm Eisessig gekocht. Als dann das Filtrat mit ein wenig Wasser verdünnt und abgekühlt wurde, schieden sich gelbe Nadeln ab, die nach dem Umlösen aus Eisessig bei 149° schmolzen.

0.2859 g Sbst.: 0.2586 g AgCl. — C₁₇H₁₂O₂Cl₂. Ber. Cl 22.4. Gef. Cl 22.3.

9-Methyl- ω -oxy-1.5-dichlor-anthracen.

2 g der soeben beschriebenen Acetylverbindung wurden am Rückflußkühler 1/2 Stde. mit 60 ccm absol. Alkohol gekocht, der 5 g in ein wenig Wasser gelösten Ätzkalis enthielt. Wurde das Filtrat dann vorsichtig mit Wasser verdünnt und abgekühlt, so fielen 1.6 g seidiger, gelber Nadeln aus, die in rohem Zustande bei 137–139° und nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 138–139° schmolzen.

0.2313 g Sbst.: 0.2387 g AgCl. — C₁₅H₁₀OCl₂. Ber. Cl 25.6. Gef. Cl 25.5.

Die Acetylierung dieses Produktes durch Erwärmen mit Pyridin und Acetanhydrid auf dem Wasserbade führte zu dem ursprünglichen Acetylderivat zurück. Die Oxydation durch Stehenlassen mit Natriumbichromat und Eisessig in der Kälte oder durch 10 Min. langes Kochen mit Kaliumbichromat in Eisessig ergab das schon bekannte 1.5.1'.5'-Tetrachlor-dianthron¹⁰⁾, das durch die Analyse (Gef. Cl 26.8. Ber. Cl 26.8) und den Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert wurde.

Das *N*-Phenyl-urethan bildete sich, als 5 g der obigen Hydroxylverbindung mit 6.5 ccm Phenylisocyanat in 40 ccm wasser-freiem Benzol 2 1/2 Stdn. gekocht wurden. Der sich hiernach beim Zufügen von leichtem Petroläther abscheidende feste Körper war augenscheinlich ein Gemisch einer farblosen mit einer gelben Verbindung, die sich unter Benutzung des Umstandes trennen ließen, daß sie in siedendem Benzol verschieden

¹⁰⁾ Barnett und Matthews, Soc. **123**, 2555 [1923].

leicht löslich sind. Die schwerer lösliche, farblose Substanz (1 g) enthielt Stickstoff, aber kein Chlor und ließ sich durch direkten Vergleich mit einer authentischen Probe als Triphenyl-*i*-cyanurat identifizieren. Der leichter lösliche, gelbe Stoff (4 g) wurde aus Aceton umkrystallisiert und schmolz dann bei 179°.

0.2563 g Sbst.: 0.1831 g AgCl. — $C_{22}H_{13}O_2NCl_2$. Ber. Cl 17.9. Gef. Cl 17.7.

Direkte Hydrolyse des 9-Methyl-1.5-dichlor- ω -brom-anthracens.

6 g der Verbindung wurden mit 1.2 g Calciumcarbonat, 70 ccm Aceton und 18 ccm Wasser 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das noch heiße Filtrat wurde mit etwas Wasser versetzt und dann erkalten gelassen, wobei sich ein Öl abschied, das rasch krystallinisch erstarrte und dann bei 125—128° schmolz. Ausbeute 4.5 g. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und hiernach aus einem Gemisch von Chloroform und leichtem Petroläther ließ sich der Schmelzpunkt auf 133—134° erhöhen, er war dann aber trotz wiederholten Umlösens nicht mehr weiter in die Höhe zu treiben. Dieses Produkt gab bei der Analyse (Gef. Cl 25.6. Ber. Cl 25.6) Zahlen, die einem Hydroxylderivat entsprechen, erniedrigte aber seinen Schmelzpunkt, als es mit der oben beschriebenen Hydroxyverbindung gemischt wurde. Beim Acetylieren mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin auf dem Wasserbade entstand ein Acetylderivat, das in rohem Zustande einen nur sehr wenig scharfen Schmelzpunkt aufwies, aber nach wiederholtem Umlösen sowohl für sich, als auch im Gemisch mit 9-Methyl- ω -acetoxy-1.5-dichlor-anthracen (s. o.) bei 149° flüssig wurde. Bei der Oxydation bildete sich 1.5.1'.5'-Tetrachlor-dianthron, beim Behandeln mit Salzsäure-Gas in siedendem Benzol ein Gemisch von 9-Methyl-1.5- ω -trichlor-anthracen (s. u.) mit dem weiter oben bereits beschriebenen Äther.

Ein *N*-Phenyl-urethan wurde erhalten, als 2 g der obigen Substanz mit 2.5 ccm Phenyl-*i*-cyanat und 15 ccm wasser-freiem Benzol 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht wurden. Nach dem Verdünnen mit leichtem Petroläther schied sich dann beim Abkühlen ein fester Körper aus, der nach dem Umlösen aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 193° bildete.

0.1358 g Sbst.: 0.0995 g AgCl. — $C_{22}H_{15}O_2NCl_2$. Ber. Cl 17.9. Gef. Cl 18.1.

9-Methyl- ω -methoxy-1.5-dichlor-anthracen: 1 g 9-Methyl-1.5-dichlor- ω -brom-anthracen wurde 1 Stde. unter Rückfluß mit 30 ccm Methylalkohol im Sieden erhalten. Die beim Erkalten ausfallenden seidigen, gelben Nadeln wurden gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert, worauf sie bei 154° schmolzen.

0.2354 g Sbst.: 0.2321 g AgCl. — $C_{16}H_{12}OCl_2$. Ber. Cl 24.4. Gef. Cl 24.4.

9-Methyl- ω -äthoxy-1.5-dichlor-anthracen: Wurde unter Verwendung von Äthylalkohol ganz analog dem Methoxyderivat dargestellt und ließ sich auch, allerdings nur mit geringer Ausbeute, durch Kochen der Brom-Verbindung mit dem 10-fachen ihres Gewichtes äthylalkoholischer Kalilauge erhalten. Lange, seidige, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 105—106°.

0.2544 g Sbst.: 0.2369 g AgCl. — $C_{17}H_{14}OCl_2$. Ber. Cl 23.3. Gef. Cl 23.0.

9-Methyl- ω -anilino-1.5-dichlor-anthracen: Als 2 g 9-Methyl-1.5-dichlor- ω -brom-anthracen zu 5 ccm Anilin hinzugefügt wurden, trat unter Wärme-Entwicklung sofort Reaktion ein. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen wurde Alkohol zugegeben und das sich hiernach abscheidende feste Produkt

aus Eisessig umkrystallisiert. Es bildete dann glitzernde, gelbe Tafeln, die bei 190° schmolzen.

0.2946 g Sbst.: 0.2387 g AgCl. — $C_{21}H_{15}NCl_2$. Ber. Cl 20.2. Gef. Cl 20.1.

9-Methyl- ω -[dimethylamino-phenyl]-1,5-dichlor-anthracen: Entstand, als 2 g 9-Methyl-1,5-dichlor- ω -brom-anthracen in 5 ccm *N*-Dimethyl-anilin suspendiert und dann über Nacht sich selbst überlassen wurden. Der alsdann durch Alkohol ausfällbare Niederschlag wurde aus Aceton umkrystallisiert, wobei er sich in dünne, gelbe Nadeln vom Schmp. 195° verwandelte.

0.2651 g Sbst.: 0.1994 g AgCl. — $C_{23}H_{19}NCl_2$. Ber. Cl 18.7. Gef. Cl 18.6.

N-[(1,5-Dichlor-9-anthracyl)-methyl]-pyridiniumbromid (XXV): Wurde durch kurzes Erwärmen des 9-Methyl-1,5-dichlor- ω -brom-anthracens mit Pyridin auf dem Wasserbade gewonnen und entstand auch, als 5 g 9-Methyl-1,5-dichlor-anthracen, in 10 ccm Pyridin gelöst, langsam mit 1 ccm Brom in 5 ccm Pyridin versetzt wurden. Der nach 4-stdg. Stehen des Gemisches abgeschiedene feste Körper wurde mit wenig Pyridin und dann mit Äther ausgewaschen. Aus Wasser umkrystallisiert und im Dampfbade getrocknet, bildete das Salz gelbe Tafeln, die sich beim Erwärmen dunkler färbten und bei 250° unt. Zers. schmolzen.

0.2320 g Sbst.: 0.2612 g AgCl + AgBr.

$C_{20}H_{14}NCl_2Br$. Ber. Cl + Br 36.0. Gef. Cl + Br 35.8.

Das Pikrat wurde als gelber Niederschlag erhalten, als wir eine wäßrige Pikrinsäure-Lösung zu einer ebenfalls wäßrigen Lösung des soeben beschriebenen Bromides hinzufügten. Die Verbindung wurde aus siedendem Wasser umkrystallisiert, in welchem sie nur sehr wenig löslich ist, und schmolz dann bei 212°.

0.2567 g Sbst.: 21.7 ccm N (17°, 767 mm). — $C_{26}H_{18}O_7N_4Cl_2$. Ber. N 9.89. Gef. N 9.99.

Die auf den beiden verschiedenen, oben angegebenen Wegen dargestellten Bromide lieferten Pikrate, die sowohl für sich, als im Gemisch miteinander, sich bei derselben Temperatur verflüssigten.

9-Methyl-10-nitro-1,5-dichlor-anthracen (XIV).

Durch Erhitzen von Bleinitrat gewonnenes Stickstoffdioxid wurde in eine Suspension von 5 g 9-Methyl-1,5-dichlor-anthracen in 10 ccm Chloroform eingeleitet, wobei man mit einer Kältemischung kühlte. Nach 1-stdg. Stehen im Kältegemisch wurde zu der klar gewordenen Lösung niedrigsiedender Petroläther hinzugefügt und der sich hierbei ausscheidende feste Körper abfiltriert. Versuche, ihn direkt durch Umkrystallisieren zu reinigen, blieben ohne Erfolg. Wir ließen das Produkt deshalb über Nacht in Berührung mit einem Gemisch von Alkohol und Pyridin und lösten es dann aus Aceton und Alkohol um. Die so erhaltenen gelben Prismen waren in Ätzalkalien völlig unlöslich und schmolzen bei 174°.

0.3930 g Sbst.: 17.0 ccm N (22°, 762 mm). — $C_{15}H_9O_2NCl_2$. Ber. N 4.9. Gef. N 4.6.

Einwirkung von Grignard-Lösungen und Kupferpulver auf 9-Methyl-1,5-dichlor- ω -brom-anthracen:

Bildung der Verbindung VI, VII oder VIII.

a) 3.4 g des Bromderivates wurden in wasser-freiem Äther suspendiert und dann zu Grignard-Lösungen hinzugefügt, die aus 0.5 g Magnesium und der erforderlichen Menge Methyljodid bzw. Brom-benzol bereitet waren.

Während des Eintropfens der Grignard-Lösungen wurde mit einer Kältemischung gekühlt, dann aber wurde 2 Stdn. gekocht und das Ganze schließlich auf ein Gemisch von Eis mit verd. Salzsäure ausgegossen. Das Rohprodukt wurde zunächst aus Pyridin-Alkohol und dann wiederholt aus Pyridin allein umkrystallisiert. So ließen sich farblose Nadeln gewinnen, die bei 287° unt. Zers. schmolzen.

0.2154 g Sbst.: 0.5460 g CO₂, 0.0705 g H₂O. — 0.2140 g Sbst.: 0.2338 g AgCl.
C₃₀H₁₈Cl₄. Ber. C 69.2, H 3.46, Cl 27.3. Gef. C 69.1, H 3.64, Cl 27.0.

Die Pyridin-Mutterlaugen von der obigen Darstellung lieferten beim Verdünnen mit Alkohol eine zweite Verbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig wollige, gelbe Nadeln bildete, die bei 205° unt. Zers. schmolzen. Weitere Mengen der gleichen Substanz wurden durch Abdestillieren der Äther-Mutterlaugen gewonnen. Die Gesamtmenge der so erhaltenen Substanz war jedoch für eine eingehendere Untersuchung zu klein; eine Halogen-Bestimmung (gef. Cl 26.4) deutete allerdings darauf hin, daß ein Isomeres der weiter oben beschriebenen Verbindung vorlag.

b) 19.5 g 9-Methyl-1.5-dichlor- ω -brom-anthracen wurden 6 Stdn. mit 10 g Kupferpulver und 200 ccm Xylol im Sieden erhalten. Das noch heiße Filtrat setzte beim Erkalten 4.2 g Krystalle ab, die sich nach dem Umlösen aus Pyridin und Alkohol durch direkten Vergleich mit dem oben erwähnten farblosen Produkt vom Schmp. 287° identisch erwiesen. Beim Einengen der Xylol-Mutterlaugen wurden noch weitere Mengen des Produktes gewonnen, doch war dieses infolge des Vorhandenseins harziger Beimischungen schwer zu reinigen. Von der oben erwähnten, gelben Substanz wurde in diesem Falle nichts isoliert, immerhin mag sie vorhanden gewesen und nur wegen der großen Mengen harziger Beimischungen übersehen worden sein.

9-Methyl-1.5-dichlor-9.10. ω -tribrom-9.10-dihydro-anthracen (XV).

Ein Überschuß an Brom (3.5 ccm) wurde zu 7 g 9-Methyl-1.5-dichlor-anthracen, die in 40 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert waren, hinzugefügt. Das Gemisch blieb dann einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen; hierbei schied sich ein fester Körper ab, der nach dem Auswaschen mit Äther 9.4 g wog. Das Rohprodukt erwies sich zwar für die meisten Zwecke als genügend rein, mußte aber für die Analyse aus einem Gemisch von warmem Benzol mit leichtem Petroläther umkrystallisiert werden, wobei man Sorge zu tragen hatte, daß es nicht allzulange mit dem Lösungsmittel in Berührung blieb. Die Substanz bildete dann ein farbloses Krystallpulver, das bei 130—132° unter heftiger Gasentwicklung schmolz.

0.2234 g Sbst.: 0.3787 g AgCl + AgBr.
C₁₅H₉Cl₂Br₃. Ber. Cl + Br 62.2. Gef. Cl + Br 62.0.

Wurde die Tribromverbindung in einem Ölbade erhitzt, so entwickelten sich Dämpfe von Brom und Bromwasserstoff; der Rückstand ließ sich durch fraktionierte Krystallisation aus Methyl-äthyl-keton in eine schwerer lösliche Substanz, die mit dem weiter unten beschriebenen Dibromderivat identisch war (Gef. Cl + Br 55.1. Ber. Cl + Br 55.1), und in eine leichter lösliche Verbindung trennen, die sich als 9-Methyl-1.5-dichlor- ω -brom-anthracen zu erkennen gab.

9-Methylen-1.5-dichlor-10. ω -dibrom-9.10-dihydro-anthracen (XVI).

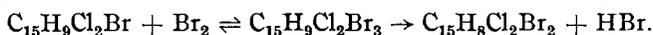
Als die Schwefelkohlenstoff-Mutterlauge von der Darstellung des obigen Tribromderivates zur Trockne verdampft und der Rückstand aus einem

Gemisch von Benzol mit niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert wurde, ergaben sich 0.2 g farbloser Nadeln, die bei 192° unt. Zers. schmolzen.

0.2810 g Sbst.: 0.4421 g AgCl + AgBr.

$C_{15}H_8Cl_2Br_2$. Ber. Cl + Br 55.1. Gef. Cl + Br 54.8.

Weiter oben findet sich bereits die Angabe, daß diese Verbindung auch bei der thermischen Zersetzung des Tribromderivates durch Erhitzen für sich erhalten wird. Erwärmt man jedoch die Tribromverbindung mit Benzol, so wird nur Brom, aber praktisch kein Bromwasserstoff abgespalten, und das Produkt besteht aus 9-Methyl-1.5-dichlor- ω -brom-anthracen. Die Bildung des Tribromderivates ist demnach eine umkehrbare Reaktion; die Zersetzung unter Abspaltung von Brom in siedendem Benzol sollte sich dementsprechend durch das Vorhandensein eines Überschusses an Brom verhindern lassen, und unter diesen Umständen sollte dann eine irreversible Zersetzung unter Verlust von Bromwasserstoff bis zu Ende gehen:



Diese Voraussetzung hat sich als richtig erwiesen und zur Auffindung der folgenden, einfachen und bequemen Methode zur direkten Darstellung der Dibromverbindung aus dem 9-Methyl-1.5-dichlor-anthracen geführt: Zu einer Lösung von 2.6 g der Chlorverbindung in 25 ccm Benzol werden 2 ccm Brom hinzugefügt, und dann wird die Lösung durch langsames Abdestillieren auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingeeengt. Der Rückstand wird mit leichtem Petroläther vermischt und der sich hierbei abscheidende feste Körper aus Methyl-äthyl-keton umkrystallisiert. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Hydrolyse des Tribromderivates.

5 g der Verbindung werden mit 1.3 g Calciumcarbonat, 40 ccm Aceton und 10 ccm Wasser 4 Stdn. am Rückflußkühler erwärmt; das noch heiße Filtrat wird mit Wasser verdünnt, bis es sich wolkig zu trüben beginnt, und dann gut abgekühlt. Der sich hierbei ausscheidende feste Stoff bildete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lange, farblose Nadeln, die bei 191–192° schmolzen und aus Jodkalium in essigsaurer Lösung kein Jod freimachten. Die Ausbeute betrug weniger als 0.2 g.

0.1472 g Sbst.: 0.1511 g AgCl. — $C_{15}H_{10}OCl_2$. Ber. Cl 25.6. Gef. Cl 25.4.

Die Konstitution der Verbindung ist wahrscheinlich durch eine der Formeln XVIII, XIX oder XX zum Ausdruck zu bringen, wobei die orange Färbung, die mit alkohol. Kalilauge entsteht, mehr zugunsten der beiden letzterwähnten Formeln spricht.

Das Filtrat von dieser Verbindung setzte beim Verdünnen mit Wasser ein Öl ab, das nach mehrtägigem Stehen fest wurde (2.9 g). Die erstarrte Masse wurde mehrfach aus Gemischen von Benzol bzw. Chloroform mit leichtem Petroläther umgelöst und bildete dann farblose Krystalle, die unter Gasentwicklung bei 179–181° schmolzen. Die Verbindung, welcher die Formel XXI, vielleicht aber auch XXII, zukommen dürfte, machte aus einer Essigsäure-Lösung von Jodkalium Jod frei und färbte sich mit siedender alkohol. Kalilauge orange.

0.3054 g Sbst.: 0.3876 g AgCl + AgBr.

$C_{15}H_{11}O_2Cl_2Br$. Ber. Cl + Br 40.4. Gef. Cl + Br 40.4.

9-Methyl-10.ω-diäthoxy-1.5-dichlor-9-brom-9.10-dihydroanthracen (XXIII): Entstand, als die Tribromverbindung mit 20 Tln. absol. Alkohol 1 Stde. gekocht und nach Zugabe von etwas Wasser gut abgekühlt wurde. Der so erhaltene feste Körper wurde 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert; er bildete dann farblose Nadeln, die bei 120—121° schmolzen.

0.2682 g Sbst.: 0.2962 g AgCl + AgBr.

$C_{19}H_{19}O_2Cl_2Br$. Ber. Cl + Br 35.1. Gef. Cl + Br 35.2.

9-Methyl-10.ω-dianilino-1.5-dichlor-9-brom-9.10-dihydroanthracen (XXIII): 1 g der Tribromverbindung wurde in 2.5 ccm Anilin suspendiert und die Lösung nach 4-stdg. Stehen mit Alkohol verdünnt. Über Nacht schieden sich alsdann Krystalle ab, die mit Alkohol gewaschen und aus einem Gemisch von Benzol und leichtem Petroläther umkrystallisiert wurden. So ließ sich ein cremefarbiges, Stickstoff enthaltendes Derivat gewinnen, das bei 160—162° schmolz.

0.2704 g Sbst.: 0.2415 g AgCl + AgBr.

$C_{27}H_{21}N_2Cl_2Br$. Ber. Cl + Br 28.8. Gef. Cl + Br 28.5.

Einwirkung von Pyridin auf die Tribromverbindung: Das Tribromderivat wurde in einem Kältegemisch zu 3 Tln. Pyridin hinzugefügt, dann blieb das Ganze 3 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das Produkt wurde aus Wasser umkrystallisiert und durch direkten Vergleich, wie auch durch Überführung in das entsprechende Pikrat mit dem weiter oben beschriebenen Pyridiniumbromid (XXV) identifiziert.

9-Methylen-10-anilino-1.5-dichlor-ω-brom-9.10-dihydroanthracen (XXVI).

15 g der Dibromverbindung (XVI) wurden in 5 ccm Anilin suspendiert. Hierbei trat in der Kälte nur langsam, beim Erhitzen jedoch sehr rasch eine Reaktion ein, die durch 10 Min. langes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Nach dem Abkühlen wurde Alkohol hinzugefügt; hierbei schied sich ein fester Körper ab, der mit Wasser und Alkohol gewaschen und 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Er bildete dann farblose Nadeln vom Schmp. 140—141°.

0.2963 g Sbst.: 0.3263 g AgCl + AgBr.

$C_{21}H_{14}NCl_2Br$. Ber. Cl + Br 35.0. Gef. Cl + Br 35.0.

Einwirkung von Kupferpulver auf die Dibromverbindung.

3.8 g Bromderivat wurden mit 2 g Kupferpulver und 50 ccm Xylol 4 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene feste Masse mit siedendem Nitrobenzol extrahiert und das Filtrat mit Alkohol verdünnt. Die so erhaltenen, farblosen, mikroskopischen Nadeln sinterten bei 290° und schmolzen unter tiefgreifender Zersetzung bei 309°. Die Verbindung hat wahrscheinlich die Formel XXVIII.

0.2786 g Sbst.: 0.3858 g AgCl + AgBr.

$C_{30}H_{16}Cl_4Br_2$. Ber. Cl + Br 44.5. Gef. Cl + Br 44.2.

9-Äthyl-1.5-dichlor-ω¹-brom-anthracen (XXX).

In Schwefelkohlenstoff gelöstes 9-Äthyl-1.5-dichlor-anthracen wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Mol. Brom behandelt. Hierbei

entwickelte sich langsam Bromwasserstoff. Als die Reaktion zu Ende war, wurde das Lösungsmittel durch Abdestillieren entfernt und der Rückstand aus einem Gemisch von Benzol mit niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert. Er bildete dann ein gelbes, mikro-krystallinisches Pulver, das bei 135–136° unt. Zers. schmolz.

0.1461 g Sbst.: 0.1950 g AgCl + AgBr.

$C_{18}H_{11}Cl_2Br$. Ber. Cl + Br 42.7. Gef. Cl + Br 42.4.

9-Äthyl- ω^1 -acetoxy-1,5-dichlor-anthracen (XXXII): 1 g des soeben beschriebenen Äthyl-dichlor-brom-anthracens und 1 g wasserfreies Natriumacetat wurden 20 Min. in 20 ccm Eisessig gekocht. Als dann mit etwas Wasser verdünnt und abgekühlt wurde, schied sich ein Niederschlag aus, der sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol in gelbe Nadeln vom Schmp. 156–157° verwandelte.

0.2265 g Sbst.: 0.1952 g AgCl. — $C_{18}H_{14}O_2Cl_2$. Ber. Cl 21.3. Gef. Cl 21.3.

9-Äthyl-1,5-dichlor-9,10- ω^1 -tribrom-9,10-dihydro-anthracen (XXXI): Wird das Äthyl-dichlor-anthracen in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Brom (2 Mol.) behandelt, so scheiden sich farblose Krystalle ab. Diese werden nach Verlauf von 3 Stdn. gesammelt und aus einem Gemisch von Benzol mit niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert, wobei jedoch die Substanz nicht allzulange mit dem Lösungsmittel in Berührung bleiben darf. Das so gewonnene, farblose Krystallpulver schmolz bei 126–127° unter Gasentwicklung.

0.2402 g Sbst.: 0.3965 g AgCl + AgBr.

$C_{16}H_{11}Cl_2Br_3$. Ber. Cl + Br 60.5. Gef. Cl + Br 60.3.

Wird die Substanz mit Toluol gekocht, so verliert sie Brom und geht in das 9-Äthyl-1,5-dichlor- ω^1 -brom-anthracen über.

Der eine von uns (M. A. Matthews) möchte auch an dieser Stelle dem Department of Scientific and Industrial Research seinen Dank für eine finanzielle Unterstützung aussprechen, die es ihm ermöglicht hat, an dieser Untersuchung teilzunehmen.

The Sir John Cass Technical Institute, London.