

Ausscheidung von Phosphor aus Triphenyl-phosphin.

Die Abscheidung des Phosphors beginnt erst bei verhältnismäßig hoher Temperatur (350°) und nur unter Wasserstoff-Druck. Der ausgeschiedene Phosphor bildete rotgefärbte, erstarrte Tropfen von weißem Phosphor, dem viel roter Phosphor beigemischt war. Die Reaktionsgase enthielten in geringer Menge Phosphorwasserstoff. Bei höherer Temperatur findet ein tiefgreifender Zerfall der Substanz statt, so daß wir uns auf die Bestimmungen bei 350° beschränken mußten. Die Versuchs-Bedingungen waren die gleichen wie in den früheren Fällen, es wurde wieder 0.01 Mol. verwendet. Bei der Anwendung eines Wasserstoff-Druckes von 60 Atm. wurde in den Gasen nach Beendigung des Versuches PH_3 nachgewiesen, zu dessen quantitativer Bestimmung die Gase durch eine Silbernitrat-Lösung geleitet wurden, worauf die dabei entstandene Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat gefällt wurde.

Am Boden des Glasrohres hatte sich der Phosphor in Form von roten, erstarrten Tropfen abgeschieden. Seine Menge wurde durch Oxydation mittels Salpetersäure und Fällung der Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat bestimmt.

I. Versuch: Nach der Oxydation des ausgeschiedenen Phosphors wurden 3.2385 g Ammonium-phosphormolybdat erhalten, d. h. es waren 17.3% Phosphor ausgeschieden; die Gase lieferten 0.0961 g Ammonium-phosphormolybdat d. h. sie enthielten 0.005% Phosphor.

II. Versuch: Nach der Oxydation des ausgeschiedenen Phosphors wurden 2.9100 g Ammonium-phosphormolybdat erhalten, d. h. es waren 15.5% Phosphor ausgeschieden.

Bei Versuchen, die unter analogen Bedingungen, aber unter Stickstoff-Druck durchgeführt worden waren, ließ sich Phosphor-Bildung nicht beobachten.

Leningrad, den 20. Dezember 1929.

165. Edward de Barry Barnett und John Laurence Wiltshire: Über *ms*-Alkyl-anthracene und „Transanellar-tautomerie“⁽¹⁾ (X. Mitteil.).

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

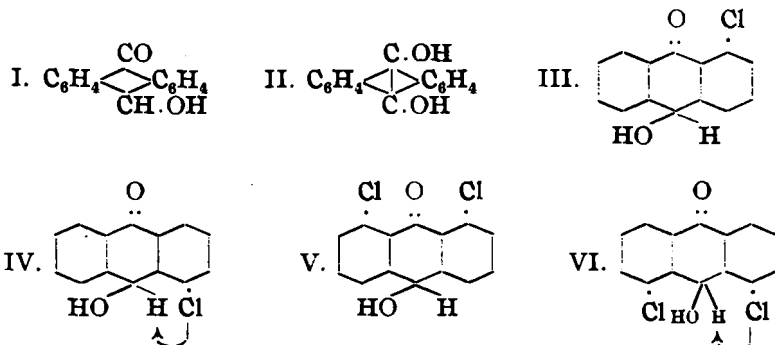
(Eingegangen am 15. März 1930.)

Die vor kurzem^{1a)} ausgesprochene Annahme, daß bei Anthracen-Derivaten eine koordinierte Bindung zwischen einem α -Chloratom und einem *meso*-Wasserstoffatom in *peri*-Stellung dazu bestehen kann, ermöglicht es, Verschiedenheiten im Verhalten von Isomeren vorauszusagen, die von der Gegenwart oder Abwesenheit einer solchen Bindung abhängen. In der vorliegenden Abhandlung wird die erste Reihe von Versuchen beschrieben, die wir unternahmen, um festzustellen, inwieweit derartige Voraussagen zuverlässig sind.

¹⁾ Bezüglich Änderung der bisher in den „Berichten“ gebräuchlichen Schreibweise „transannular“ in „transanellar“ vergl. Anm. ^{1a)} zu S. 1037 dieses Heftes.

^{1a)} Barnett u. Wiltshire, B. 62, 3063 [1929].

I. 10-Oxy-anthron (I) läßt sich sehr leicht, z. B. schon durch kurzes Kochen mit Wasser, zum Anthrachinon (II) enolisieren²⁾. Diese Enolisierung sollte durch Chlor in 1- oder 8-Stellung, resp. in 1- und 8-Stellung, nicht merklich verhindert werden, doch sollte man erwarten, daß durch die Gegenwart eines Chloratoms in 4- oder 5-Stellung, resp. in 4- und 5-Stellung, das Wasserstoffatom in 10-Stellung unbeweglich werden würde. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt, denn 1-Chlor-10-oxy-anthron (III)³⁾ gibt nach 2 Min. langem Kochen mit wäßrigem Aceton sofort eine rote Färbung mit kaltem Alkali, während das isomere 4-Chlor-10-oxy-anthron (IV) bei gleicher Behandlung nicht sofort eine Färbung gibt.



Von den Dichlorverbindungen gibt das 1,8-Dichlor-10-oxy-anthron (V) nach 2 Min. langem Kochen mit wäßrigem Methyl-äthyl-keton sofort eine rote Färbung mit kaltem Alkali, während das isomere 4,5-Dichlor-10-oxy-anthron (VI) bei gleicher Behandlung gänzlich unverändert bleibt. Es ist interessant, daß letztere Verbindung sich noch schwerer enolisieren läßt, als 4-Chlor-10-oxy-anthron (IV). So weit sich dies nach den bis jetzt ausgeführten Versuchen überblicken läßt, scheint es eine allgemein gültige Regel zu sein, daß zwei Chloratome in den *peri*-Stellungen das Wasserstoffatom in viel stärkerem Maße unbeweglich machen, als ein Chloratom. Obwohl es jetzt noch zu früh ist, eine endgültige Theorie zur Erklärung dieses Phänomens aufzustellen, so läßt sich doch vermuten, daß eine koordinierte Bindung mit beiden Chloratomen vorhanden ist, und daß diese koordinierten Bindungen wahrscheinlich in der gemeinsamen Beteiligung einzelner Elektronen bestehen („Singlett-Bindungen“). Wir beabsichtigen, diesen fraglichen Punkt noch eingehend zu untersuchen, da der sichere Nachweis der Existenz solcher doppelten koordinierten Bindungen vielleicht etwas Licht auf die ebene oder nicht ebene Struktur des Anthracen-Komplexes werfen könnte⁴⁾.

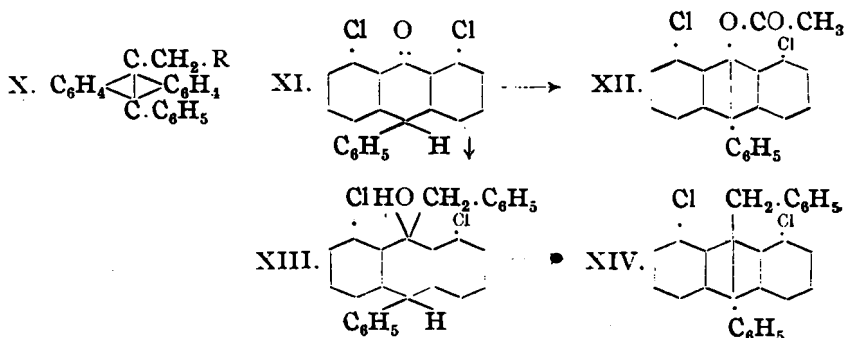
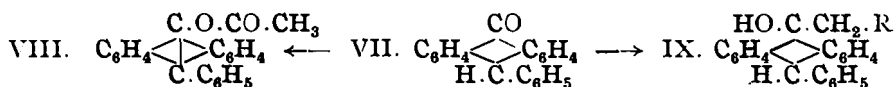
II. Beim 10-Phenyl-anthron (VII) geht das Fehlen einer koordinierten Bindung aus den normalen Eigenschaften der Verbindung hervor; sie bildet z. B. mit Leichtigkeit ein Acetat (VIII), und bei den durch Einwirkung von Alkyl-magnesiumhalogeniden erhaltenen Dihydro-anthranolen

²⁾ Matthews, Journ. chem. Soc. London 1926, 236.

³⁾ Matthews, l. c.

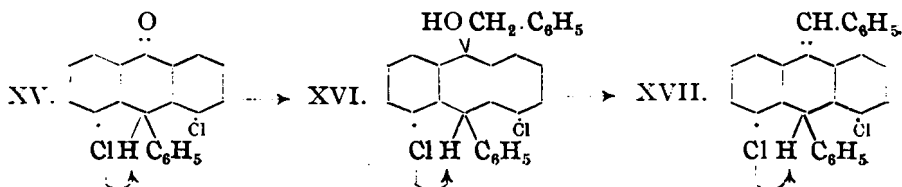
⁴⁾ Schlenk, A. 463, 165 [1928]; Bergmann u. Mark, B. 62, 750 [1929].

(IX) erfolgt transanellare Wasser-Abspaltung unter Bildung von Verbindungen des Typus X⁵⁾:

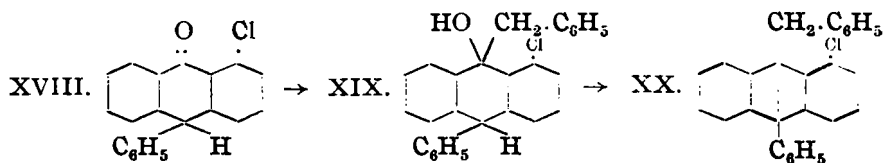


Wenn Chloratome in 1- und 8-Stellung vorhanden sind, finden wir dieselben Eigenschaften wieder, denn 1,8-Dichlor-10-phenyl-anthron (XI) liefert leicht eine Acetylverbindung (XII) und gibt mit Benzyl-magnesiumchlorid ein Dihydro-anthranol (XIII), bei dem transanellare Wasser-Abspaltung unter Bildung von 1,8-Dichlor-9-benzyl-10-phenyl-anthracen (XIV) stattfindet.

Das isomere 4,5-Dichlor-anthron (XV) dagegen verhält sich ganz anders: Es gibt kein Acetat, und das durch Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid gewonnene Dihydro-anthranol (XVI) liefert unter Wasser-Abspaltung die Benzylidenverbindung (XVII):

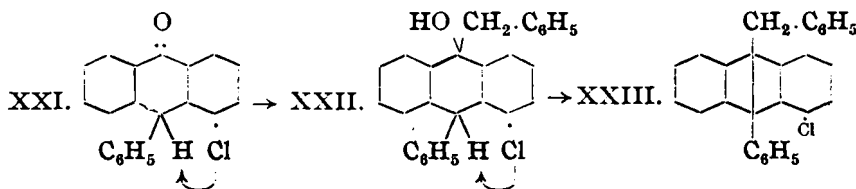


Die Monochlorverbindungen sind besonders interessant. Beim 1-Chlor-10-phenyl-anthron (XVIII) ist keine koordinierte Bindung möglich; folglich müßte das Dihydro-anthranol XIX, das durch Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid erhalten wird, unter transanellarer Wasser-Abspaltung 1-Chlor-9-benzyl-10-phenyl-anthracen (XX) liefern, was es auch tut:



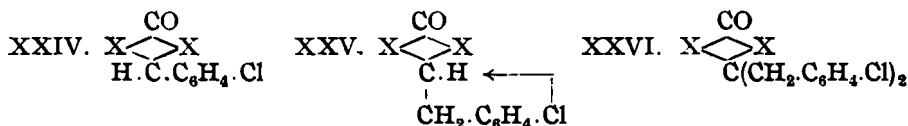
⁵⁾ Barnett u. Cook, Journ. chem. Soc. London 123, 2631 [1923]; Barnett, Cook u. Wiltshire, Journ. chem. Soc. London 1927, 1724.

Beim isomeren 4-Chlor-10-phenyl-anthron (XXI) ist eine koordinierte Bindung mit dem Chloratom möglich, doch ist sie durch die ungesättigte Natur der Phenylgruppe geschwächt, so daß das Dihydro-anthranol XXII entweder Dehydratation zum Benzylidenderivat oder Umwandlung in das 4-Chlor-9-benzyl-10-phenyl-anthracen (XXIII) erleiden kann:



Die Tatsache, daß dies letztere Produkt wirklich entsteht, ist ein besonders treffender Beweis dafür, daß das zweite Chloratom in *peri*-Stellung in verstärktem Maße andere Atome unbeweglich macht, und bildet gleichzeitig eine Stütze für die oben ausgesprochene Annahme, daß in diesen Fällen eine koordinierte Bindung mit beiden Chloratomen vorhanden ist. Es soll hier noch erwähnt werden, daß die Dihydro-anthranole aus 1,5-Dichlor-10-phenyl-anthron⁶⁾ ein ähnliches Verhalten zeigen.

III. Es schien uns von Interesse zu sein, auch das Verhalten von solchen Verbindungen zu untersuchen, bei denen eine koordinierte Bindung mit einem nicht am Anthracen-Kern haftenden Halogenatom vorhanden sein könnte. Da es bis jetzt nicht möglich war, 10-[*o*-Chlor-phenyl]-anthron (XXIV) darzustellen, wurden einige Vorversuche zur Kondensation des leicht zugänglichen *o*-Chlor-benzylchlorids mit Anthronen gemacht, um festzustellen, ob durch Bildung eines sechsgliedrigen scheren-artigen Ringes Atome unbeweglich gemacht werden könnten. Wie nach seinem Verhalten gegen Benzylchlorid zu erwarten war, kondensierte sich Anthron selbst mit *o*-Chlor-benzylchlorid unter Bildung von 10,10-Di-[*o*-chlor-benzyl]-anthron (XXVI, X = C₆H₄).



Andererseits liefert 1,8-Dichlor-anthron bei der Kondensation mit Benzylchlorid nur eine Monobenzylverbindung⁷⁾, und es schien kein Grund zu der Annahme vorhanden zu sein, daß *o*-Chlor-benzylchlorid sich anders verhalten würde; wir hofften deshalb, daß das [*o*-Chlor-benzyl]-anthron Anzeichen von koordinierten Bindungen aufweisen würde. Der Versuch zeigte jedoch, daß das Reaktionsprodukt ein Di-[*o*-chlor-benzyl]-anthron XXVI (X = C₆H₃.Cl) war, daß also der Versuch in diesem Punkte versagte.

1,5-Dichlor-anthron lieferte ein Mono-[*o*-chlor-benzyl]-Derivat (1,5,2'-Trichlor-10-benzyl-anthron, XXV; X = C₆H₃.Cl), doch ist es

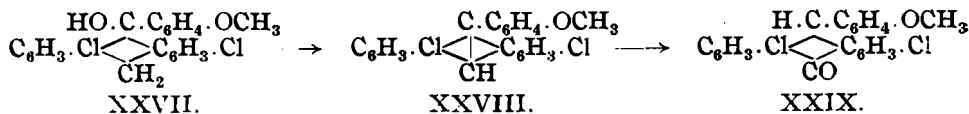
⁶⁾ Barnett, Cook u. Wiltshire, Journ. chem. Soc. London 1927, 1732.

⁷⁾ Barnett u. Wiltshire, l. c.

unmöglich, aus dem Verhalten dieser Verbindung einen definitiven Schluß zu ziehen, da das Chloratom in 5-Stellung die Wirkung des Chloratoms in der Benzylgruppe verschleiert. Die Verbindung wurde nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode weder beim Erhitzen auf dem Wasserbade, noch beim Sieden unter Rückfluß acetyliert, doch ließ die bei Zusatz von alkohol. Alkali auftretende rote Färbung vermuten, daß das Wasserstoffatom in 10-Stellung unerwarteter Weise reaktionsfähiger ist, als im 1.5-Dichlor-10-benzyl-anthron oder im 1.5.4'-Trichlor-10-benzyl-anthron⁸⁾.

4.5-Dichlor-anthron lieferte ebenfalls eine Mono-[*o*-chlor-benzyl]-Verbindung (4.5.2'-Trichlor-10-benzyl-anthron, XXV; X = C₆H₃.Cl), die, wie zu erwarten war, mit alkohol. Alkali keine Färbung ergab und nicht acetyliert werden konnte.

Hier mag noch kurz ein Versuch erwähnt werden zur Synthese des 1.5-Dichlor-10-*o*-anisyl-anthrone (XXIX) durch Einwirkung von *o*-Anisyl-magnesiumbromid auf 1.5-Dichlor-anthron, Dehydratation des entstandenen Dihydro-anthranols XXVII und darauffolgende Oxydation des 1.5-Dichlor-9-*o*-anisyl-anthracens:



Diese Synthese versagte in der letzten Phase, und im Hinblick auf die geringe Ausbeute an *o*-Anisyl-dichlor-anthracen wurden weitere Versuche in dieser Richtung verschoben, da eine andere Methode zur Darstellung von *meso*-Alkyl- und *meso*-Aryl-anthronen, die zurzeit in unserem Laboratorium ausgearbeitet wird, mehr Erfolg verspricht.

Beschreibung der Versuche.

1.8-Dichlor-10-brom-anthron: 5.3 g 1.8-Dichlor-anthron wurden in 15 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert und 3.2 g Brom (1 Mol.), mit 25 ccm Schwefelkohlenstoff verdünnt, hinzugefügt. Die Bromierung erfolgte in einer Kältemischung langsam, schneller verlief sie bei gewöhnlicher Temperatur. Nach Verlauf von 3 Stdn. wurde Petroläther zugesetzt und der ausgewaschene Niederschlag aus Toluol umkrystallisiert. Die Verbindung färbte sich beim Erhitzen dunkel, schmolz aber nicht unter 305°.

0.1496 g Sbst.: 0.2690 g CO₂, 0.0305 g H₂O.

C₁₄H₇OCl₂Br. Ber. C 49.1, H 2.05. Gef. C 49.0, H 2.26.

4.5-Dichlor-10-brom-anthron wurde aus 4.5-Dichlor-anthron wie die soeben beschriebene Verbindung dargestellt. Sie schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 174° nach vorhergehendem Sintern.

0.1452 g Sbst.: 0.2621 g CO₂, 0.0295 g H₂O.

C₁₄H₇OCl₂Br. Ber. C 49.1, H 2.05. Gef. C 49.2, H 2.26.

1.8-Dichlor-10-oxy-anthron (V): 2.5 g 1.8-Dichlor-10-brom-anthron und 2 g Calciumcarbonat wurden 2 Stdn. unter Rückfluß mit 80 ccm Aceton und 40 ccm Wasser zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser wurde der Niederschlag mit sehr

⁸⁾ Barnett u. Wiltshire, B. 62, 3072 [1929].

verd. kalter Salzsäure und mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Xylol umkrystallisiert. Die fast farblosen Krystalle schmolzen unter heftiger Zersetzung bei 227°.

0.1526 g Sbst.: 0.3377 g CO₂, 0.0397 g H₂O.

C₁₄H₈O₄Cl₂. Ber. C 60.2, H 2.87. Gef. C 60.3, H 2.88.

Das 4,5-Dichlor-10-oxy-anthron (VI) ist schon früher beschrieben worden⁹⁾; es wird jedoch am besten aus dem entsprechenden Brom-anthron genau wie oben angegeben gewonnen.

C₁₄H₆O₂Cl₄. Ber. C 60.2, H 2.87. Gef. C 60.4, H 2.91.

1-Chlor-10-phenyl-anthron (XVIII): 10 g 1-Chlor-10-brom-anthron wurden in 200 ccm thiophen-freiem Benzol aufgelöst und 10 g feingepulvertes Aluminiumchlorid langsam bei gewöhnlicher Temperatur hinzugefügt. Nach dem Aufbewahren über Nacht wurde die Lösung in verd. Salzsäure gegossen, das Benzol mit Wasserdampf abdestilliert und der entstandene Niederschlag aus wäßriger Essigsäure und dann aus einem Gemisch von Äthylacetat und Petroläther umkrystallisiert. Die farblose Verbindung schmolz bei 169°.

0.1306 g Sbst.: 0.3774 g CO₂, 0.0520 g H₂O.

C₂₀H₁₃OCl. Ber. C 78.8, H 4.27. Gef. C 78.8, H 4.42.

1-Chlor-9-benzyl-10-phenyl-9,10-dihydro-anthranol-9 (XIX): 1-Chlor-10-phenyl-anthron wurde in einer Kältemischung zu einer ätherischen Lösung von Benzyl-magnesiumchlorid (3 Mol.) hinzugefügt. Nachdem die Lösung über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt worden war, wurde sie auf Eis und festes Ammoniumchlorid gegossen. Der Niederschlag, der nach dem Abdampfen der ausgewaschenen und über Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung zurückblieb, wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol farblos erhalten. Schmp. 167°.

0.1496 g Sbst.: 0.4484 g CO₂, 0.0731 g H₂O.

C₂₇H₂₁OCl. Ber. C 81.7, H 5.30. Gef. C 81.7, H 5.43.

1-Chlor-9-benzyl-10-phenyl-anthracen (XX): Als das obige Dihydro-anthranol in Eisessig-Lösung, der etwas konz. Salzsäure zugesetzt worden war, bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen blieb, schied sich ein Niederschlag ab, der nach dem Umlösen aus Aceton und Cyclohexan in hellgelben Krystallen erhalten wurde, die bei 142° schmolzen.

0.1511 g Sbst.: 0.4741 g CO₂, 0.0696 g H₂O.

C₂₇H₁₉Cl. Ber. C 85.6, H 5.02. Gef. C 85.6, H 5.12.

4-Chlor-10-phenyl-anthron (XXI): 4.5 g feingepulvertes Aluminiumchlorid wurde zu einer fast siedenden Lösung von 5 g 4-Chlor-10-brom-anthron in 100 ccm thiophen-freiem Benzol hinzugefügt und die Lösung vorsichtig 3 Min. im Sieden erhalten. Nach dem Eingießen in verd. Salzsäure und Entfemen des Benzols durch Wasserdampf-Destillation wurde der Niederschlag aus verd. Essigsäure, hiernach aus einem Gemisch von Äthylacetat und Petroläther, umgelöst. Das farblose Produkt schmolz bei 192°.

0.1495 g Sbst.: 0.4322 g CO₂, 0.0600 g H₂O.

C₂₀H₁₃OCl. Ber. C 78.8, H 4.27. Gef. C 78.8, H 4.46.

⁹⁾ Barnett, Cook u. Matthews, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 76 [1926].

Bei der eben beschriebenen Darstellung muß ein Überschuß an Aluminiumchlorid vermieden werden, weil sonst harzige Produkte entstehen.

4-Chlor-9-benzyl-10-phenyl-anthracen (XXIII): Das Anthron XXI wurde zu einer ätherischen Lösung von Benzyl-magnesiumchlorid (3 Mol.) in einer Kältemischung gefügt, die Lösung über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen und dann auf ein Gemisch von Eis und festem Ammoniumchlorid gegossen. Nach dem Abdampfen der ausgewaschenen und über Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung blieb ein Öl zurück. Dieses wurde in Eisessig gelöst, einige Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt und der Niederschlag, der sich über Nacht abgesetzt hatte, aus Eisessig, sowie aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umgelöst. Die auf diese Weise gewonnenen, hellgelben Krystalle schmolzen bei 151°.

0.1444 g Sbst.: 0.4526 g CO₂, 0.0675 g H₂O.
C₂₇H₁₉Cl. Ber. C 85.6, H 5.02. Gef. C 85.5, H 5.19.

1.8-Dichlor-10-phenyl-anthron (XI): 15 g 1.8-Dichlor-10-brom-anthron wurden in 75 ccm thiophen-freiem Benzol suspendiert und 15 g feingepulvertes Aluminiumchlorid langsam zu der schwach erwärmten Suspension gefügt. Hierauf wurde die Lösung 5 Min. gekocht (längeres Kochen muß vermieden werden), abgekühlt, in verd. Salzsäure gegossen und der Niederschlag nach dem Zusatz von Petroläther gesammelt. Umkrystallisieren aus Toluol und aus Benzol lieferte ein farbloses Produkt, das sich bei 235° zersetzte. Es gab sofort eine rote Färbung mit alkohol. Alkali.

0.1507 g Sbst.: 0.3927 g CO₂, 0.0504 g H₂O.
C₂₀H₁₁OCl₂. Ber. C 70.8, H 3.54. Gef. C 71.1, H 3.72.

Die Darstellung dieses Produktes erfordert besondere Sorgfalt, da sonst die Bildung harziger Produkte die Isolierung einer reinen Verbindung unmöglich macht.

1.8-Dichlor-10-phenyl-9-anthranyl-acetat (XII) wurde durch Acetylierung des obigen Anthrons nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode auf dem Wasserbade erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Aceton und Methanol bildete es dunkelgelbe Blätter, die bei 165° schmolzen.

0.1510 g Sbst.: 0.3834 g CO₂, 0.0522 g H₂O.
C₂₂H₁₄O₂Cl₂. Ber. C 69.3, H 3.67. Gef. C 69.25, H 3.84.

4.5-Dichlor-10-phenyl-anthron (XV) wurde aus 4.5-Dichlor-10-brom-anthron, Benzol und Aluminiumchlorid auf dieselbe Weise wie das oben beschriebene isomere 1.8-Dichlor-10-phenyl-anthron gewonnen. Die Darstellung dieses Produktes verläuft jedoch viel glatter, da keine Tendenz zur Bildung harziger Produkte besteht, und man daher nicht so vorsichtig zu arbeiten braucht. Nach dem Umlösen aus Benzol-Petroläther schmolz das farblose Produkt bei 237° und gab beim Kochen mit alkohol. Alkali keine Färbung. Bei 1-stdg. Erhitzen mit Pyridin und Acetanhydrid auf dem Wasserbade blieb die Verbindung unverändert.

0.1496 g Sbst.: 0.3889 g CO₂, 0.0502 g H₂O.
C₂₀H₁₁OCl₂. Ber. C 70.8, H 3.54. Gef. C 70.9, H 3.73.

1.8-Dichlor-9-benzyl-10-phenyl-9.10-dihydro-anthranol-9 (XIII): 6.1 g 1.8-Dichlor-10-phenyl-anthron wurden zu einer ätherischen Lösung von Benzyl-magnesiumchlorid (3 Mol.) in einer Kältemischung

gefügt und die Lösung, nachdem sie über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen worden war, auf Eis und festes Ammoniumchlorid gegossen. Der nach Zusatz von Petroläther zur eingedampften, ausgewaschenen und mit Natriumsulfat getrockneten, ätherischen Lösung erhaltene Niederschlag wurde aus Benzol-Petroläther umgelöst: farblose Krystalle, die bei 184⁰ schmolzen.

0.1511 g Sbst.: 0.4165 g CO₂, 0.0653 g H₂O.

C₂₇H₃₀OCl₂. Ber. C 75.2, H 4.64. Gef. C 75.2, H 4.80.

1.8-Dichlor-9-benzyl-10-phenyl-anthracen (XIV): Die Verbindung XIII wurde über Nacht in Eisessig-Lösung unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure sich selbst überlassen. Der ausgefallene Niederschlag wurde mit kaltem Methanol und kaltem Aceton ausgewaschen und aus Benzol-Petroläther umgelöst. Hellgelbe Krystalle, Schmp. 189⁰.

0.1361 g Sbst.: 0.3920 g CO₂, 0.0558 g H₂O.

C₂₇H₁₈Cl₂. Ber. C 78.45, H 4.36. Gef. C 78.5, H 4.55.

4.5-Dichlor-9-benzyl-10-phenyl-9.10-dihydro-anthranol-9 (XVI) wurde aus 4.5-Dichlor-10-phenyl-anthron und Benzylmagnesiumchlorid (3 Mol.) in derselben Weise wie das oben beschriebene isomere 1.8-Dichlor-Derivat hergestellt, von dem es sich jedoch durch seine geringe Löslichkeit in Äther unterscheidet. Nach dem Umlösen aus Benzol-Petroläther wurden farblose Krystalle erhalten, die bei 208⁰ unt. Zers. schmolzen.

0.1498 g Sbst.: 0.4125 g CO₂, 0.0633 g H₂O.

C₂₇H₂₀OCl₂. Ber. C 75.2, H 4.64. Gef. C 75.1, H 4.69.

4.5-Dichlor-9-benzyliden-10-phenyl-9.10-dihydro-anthracen (XVII): Das Dihydro-anthranol XVI wurde in Eisessig, dem etwas konz. Salzsäure zugesetzt war, aufgelöst und das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht sich selbst überlassen. Nach 1/2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Niederschlag aus der abgekühlten Lösung gesammelt und nach dem Auswaschen mit Methanol aus Benzol umkrystallisiert. Das farblose Produkt schmolz bei 205⁰, doch wurde ein scharfer Schmp. erst nach dem Trocknen bei 100⁰ erhalten.

0.1511 g Sbst.: 0.4346 g CO₂, 0.0599 g H₂O.

C₂₇H₁₈Cl₂. Ber. C 78.45, H 4.36. Gef. C 78.4, H 4.40.

2'.2''-Dichlor-10.10-dibenzyl-anthron (XXVI, X = C₆H₄): 5 g Anthron und 10 ccm o-Chlor-benzylchlorid wurden kurze Zeit mit 10 g in 30 ccm Wasser gelöstem Ätzkali zum Sieden erhitzt, bis der schwarze Teer, der sich zuerst bildete, verschwunden war. Das zähe Produkt wurde durch Dekantieren gereinigt, in Äther gelöst und die ätherische Lösung schnell mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren begannen sich Krystalle abzuscheiden; die Ausbeute konnte durch Zusatz von etwas Petroläther und Abkühlen in einer Kältemischung erhöht werden. Das so erhaltene farblose Produkt wurde aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert und schmolz dann nach vorherigem Sintern bei 194⁰.

0.1499 g Sbst.: 0.4162 g CO₂, 0.0642 g H₂O.

C₂₈H₂₀OCl₂. Ber. C 75.85, H 4.51. Gef. C 75.7, H 4.76.

1.8.2'.2''-Tetrachlor-10.10-dibenzyl-anthron (XXVI, X = C₆H₃.Cl) wurde aus 1.8-Dichlor-anthron, o-Chlor-benzylchlorid und Alkali unter denselben Bedingungen wie die obige Verbindung hergestellt. Bei

Zusatz von Äther zu dem ausgewaschenen zähen Produkt erfolgte sofort Abscheidung von farblosen Krystallen, die nach dem Umlösen aus Eisessig und aus Benzol bei 233° schmolzen.

0.1503 g Sbst.: 0.3623 g CO₂, 0.0495 g H₂O.

C₂₅H₁₈OCl₄. Ber. C 65.6, H 3.73. Gef. C 65.5, H 3.66.

4.5.2'-Trichlor-10-benzyl-anthron (XXV, X = C₆H₅.Cl): 4.5-Dichlor-anthron wurde mit *o*-Chlor-benzylchlorid unter den oben beschriebenen Versuchs-Bedingungen kondensiert. Das ausgewaschene, zähe Produkt war in Äther leicht löslich, doch wurden durch vorsichtigen Zusatz von wäßrigem Methanol aus der ätherischen Lösung farblose Krystalle erhalten, die nach vorhergehendem Sintern bei 155° schmolzen, und deren Schmelzpunkt sich bei aufeinanderfolgendem Umlösen aus Aceton, Alkohol, etwas benzol-haltigem Petroläther und Äthylacetat nicht veränderte.

0.1536 g Sbst.: 0.3658 g CO₂, 0.0476 g H₂O.

C₂₁H₁₃OCl₃. Ber. C 65.0, H 3.35. Gef. C 65.0, H 3.44.

1.5.2'-Trichlor-10-benzyl-anthron (XXV, X = C₆H₅.Cl): Die Kondensation mit *o*-Chlor-benzylchlorid wurde wie oben beschrieben ausgeführt. Aus dem ausgewaschenen, zähen Produkt wurden durch Zusatz von Äther und Kühlen in einer Kältemischung sofort farblose Krystalle erhalten. Nach dem Umlösen aus Benzol schmolzen sie bei 182°.

0.1507 g Sbst.: 0.3590 g CO₂, 0.0472 g H₂O.

C₂₁H₁₃OCl₃. Ber. C 65.0, H 3.35. Gef. C 65.0, H 3.48.

Diese Verbindung gibt beim Kochen mit alkohol. Alkali eine rote Färbung. Nach 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade mit Pyridin-Acetanhydrid und weiterem 3-stdg. Sieden unter Rückfluß wurde das Material zum größten Teil unverändert wiedergewonnen, obwohl die gelbe Farbe und die Fluorescenz des Rohproduktes vermuten ließen, daß in geringem Umfang Acetylierung stattgefunden hatte.

1.5-Dichlor-9-*o*-anisyl-9.10-dihydro-anthranol-9 (XXVII): 1.5-Dichlor-anthron wurde in einer Kältemischung zu einer ätherischen Lösung von *o*-Anisyl-magnesiumbromid¹⁰⁾ (3 Mol.) gefügt und das Ganze über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach dem Aufgießen auf Eis und festes Ammoniumchlorid wurde unverändertes Dichlor-anthron durch Filtrieren entfernt und die ätherische Lösung wiederholt mit sehr viel stark verd. Natronlauge ausgewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther durch Verdampfen auf dem Wasserbade entfernt, der Rückstand mit Petroläther ausgewaschen und aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umgelöst. Farblose Krystalle, Schmp. 187°.

0.1491 g Sbst.: 0.3713 g CO₂, 0.0602 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₂Cl₂. Ber. C 67.9, H 4.31. Gef. C 67.9, H 4.49.

1.5-Dichlor-9-*o*-anisyl-anthracen (XXVIII): Einige Tropfen konz. Salzsäure wurden zu einer Lösung des Dihydro-anthranols XXVII in Eisessig gefügt und das Ganze über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur

¹⁰⁾ *o*-Brom-anisol wurde in befriedigender Ausbeute durch Methylieren von *o*-Brom-phenol mit Toluol-*p*-sulfonsäure-methylester unter den kürzlich von Barnett, Cook u. Wiltshire (Journ. chem. Soc. London 1927, 1728) für die Darstellung von *p*-Brom-anisol beschriebenen Versuchs-Bedingungen erhalten.

sich selbst überlassen. Die abgeschiedenen Krystalle wurden aus Aceton und aus Benzol-Petroläther umgelöst; sie waren dann hellgelb gefärbt und schmolzen bei 149°.

0.1467 g Sbst.: 0.3839 g CO₂, 0.0531 g H₂O.

C₂₇H₁₄OCl₂. Ber. C 71.4, H 3.88. Gef. C 71.4, H 4.02.

Der eine von uns (E. de Barry Barnett) möchte auch an dieser Stelle den Imperial Chemical Industries Ltd. seinen Dank aussprechen für Überlassung von 1.8-Dichlor-anthrachinon und für eine finanzielle Unterstützung, mit welcher ein Teil der Kosten dieser Untersuchungen bestritten werden konnte.

166. Josef Lindner: Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse, V. Mitteil.: Über Sauerstoff, Kautschuk und verschiedene Hilfsmaterialien.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Laborat. d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 29. März 1930.)

Im Sinne der Vorbemerkungen zur vorangegangenen IV. Mitteilung¹⁾ über Fehlerquellen mußte außer der Kohlensäure-Entwicklung in der glühenden Rohrfüllung auch die Herkunft der geringen Spuren von Kohlenstoff-Verbindungen näher verfolgt werden, die verschiedenen anderen Teilen der Verbrennungs-Vorrichtung entstammen, aber im Verbrennungsrohr in Kohlensäure übergeführt werden. Mehrere ältere Beobachtungen dieser Richtungen sind in der Mitteilung III²⁾ zusammengefaßt. Das Bestreben mußte auch hier darauf gerichtet sein, die einzelnen Einflüsse einzeln und frei von Nebenwirkungen zu erfassen; zur quantitativen Bestimmung waren wieder Dauerversuche nötig. Bezüglich der Versuchs-Anordnung und Bestimmungsmethode kann auf die früheren Mitteilungen verwiesen werden, soweit bei den einzelnen Versuchs-Objekten nicht besonders Angaben gemacht sind.

A. Verunreinigungen von Sauerstoff.

Dieser Frage war in der Mitteilung III nicht nähergetreten worden. Die Fehlerquelle ist an sich naheliegend und von anderer Seite schon vielfach erörtert. Einige Feststellungen quantitativer Art dürften aber gleichwohl an dieser Stelle Erwähnung verdienen. Die Untersuchungen betreffen Sauerstoff aus verflüssigter Luft, wie er heute wohl fast allgemein zur Anwendung kommt. Bezüglich Elektrolyt-Sauerstoff sei auf Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, S. 136, verwiesen³⁾.

Der Feuchtigkeits-Gehalt ergab sich (in einer einzelnen Bestimmung) bei unmittelbarer Entnahme aus einer fast erschöpften Stahlflasche zu 0.2 mg auf 1 l Sauerstoff von Atmosphärendruck, der Kohlendioxyd-Gehalt bei einer neu gefüllten Flasche zu 0.05 mg (im Sauerstoff-Rest der vorerwähnten Flasche aber zu 1.0 mg?).

Von größerer Wichtigkeit sind bei den üblichen Verbrennungs-Vorrichtungen natürlich die geringen Mengen von Kohlenstoff-Verbindungen,

¹⁾ B. 63, 949 [1930].

²⁾ B. 60, 124 [1927].

³⁾ vergl. auch Hans Mayer, Anal. u. Konstitut.-Ermittl., 3. Aufl., S. 163, sowie Houben-Weyl, Methoden d. organ. Chem., 2. Aufl., Bd. 1, S. 110.