

Beschreibung der Versuche.

6.6 g Tetracetyl-oxy-glucal wurden in 50 ccm reinem Eisessig gelöst und in Gegenwart von 1 g Palladiummohr⁴⁾ hydriert. Innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. wurden 530 ccm Wasserstoff (20°, 745 mm) aufgenommen. Die vom Katalysator filtrierte Lösung wurde unter geringem Druck verdampft, der sirupöse Rückstand in Alkohol gelöst und mit einer Aufschlammung von 16 g reinem krystall. Baryt in 200 ccm Wasser 7 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Die vom Barium durch quantitative Fällung mit Schwefelsäure befreite Lösung hinterließ beim Verdampfen unter stark vermindertem Druck einen farblosen Sirup, der beim Verreiben mit absol. Alkohol krystallinisch erstarrte. Ausbeute an Rohprodukt 2 g. Sie wurden durch 1–2-maliges Umkrystallisieren aus gewöhnlichem Methylalkohol gereinigt, wobei die Menge des Styrcits etwa auf die Hälfte zurückging.

Das bei 78°, 0.2 mm über P₂O₅ getrocknete Präparat schmolz genau wie Asahinas Styrcit aus Styrax Obassia scharf bei 155° (korr. 157°). Ein Gemisch beider Präparate schmolz ebenfalls scharf bei der gleichen Temperatur.

5.455 mg Subst.: 8.783 mg CO₂, 3.542 mg H₂O.

C₆H₁₂O₆ (164.1). Ber. C 43.87, H 7.37. Gef. C 43.91, H 7.27.

$[\alpha]_D^{17} = -1.06^\circ \times 4.1655/1 \times 1.002 \times 0.0891 = -49.4^\circ$ (in Wasser).

Ein Originalpräparat des Styrcits von Styrax Obassia aus der Sammlung Emil Fischers, hergestellt von Y. Asahina, 2-mal aus Methanol krystallisiert, zeigte:

$[\alpha]_D^{17} = -1.06^\circ \times 3.4444/1 \times 1.002 \times 0.0730 = -49.9^\circ$ (in Wasser)

und nach noch 2-maliger Krystallisation aus Methanol $[\alpha]_D^{18} = -50.0^\circ$.

253. Edward de Barry Barnett, Norman Frederick Goodway und John Laurence Wiltshire: Beiträge zur Kenntnis der Anthracen-Derivate (I. Mittel.).

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

(Eingegangen am 19. Mai 1930.)

In früheren Mitteilungen¹⁾ haben wir die Vermutung ausgesprochen, daß durch das Vorhandensein koordinierter Bindungen zwischen Methylenwasserstoff und in *peri*-Stellung dazu befindlichen Chloratomen beträchtliche Veränderungen der Eigenschaften eines Anthrons hervorgerufen werden können. In der Absicht, uns weiter über den Einfluß solcher Bindungen zu informieren, begannen wir eine systematische Untersuchung von Anthron-Derivaten.

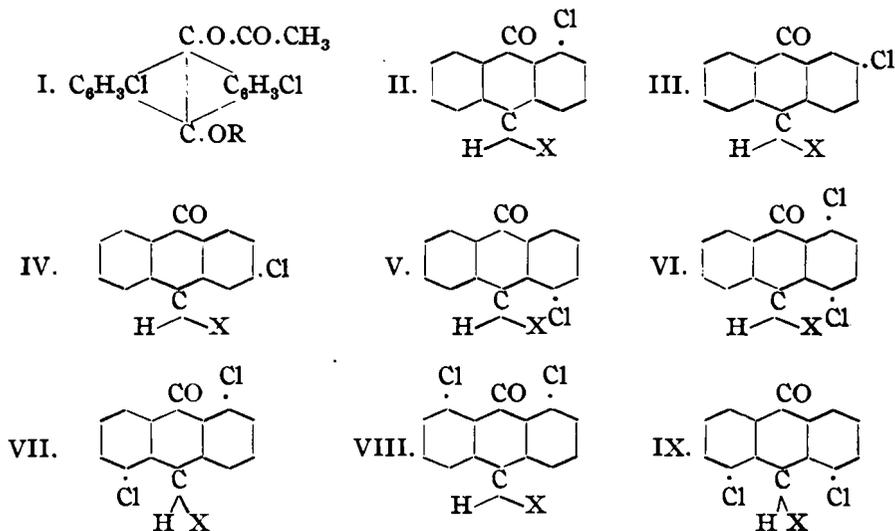
I. 1.8-Dichlor- und 4.5-Dichlor-10-alkoxy-anthrone (VIII und IX, X = O.R) werden leicht aus den entsprechenden Brom-anthronen durch Kochen mit einem Alkohol in Gegenwart von Calciumcarbonat erhalten. Beide geben sofort eine rote Färbung mit kaltem Alkohol. Alkali, und beide sind leicht durch Erhitzen auf dem Wasserbade mit Pyridin und Acetanhydrid in die Anthranylacetate überzuführen, wenn auch die Acetylierung der 1.8-Dichlor-Verbindung schneller verläuft als

⁴⁾ Nach Wieland-Tausz-Putnoky.

¹⁾ Barnett u. Mitarbeiter, B. 62, 3063 [1929], 63, 472, 1114 [1930].

die des 4.5-Dichlor-Isomeren. Hieraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die ungesättigte Natur, oder vielleicht korrekter: die elektronen-abstoßende Natur der Alkoxygruppe die koordinierte Bindung zwischen dem *meso*-Wasserstoff-Atom und den Chloratomen in 4- und 5-Stellung stark schwächt.

II. *Bz*-Chlor-10-nitro-anthrone sind leicht zugänglich durch Behandlung des entsprechenden Anthranylacetats mit Salpetersäure in Eisessig-Lösung²⁾. Die Untersuchung einer Reihe dieser Verbindungen zeigte, daß die Überführung in das entsprechende Nitro-anthranylacetat durch Behandlung mit Acetanhydrid und Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell von statten geht, vorausgesetzt, daß kein Chloratom in 4- oder 5-Stellung vorhanden ist. Solche Acetate werden sehr leicht

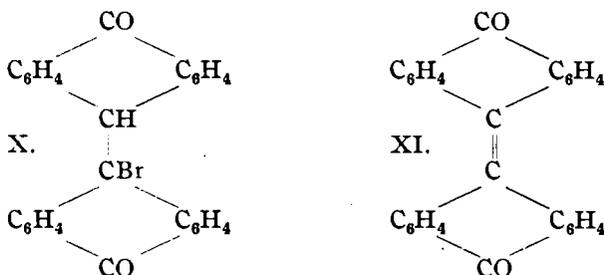


aus 10-Nitro-anthron selbst³⁾ und aus 1-Chlor-, 2-Chlor- und 3-Chlor-10-nitro-anthron (II, III und IV, X = NO₂), nicht aber aus 4-Chlor-, 1,5-Dichlor- oder 4.5-Dichlor-10-nitro-anthron (V, VII und IX, X = NO₂) gewonnen. Die letztgenannte Verbindung zeigte insofern ein unerwartetes Verhalten, als sie nach 17-stdg. Einwirkung von Pyridin und Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur unverändert wiedergewonnen wurde, obwohl alle anderen, bis jetzt untersuchten Nitro-anthrone tiefgehende Zersetzung durch Pyridin erleiden, und Acetylierung in Gegenwart dieses Reagens nur infolge des schnellen Verlaufs dieser Reaktion, die gewöhnlich in 3 Min. beendet ist, ermöglicht wird. Kein Acetat wurde erhalten aus 1.8-Dichlor-10-nitro-anthron (VIII, X = NO₂), trotz der Abwesenheit von Chloratomen, die eine koordinierte Bindung mit dem *meso*-Wasserstoffatom hätten eingehen können. Der Grund hierfür liegt vielleicht in einer sterischen Hinderung: der schützende Einfluß des Chloratoms auf die Hydroxylgruppe des Anthranols kann die Acetylierung so langsam verlaufen lassen, daß die Zersetzung durch das Pyridin zur Hauptreaktion wird.

²⁾ Barnett u. Cook, Journ. chem. Soc. London **123**, 2641 [1923].

³⁾ Barnett, Cook u. Matthews, Journ. chem. Soc. London **123**, 2003 [1923].

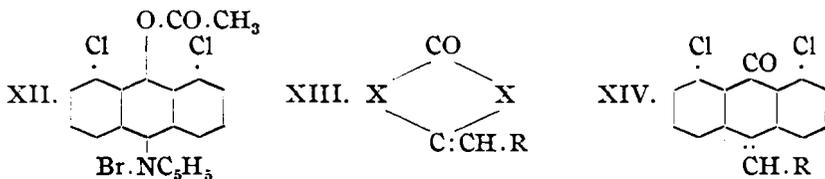
III. Bekanntlich unterscheiden sich 10-Brom-anthron und 1.5-Dichlor-10-brom-anthron in ihrem Verhalten gegen Piperidin, mit welchem das erstere Brom-dianthron (X) und Dianthrachinon (XI)⁴⁾, das letztere dagegen eine Piperidinoverbindung (VII, X = C₅H₁₀N) liefert⁵⁾. Falls dieser Unterschied im Verhalten durch die Unbeweglichkeit des *meso*-Wasserstoffatoms in der letzteren Verbindung infolge seiner koordinierten Bindung mit dem Chloratom in 5-Stellung bewirkt würde, so müßte man erwarten, daß nur solche *Bz*-Chlor-10-brom-anthrone, die kein



Chloratom in 4- oder 5-Stellung besitzen, dem 10-Brom-anthron selbst in ihrem Verhalten gegen Piperidin gleichen, und nur diejenigen *Bz*-Chlor-10-brom-anthrone, die ein Chloratom in 4- oder 5-Stellung besitzen, Piperidinoverbindungen liefern würden. Diese Annahme hat sich experimentell als vollkommen zutreffend erweisen lassen; denn 4-Chlor-, 1.4-Dichlor- und 4.5-Dichlor-10-brom-anthron liefern Piperidinoverbindungen (V, VI und IX, X = C₅H₁₀N), während 1-Chlor-, 2-Chlor-, 3-Chlor- oder 1.8-Dichlor-10-brom-anthron (II, III, IV und VIII, X = Br) dies nicht tun.

Mit Ausnahme des 4.5-Dichlor-10-piperidino-anthrone geben alle diese Piperidino-anthrone rote Färbungen mit kaltem alkohol. Alkali, aber da sie alle nach 4-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade mit einem Gemisch von Acetanhydrid und Pyridin unverändert wiedergewonnen werden, scheint es, als ob die Piperidinogruppe die koordinierte Bindung nur in geringem Maße schwächt. Die Tatsache, daß die 4.5-Dichlor-Verbindung durch kaltes alkohol. Alkali nicht enolisiert wird, liefert eine Stütze für die kürzlich⁶⁾ ausgesprochene Vermutung, daß bei der 4.5-Dichlorverbindung das *meso*-Wasserstoffatom mit beiden Chloratomen koordiniert verbunden ist.

1.8-Dichlor-10-brom-anthron unterscheidet sich vom 4.5-Dichlor-10-brom-anthron auch in seinem Verhalten gegen Pyridin. Letzteres liefert leicht ein Pyridiniumsalz, während aus ersterem kein Pyridiniumsalz erhalten werden kann, obwohl 1.8-Dichlor-9-acetoxy-10-anthranlyl-(10)-pyridiniumbromid (XII) glatt durch ähnliche Behandlung mit Pyridin und Acetanhydrid entsteht⁷⁾.



⁴⁾ Barnett, Cook u. Grainger, Journ. chem. Soc. London **121**, 2067 [1922].

⁵⁾ Barnett, Cook u. Matthews, B. **58**, 982 [1925].

⁶⁾ Barnett u. Wiltshire, B. **63**, 1114 [1930].

⁷⁾ Barnett, Cook u. Matthews, B. **58**, 983 [1925].

IV. Die Bildung eines Alkyliden-anthrone (XIII) aus einem Anthron sollte durch die Anwesenheit von Chloratomen in 4- oder 5-Stellung beeinflusst werden, da die durch koordinierte Bindung mit einem dieser Chloratome hervorgerufene Reaktionsträgheit eines der *meso*-Wasserstoffatome des Anthrone die Bildung des Alkyliden-Derivats vermutlich verhindern wird. Allerdings wird die Reaktion zwischen einem Aldehyd und einem Anthron noch durch andere Faktoren stark beeinflusst⁸⁾, so daß man keinen sicheren Schluß aus dem Ausbleiben der Bildung einer Alkylidenverbindung ziehen kann. Es ist indessen bezeichnend, daß 1.8-Dichlor-anthron leicht ein Benzyliden-Derivat (XIV, R = C₆H₅) und ein Furfuryliden-Derivat (R = C₄H₃O) liefert, 1.5-Dichlor- und 4.5-Dichlor-anthron dagegen unter denselben Versuchs-Bedingungen unverändert wiedergewonnen werden.

Beschreibung der Versuche.

1.8-Dichlor-10-äthoxy-anthron (VIII, X = OC₂H₅): 5 g 1.8-Dichlor-10-brom-anthron und 5 g Calciumcarbonat wurden 3¹/₂ Stdn. unter Rückfluß mit 100 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt; dann wird die gelbe Lösung abgekühlt, mit Wasser verdünnt und der Niederschlag mit kalter, sehr verd. Salzsäure und mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Kochen in einem Gemisch von Methyl-äthyl-keton und Alkohol unter Zusatz von Tierkohle und etwas Calciumcarbonat wurde das Produkt aus Benzol umgelöst und so in farblosen Krystallen vom Schmp. 177° erhalten.

0.1496 g Sbst.: 0.3424 g CO₂, 0.0532 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₂Cl₂. Ber. C 62.5, H 3.91. Gef. C 62.4, H 3.95.

1.8-Dichlor-10-äthoxy-anthranyl-(9)-acetat (vgl. I): 3 g des obigen Äthoxy-anthrone wurden 1 Stde. auf dem Wasserbade mit 3 ccm Acetanhydrid und 10 ccm Pyridin erhitzt. Nachdem das Produkt abgekühlt und mit Wasser verdünnt worden war, wurde es mit Methylalkohol ausgewaschen und aus Cyclohexan umgelöst. Gelbe Krystalle, Schmp. 139°.

0.1525 g Sbst.: 0.3458 g CO₂, 0.0567 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₃Cl₂. Ber. C 61.9, H 4.01. Gef. C 61.8, H 4.13.

4.5-Dichlor-10-methoxy-anthron (IX, X = OCH₃): 4 g 4.5-Dichlor-10-brom-anthron und 4 g Calciumcarbonat wurden 4 Stdn. unter Rückfluß mit 100 ccm Methanol gekocht. Nach dem Abkühlen, Verdünnen mit Wasser und Auswaschen mit kalter, sehr verd. Salzsäure wurde das Reaktionsprodukt aus Cyclohexan umgelöst, wobei es in farblosen Krystallen vom Schmp. 136° erhalten wurde.

0.1503 g Sbst.: 0.3385 g CO₂, 0.0471 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₂Cl₂. Ber. C 61.4, H 3.41. Gef. C 61.4, H 3.48.

4.5-Dichlor-10-methoxy-anthranyl-(9)-acetat (vgl. I): Als 3 g des obigen Methoxy-anthrone 4 Stdn. auf dem Wasserbade mit 3 ccm Acetanhydrid und 10 ccm Pyridin erhitzt worden waren, fiel beim Verdünnen mit Wasser eine zähe Substanz aus, die bei der Behandlung mit Methanol erstarrte und nach dem Umlösen aus einem Gemisch von Benzol und Cyclohexan in gelben Krystallen vom Schmp. 178° gewonnen wurde.

0.1512 g Sbst.: 0.3365 g CO₂, 0.0501 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₃Cl₂. Ber. C 60.9, H 3.58. Gef. C 60.7, H 3.68.

⁸⁾ Padova, Compt. rend. Acad. Sciences 141, 857 [1905]; Ann. Chim. Phys. [8] 19, 353 [1910].

4.5-Dichlor-10-äthoxy-anthron (IX, X = OC₂H₅): Diese Verbindung wurde auf dieselbe Weise wie die oben beschriebene isomere 1.8-Dichlor-Verbindung erhalten. Nach dem Kochen in Aceton-Lösung mit Tierkohle wurden nach dem Umlösen aus Cyclohexan farblose Krystalle vom Schmp. 142° gewonnen.

0.1496 g Sbst.: 0.3429 g CO₂, 0.0528 g H₂O.
C₁₈H₁₂O₂Cl₂. Ber. C 62.5, H 3.97. Gef. C 62.5, H 3.92.

4.5-Dichlor-10-äthoxy-anthranyl-(9)-acetat (vgl. I): Nach 4-stdg. Erwärmen von 3 g des obigen Äthoxy-anthrone mit 3 ccm Acetanhydrid und 10 ccm Pyridin auf dem Wasserbade wurde beim Verdünnen mit Wasser ein zähes Produkt erhalten, das bei der Behandlung mit Methanol fest wurde und nach dem Umlösen aus einem Gemisch von Benzol und Cyclohexan gelbe Krystalle vom Schmp. 155° bildete.

0.1504 g Sbst.: 0.3409 g CO₂, 0.0544 g H₂O.
C₁₈H₁₄O₅Cl₂. Ber. C 61.9, H 4.01. Gef. C 61.8, H 4.02.

1-Chlor-10-nitro-anthron (II, X = NO₂): 10 g 1-Chlor-anthranylacetat wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und nach dem Abkühlen 4 g mit 10 ccm Eisessig verdünnte Salpetersäure (*d* = 1.42) hinzugefügt. Unter Wärme-Entwicklung begann eine Reaktion, die durch vorsichtiges Erwärmen auf 65° zu Ende geführt wurde. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag gesammelt und aus Benzol umkrystallisiert. Er war dann fast farblos und zersetzte sich heftig beim Erhitzen auf 157° in Übereinstimmung mit den Angaben von Speitel⁹⁾, der die Verbindung durch direkte Nitrierung von 1-Chlor-anthron erhielt.

1-Chlor-10-nitro-anthranyl-(9)-acetat: 5 g 1-Chlor-10-nitro-anthron wurden in 20 ccm Pyridin suspendiert und 5 ccm, mit 10 ccm Pyridin verdünntes Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur hinzugefügt, wobei die dunkelrote Färbung verschwand, das Anthron völlig in Lösung ging und gelbe Krystalle ausfielen. Nach etwa 3 Min. wurden diese gesammelt, mit Äther ausgewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Sie schmolzen dann bei 194° zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

0.6035 g Sbst.: 23.8 ccm N (16°, 757 mm).
C₁₆H₁₀O₄NCl. Ber. N 4.44. Gef. N 4.57.

2-Chlor-10-nitro-anthron (III, X = NO₂): Als 5.4 g 2-Chlor-anthranylacetat mit 50 ccm Eisessig, dem 2 g Salpetersäure (*d* = 1.42) zugesetzt worden waren, erwärmt wurden, löste sich bei 60° alles auf, und beim Abkühlen schieden sich Krystalle ab. Diese waren nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Cyclohexan fast farblos und zersetzten sich heftig bei etwa 130°.

0.4530 g Sbst.: 19.7 ccm N (15°, 761 mm).
C₁₄H₈O₃NCl. Ber. N 5.10. Gef. N 5.10.

2-Chlor-10-nitro-anthranyl-(9)-acetat: Wurde aus 2-Chlor-10-nitro-anthron durch Acetylieren nach der oben beschriebenen Pyridin-Essigsäure-Methode erhalten. Nach dem Auswaschen mit Methanol und Äther wurden die gelben Krystalle aus Benzol umgelöst; sie schmolzen dann bei 196°.

0.6165 g Sbst.: 23.5 ccm N (16°, 764 mm).
C₁₈H₁₀O₄NCl. Ber. N 4.44. Gef. N 4.46.

⁹⁾ Dissertat., Mülhausen 1929.

3-Chlor-10-nitro-anthron (IV, X = NO₂): Diese Verbindung wurde durch Nitrieren von 3-Chlor-anthranylacetat in derselben Weise wie die oben beschriebene isomere 2-Chlor-Verbindung dargestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz das fast farblose Produkt unter heftiger Zers. bei 153°.

0.4615 g Sbst.: 20.4 ccm N (16°, 754 mm).

C₁₄H₈O₃NCl. Ber. N 5.10. Gef. N 5.12.

3-Chlor-10-nitro-anthranyl-(9)-acetat: Die Acetylierung von 3-Chlor-10-nitro-anthron wurde ebenfalls nach der oben beschriebenen Pyridin-Acetanhydrid-Methode ausgeführt. Das gelbe Produkt besaß, aus Benzol umkrystallisiert, den Schmp. 185°.

0.6030 g Sbst.: 23.2 ccm N (16°, 759 mm).

C₁₈H₁₀O₄NCl. Ber. N 4.44. Gef. N 4.48.

4-Chlor-10-nitro-anthron (V, X = NO₂): Beim Zufügen von 2 g Salpetersäure ($d = 1.42$), die mit 5 ccm Eisessig verdünnt sind, zu einer durch schnelles Abkühlen einer Lösung von 5.4 g 4-Chlor-anthranylacetat in 20 ccm Eisessig erhaltenen Suspension löst sich das Acetat unter Wärme-Entwicklung. Die beim Abkühlen ausfallenden Krystalle wurden aus Eisessig bei 80° und aus Benzol umgelöst; das fast farblose Produkt schmolz unter geringer Zers. bei 134° und nicht, wie Speitel (l. c.), der die Verbindung durch direktes Nitrieren von 4-Chlor-anthron herstellte, angibt, bei 126°.

1.8-Dichlor-10-nitro-anthron (VIII, X = NO₂): Als 6.3 g 1.8-Dichlor-anthranylacetat mit 50 ccm Eisessig, der 2 g Salpetersäure ($d = 1.42$) enthält, auf 75° erwärmt wurden, veränderte das Acetat sein Aussehen, löste sich jedoch nicht. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt 1 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, dann der Niederschlag gesammelt, mit Wasser und mit Methanol ausgewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Toluol, in welchem der fast farblose Nitrokörper ziemlich wenig löslich ist, erfolgt bei 183° Schmelzen unter heftiger Zers.

0.5132 g Sbst.: 19.4 ccm N (15°, 765 mm).

C₁₄H₇O₃NCl₂. Ber. N 4.55. Gef. N 4.46.

4.5-Dichlor-10-nitro-anthron (IX, X = NO₂): Als 3 g 4.5-Dichlor-anthranylacetat mit 30 ccm Eisessig, der 1 g Salpetersäure ($d = 1.42$) enthält, erwärmt wurden, löste sich die Substanz bei 75°, und beim Abkühlen schieden sich Krystalle aus, die nach dem Umlösen aus Benzol fast farblos waren und bei 145° unter Zers. schmolzen.

0.1509 g Sbst.: 0.3036 g CO₂. — C₁₄H₇O₃NCl₂. Ber. C 54.6. Gef. C 54.9.

2-Chlor-10-brom-anthron (III, X = Br): Beim langsamen Zufügen von 6.4 g mit Schwefelkohlenstoff verdünntem Brom zu einer Suspension von 9.2 g 2-Chlor-anthron in Schwefelkohlenstoff erfolgte in einer Kältemischung schnell Bromierung unter Bildung eines grünen Reaktionsproduktes. Die grüne Farbe verschwand jedoch schnell; der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit Petroläther aus Benzol umkrystallisiert. Das fast farblose Produkt schmolz unter heftiger Zers. bei ca. 160°.

0.1525 g Sbst.: 0.3058 g CO₂, 0.0365 g H₂O.

C₁₄H₈OClBr. Ber. C 54.6, H 2.60. Gef. C 54.7, H 2.66.

2.2'-Dichlor-dianthrachinon: 3 ccm mit dem gleichen Volumen Chloroform verdünntes Piperidin wurden zu 3 g in 5 ccm Chloroform suspendiertem 2-Chlor-10-brom-anthron gefügt. Nachdem das Gemisch 2 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen worden war, wurde Methanol zugesetzt, der Niederschlag gesammelt, mit Methanol ausgewaschen und zuerst aus Xylol, dann aus Benzol umgelöst. Die gelben Krystalle schmolzen bis 300° noch nicht. Sie werden beim Reiben grün und gaben in heißen Lösungsmitteln grüne Lösungen.

0.0660 g Sbst.: 0.1793 g CO₂, 0.0196 g H₂O.

C₂₈H₁₄O₂Cl₂. Ber. C 74.2, H 3.09. Gef. C 74.1, H 3.30.

3-Chlor-10-brom-anthron (IV, X = Br): Beim langsamen Zufügen von 5 g mit Schwefelkohlenstoff verdünntem Brom zu 7 g in Schwefelkohlenstoff suspendiertem 3-Chlor-anthron fand in einer Kältemischung schnell Bromierung statt unter vorübergehender Bildung einer grünen Substanz. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Auswaschen mit Petroläther durch Umlösen aus Benzol und aus Cyclohexan gereinigt; es fiel dann in schwach gelben Krystallen aus, die unter heftiger Zers. bei ca. 160° schmolzen.

0.1523 g Sbst.: 0.3060 g CO₂, 0.0378 g H₂O.

C₁₄H₈OClBr. Ber. C 54.6, H 2.60. Gef. C 54.8, H 2.76.

3.3'-Dichlor-dianthrachinon: Beim Zufügen von 3 ccm mit dem gleichen Volumen Chloroform verdünntem Piperidin zu 3 g in 5 ccm Chloroform suspendiertem 3-Chlor-10-brom-anthron fiel eine gelbe Substanz aus, die nach dem Auswaschen mit Methanol aus Xylol umkrystallisiert wurde. Sie schmolz bei 300° noch nicht, gab in heißen Lösungsmitteln grüne Lösungen, und auch die Krystalle wurden beim Reiben grün.

0.1520 g Sbst.: 0.4138 g CO₂, 0.0444 g H₂O.

C₂₈H₁₄O₂Cl₂. Ber. C 74.2, H 3.09. Gef. C 74.2, H 3.25.

4-Chlor-10-piperidino-anthron (V, X = C₅H₁₀N): Beim Zufügen von 2.5 ccm mit dem gleichen Volumen Chloroform verdünnten Piperidin zu 2.5 g in 5 ccm Chloroform suspendiertem 4-Chlor-10-brom-anthron setzte sofort unter starker Wärme-Entwicklung Reaktion ein. Nachdem das Produkt 1 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen geblieben war, wurde Methanol zugesetzt und der ausgefallene Niederschlag aus Benzol umkrystallisiert. Die fast farblosen Krystalle schmolzen bei 191°.

0.1520 g Sbst.: 0.4084 g CO₂, 0.0856 g H₂O.

C₁₉H₁₈ONCl. Ber. C 73.2, H 5.78. Gef. C 73.3, H 6.11.

1.4-Dichlor-10-piperidino-anthron (VI, X = C₅H₁₀N): Als mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom (1 Mol.) langsam zu in Schwefelkohlenstoff suspendiertem 1.4-Dichlor-anthron hinzugefügt wurde, bildete sich in einer Kältemischung schnell eine Bromverbindung, die nach dem Auswaschen mit Petroläther bei 190° unt. Zers. schmolz. Ohne weitere Reinigung wurden 2.5 g dieser Verbindung in 5 ccm Chloroform suspendiert und mit 2.5 ccm mit dem gleichen Volumen Chloroform verdünntem Piperidin versetzt. Nach 30 Min. wurde Methanol zugesetzt und der Niederschlag aus Benzol und aus Cyclohexan umkrystallisiert. Das fast farblose Produkt schmolz bei 162°.

0.1508 g Sbst.: 0.3646 g CO₂, 0.0720 g H₂O.

C₁₉H₁₇ONCl₂. Ber. C 65.9, H 4.91. Gef. C 65.9, H 5.31.

4.5-Dichlor-10-piperidino-anthron (IX, X = C₅H₁₀N): Die Verbindung wurde in der üblichen Weise durch Einwirkung von Piperidin

auf in Chloroform suspendiertes 4,5-Dichlor-10-brom-anthron erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Cyclohexan schmolz das Produkt für sich und im Gemisch mit einer auf andere Weise dargestellten Probe¹⁰⁾ bei 189°.

1.8 - Dichlor - 9 - acetyloxy - anthranyl - (10) - pyridinium-bromid (XII): 5 g 1.8-Dichlor-10-brom-anthron wurden 15 Min. auf dem Wasserbade mit einem Gemisch von 10 ccm Pyridin und 4 ccm Acetanhydrid erhitzt. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Alkohol und Äther wurde der Niederschlag gesammelt, mit Äther ausgewaschen und dann mit siedendem, mit Bromwasserstoffsäure angesäuertem Wasser extrahiert. Die gelben Krystalle, die sich beim Abkühlen aus dem Filtrat ausschieden, wurden durch Umlösen aus Alkohol gereinigt. Sie waren schwach hygroscopisch und schmolzen nicht unter 300°.

Die zur Analyse benutzte Probe war bei 110° getrocknet worden.

0.1550 g Sbst.: 0.3028 g CO₂, 0.0521 g H₂O. — 0.6387 g Sbst.: 0.0111 g H₂O (bei 160°). (C₂₁H₁₄O₂NCl₂Br)₂ + H₂O. Ber. C 53.4, H 3.18, H₂O 1.90. Gef. C 53.3, H 3.73, H₂O 1.74.

4.5-Dichlor-anthranylpyridiniumbromid: 3.5 g 4.5-Dichlor-10-brom-anthron wurden zu 10 ccm in einer Kältemischung gekühltem Pyridin gefügt. Nach 1 Stde. wurde ein Gemisch von Alkohol und Äther zugesetzt und der Niederschlag wiederholt aus Methanol + Äther umkrystallisiert. Dieses Pyridiniumsalz ist indessen schwer rein zu erhalten, und die analysierte Probe, die bei 192° unter heftiger Zers. schmolz, enthielt scheinbar nach dem Trocknen bei 110° noch Lösungsmittel.

0.1538 g Sbst.: 0.3034 g CO₂, 0.0473 g H₂O.

C₁₉H₁₂ONCl₂Br. Ber. C 54.2, H 2.85. Gef. C 53.8, H 3.42.

1.8-Dichlor-10-benzyliden-anthron (XIV; R = C₆H₅): 5.2 g 1.8-Dichlor-anthron, 3 ccm Benzaldehyd und 6 Tropfen Piperidin wurden 4 Stdn. mit 15 ccm Pyridin gekocht. Die Lösung wurde dann mit Methanol verdünnt und der Niederschlag erst aus einem Gemisch von Methanol und Aceton, dann aus Eisessig und schließlich aus Aceton umgelöst. Die gelben Krystalle schmolzen bei 153°.

0.1505 g Sbst.: 0.3962 g CO₂, 0.0474 g H₂O.

C₂₁H₁₂OCl₂. Ber. C 71.8, H 3.42. Gef. C 71.8, H 3.50.

1.8-Dichlor-10-furyliden-anthron (XIV; R = C₄H₃O): 5.2 g 1.8-Dichlor-anthron, 3 ccm Furfurol und 6 Tropfen Piperidin wurden 4 Stdn. mit 15 ccm Pyridin unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von Methanol und Abkühlen wurde der Niederschlag aus Methanol + Aceton und schließlich aus Alkohol umgelöst. Die dunkelgelben Krystalle schmolzen bei 184° zu einer roten Flüssigkeit.

0.1548 g Sbst.: 0.3780 g CO₂, 0.0436 g H₂O.

C₁₉H₁₀O₂Cl₂. Ber. C 66.9, H 2.93. Gef. C 66.6, H 3.13.

Wenn man 1,5-Dichlor- und 4,5-Dichlor-anthron unter den eben beschriebenen Versuchsbedingungen mit Benzaldehyd und Furfurol behandelt, so werden sie unverändert wiedergewonnen.

Der eine von uns (E. de Barry Barnett) spricht den Imperial Chemical Industries Ltd. für die Überlassung von 1,8-Dichlor-anthrachinon und für die zur Durchführung dieser Untersuchung gewährte Unterstützung seinen Dank aus.

¹⁰⁾ Barnett, Cook u. Matthews, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 78 [1926].