

über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Bräunlich-gelbe, mikroskopische Krystalle.

0.0531 g Sbst.: 12.7 ccm N (18°, 750 mm). — 0.3384 g Sbst.: 0.0605 g Fe₂O₃. — 0.1900 g Sbst.: 0.1192 g AgCl.

C₁₅H₂₁N₉Cl₂Fe. Ber. N 27.77, Fe 12.30, Cl 15.62.

Gef. „ 27.69, „ 12.50, „ 15.52.

Tri-[α -pyridyl-hydrazin]-Ferrichlorid: Die eben beschriebene Ferro-Verbindung wird in trockenem Methylalkohol, der etwas mehr als die äquivalente Menge Chlorwasserstoff enthält, unter Luft-Abschluß gelöst. Dann leitet man unter ständigem Schütteln einen trocknen Luft-Strom über die Flüssigkeit, bis sie violett wird. Hierauf wird mit Äther gefällt. Nach einigem Stehen wird mehrmals mit Äther gewaschen und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Hygroskopische, sehr kleine, violette Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton. Beständig gegen verd. Säuren. Durch Natronlauge wird die Verbindung, besonders in der Wärme, unter Abscheidung von Ferrihydroxyd rasch zerstört.

0.0570 g Sbst.: 12.7 ccm N (23°, 750 mm). — 0.1364 g Sbst.: 0.0228 g Fe₂O₃. — 0.2738 g Sbst.: 0.2374 g AgCl.

C₁₈H₂₁N₉Cl₃Fe. Ber. N 25.76, Fe 11.41, Cl 21.73.

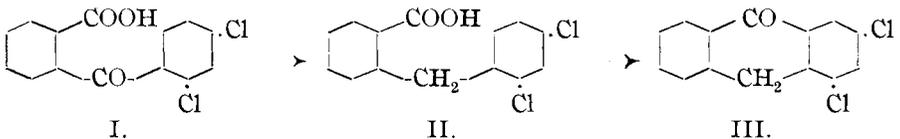
Gef. „ 25.37, „ 11.69, „ 21.45.

378. Edward de Barry Barnett, Norman Frederick Goodway und John William Watson: Beiträge zur Kenntnis der Anthracen-Derivate (X. Mitteil.).

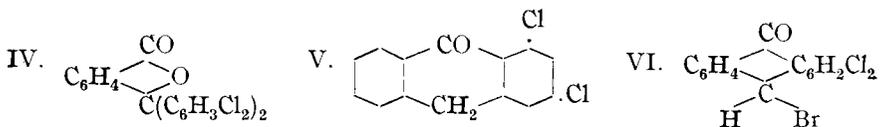
[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1933.)

I. Die Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit *m*-Dichlorbenzol¹⁾ führt zur 2.4-Dichlor-benzophenon-carbonsäure-(2') (I), wenn auch gleichzeitig beträchtliche Mengen eines Nebenproduktes, höchstwahrscheinlich 3.3-Bis-[2'.4'-dichlor-phenyl]-phthalid (IV), entstehen. Durch Reduktion der Phthaloylsäure und darauffolgende Dehydratation der entstandenen Diphenyl-methan-carbonsäure (II) wird 2.4-Dichlor-anthron (III) erhalten:

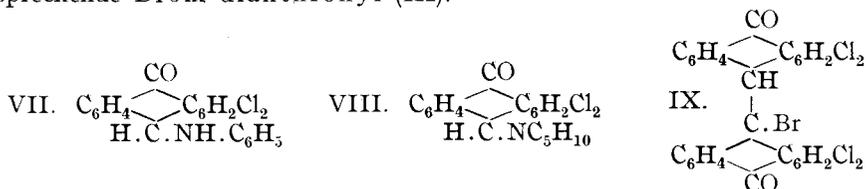


Durch Reduktion von 1.3-Dichlor-anthrachinon mit Aluminium-Pulver und konz. Schwefelsäure entsteht ein isomeres Dichlor-anthron, das 1.3-Dichlor-anthron (V) sein muß.

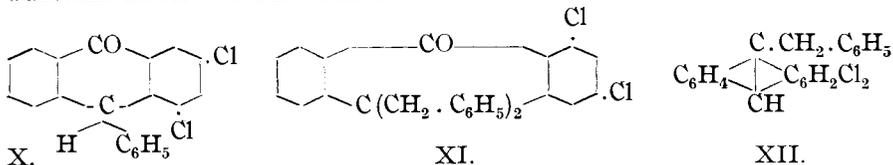


¹⁾ Goldberg, Journ. chem. Soc. London 1931, 2829.

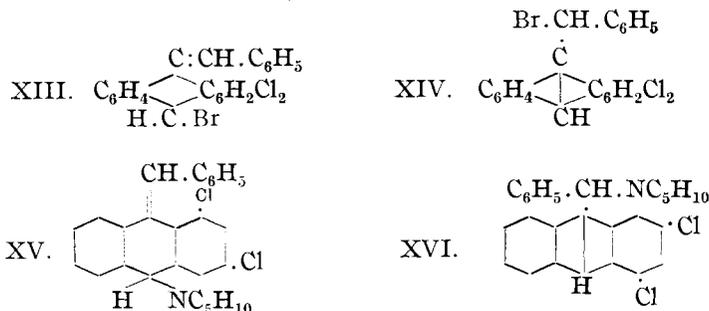
Beide Anthrone liefern glatt Brom-Verbindungen (VI), die mit Anilin die entsprechenden Anilino-anthrone ergeben (VII). In ihrem Verhalten gegen Piperidin unterscheiden sie sich jedoch. Während 2,4-Dichlor-10-brom-anthron eine gut definierte Piperidino-Verbindung (VIII) liefert, erhält man aus dem isomeren 1,3-Dichlor-10-brom-anthron, das also in dieser Beziehung dem 10-Brom-anthron selbst gleicht²⁾, nur das entsprechende Brom-dianthronyl (IX).



Der Einfluß des Chloratoms in 4-Stellung zeigt sich auch in dem Verhalten der Isomeren gegen Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid: 2,4-Dichlor-10-brom-anthron liefert glatt 2,4-Dichlor-10-phenyl-anthron (X), während 1,3-Dichlor-10-brom-anthron nur harzige Produkte ergibt. Die Anthrone verhalten sich auch abweichend beim Kochen mit Benzylchlorid und Alkali, wobei 1,3-Dichlor-anthron die Dibenzylverbindung (XI) in guter Ausbeute liefert und so dem Anthron gleicht, während 2,4-Dichlor-anthron nur harzige Produkte ergab, aus denen keine krystalline Substanz isoliert werden konnte.



Bei der Behandlung beider Anthrone mit Benzyl-magnesiumchlorid und der darauffolgenden Dehydratation der entstandenen (nicht isolierten) Dihydro-anthranole wurden die Benzyl-dichlor-anthracene (XII) erhalten. Diese lieferten bei der Bromierung Monobromverbindungen mit reaktionsfähigem Bromatom, die wahrscheinlich aus einem tautomeren Gemisch von XIII und XIV³⁾ bestanden.



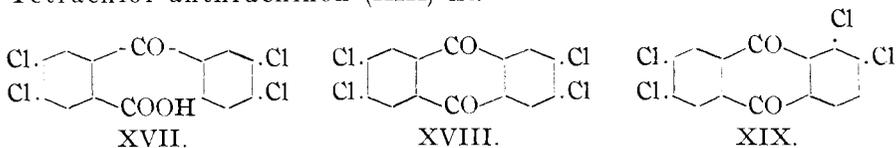
²⁾ Barnett, Cook u. Grainger, Journ. chem. Soc. London **121**, 2059 [1922].

³⁾ Barnett u. Mitarbeiter, B. **59**, 2864 [1926], **60**, 2353 [1927], **62**, 423, 1969, 3063, 3072 [1929], **63**, 472, 1114 [1930], **64**, 1572 [1931].

Der relative Betrag der vorhandenen Tautomeren ist indessen wahrscheinlich in beiden Fällen sehr verschieden, da die 1.3-Dichlor-Verbindung bei der Behandlung mit Piperidin ein farbloses Piperidin-Derivat (XV) liefert, während die 2.4-Dichlor-Verbindung ein gelbes Piperidin-Derivat (XVI) ergibt.

Die bei der Nitrierung der Anthranol-acetate erhaltenen Nitro-anthrone gehorchen der Regel, daß ein Nitro-anthron in Pyridin-Lösung nur acetyliert werden kann, wenn kein Chloratom in *peri*-Stellung zur Nitrogruppe vorhanden ist⁴⁾.

II. 4.5-Dichlor-phthalsäure-anhydrid kondensiert sich mit *o*-Dichlor-benzol zu einer Phthaloylsäure (XVII), aus der durch Dehydratation zwei Tetrachlor-anthrachinone erhalten werden. Obwohl ein direkter Beweis für die Orientierung der Chloratome nicht erbracht worden ist, erscheint es doch ziemlich sicher, daß das weniger lösliche Isomere mit dem höheren Schmp. die symmetrische Struktur besitzt (XVIII), das zweite, nur in sehr geringer Ausbeute erhaltene Isomere dagegen 1.2.6.7-Tetrachlor-anthrachinon (XIX) ist.



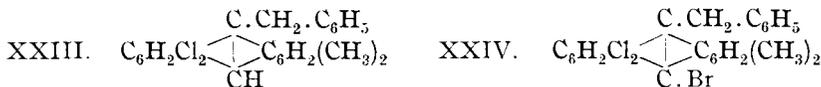
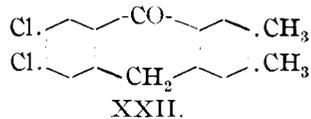
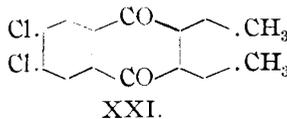
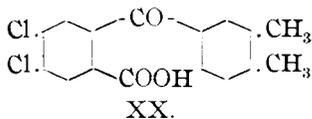
Wegen seiner fast vollständigen Unlöslichkeit in konz. Schwefelsäure erwies sich die Reduktion des 2.3.6.7-Tetrachlor-anthrachinons nach der üblichen Aluminium-Pulver-Methode als nicht gangbar, da selbst nach längerer Behandlung die Ausbeute an Anthron 5% nicht überstieg. Ein Versuch, das Anthron durch Reduktion und nachfolgende Dehydratation der Phthaloylsäure zu gewinnen, mißlang ebenfalls, da die Reduktion über die Oxy-säure-Stufe hinaus äußerst langsam verlief und von Chlor-Verlust begleitet war.

III. 4.5-Dichlor-phthalsäure-anhydrid kondensiert sich sehr glatt mit *o*-Xylol, und die entstandene Phthaloylsäure (XX) liefert bei der Dehydratation als Hauptprodukt ein Chinon, das, wie fast sicher anzunehmen ist, das 6.7-Dichlor-2.3-dimethyl-anthrachinon darstellt (XXI). Letzteres läßt sich nach der Aluminium-Pulver-konz.-Schwefelsäure-Methode glatt zum Anthron (XXII) reduzieren, eine weitere Reduktion mit Zink-Staub und Alkali jedoch führt unter Chlor-Verlust zum 6-Chlor-2.3-dimethyl-anthracen. Dieser Chlor-Verlust ist unerwartet, da sowohl 2.3-Dichlor- als auch 2.3-Dimethyl-anthron glatt und schnell zu dem entsprechenden Anthracen reduziert werden, wenn auch die Reduktion von 2.3-Dichlor-anthrachinon durch Zinkstaub und Ätzalkali oder Ammoniak über die Anthrachinol-Stufe hinaus äußerst langsam erfolgt und, besonders, wenn Ätzalkali angewandt wird, unter Chlor-Abspaltung zur Bildung von 2-Chlor-anthracen⁵⁾ führen könnte. 6.7-Dichlor-2.3-dimethyl-anthron wird durch Benzyl-magnesiumchlorid und darauffolgende Wasser-

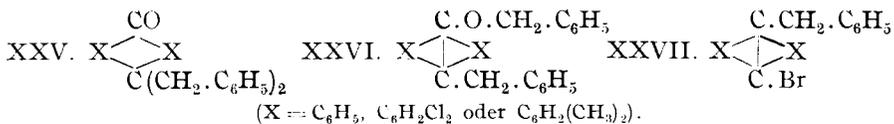
⁴⁾ Barnett u. Hewett, Journ. chem. Soc. London **1932**, 1452.

⁵⁾ vergl. Barnett, Matthews u. Wiltshire, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 558 [1926].

Abspaltung leicht in 6,7-Dichlor-2,3-dimethyl-9-benzyl-anthracen (XXIII) übergeführt. Diese Verbindung läßt sich sehr glatt bromieren zu einem gelben, fluoreszierenden Monobrom-Derivat, dem wegen des unbeweglichen Bromatoms die Formel XXIV zugeschrieben werden muß.



Wie bereits bekannt, liefert 2,3-Dimethyl-anthron mit Benzylchlorid und Alkali die 10,10-Dibenzyl-Verbindung (XXV)⁶⁾, während 2,3-Dichlor-anthron den Benzyl-anthranol-benzyläther ergibt (XXVI)⁷⁾; nunmehr hat sich herausgestellt, daß beim 6,7-Dichlor-2,3-dimethyl-anthron beide Reaktions-Typen verwirklicht werden.



IV. Die Synthese des 2,3,6,7-Tetramethyl-anthracens und seines Chinons ist von Morgan und Coulson⁸⁾ durchgeführt worden, allerdings nach Methoden, die zur Darstellung dieser Substanzen in größeren Mengen nicht geeignet sind. Wir haben jetzt festgestellt, daß 2,3,6,7-Tetramethyl-anthracen leicht aus Methylenchlorid und *o*-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten werden kann, nach der von Friedel und Crafts⁹⁾ eingeführten, allerdings auf *o*-Xylol bis jetzt noch nicht angewandten Methode. Der Kohlenwasserstoff läßt sich leicht zum 9,10-Dibrom-Derivat bromieren und zum Chinon oxydieren. Letzteres ist nach den Angaben von Morgan und Coulson sehr widerstandsfähig gegen Reduktion, gibt mit Zink-Staub und Alkali keine rote Färbung und liefert bei der Reduktion mit Aluminium-Pulver und konz. Schwefelsäure nicht das Anthron, sondern ein Dianthranol-Derivat. Diese Angaben sind jedoch nicht richtig; vielmehr erfolgt die Reduktion zum Anthrachinol und weiter zum Kohlenwasserstoff beim Kochen mit Zink-Staub und Alkali schnell und leicht, wenn das Chinon zuvor in einen fein verteilten Zustand übergeführt wird, was entweder durch Zerreiben oder durch Eingießen seiner konz. schwefelsauren Lösung in Wasser geschehen kann. Die Reduktion des Chinons zum Anthron nach der üblichen Aluminium-Pulver-konz.-Schwefelsäure-Methode machte keine Schwierigkeiten. Morgan und Coulson, die das Anthron auf anderem Wege erhielten, geben an, daß es bei der Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid

⁶⁾ Barnett u. Hewett. Journ. chem. Soc. London **1932**, 1452.

⁷⁾ Barnett, Goodway u. Savage. B. **64**, 2185 [1931].

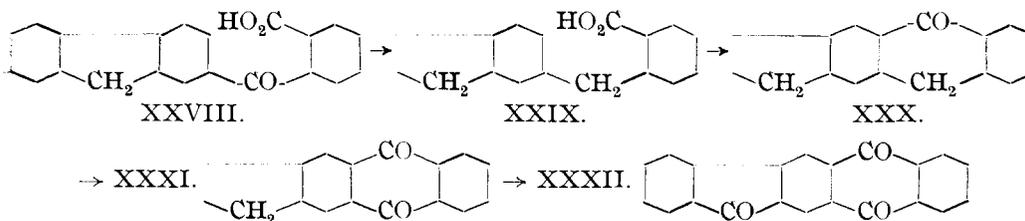
⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **1931**, 2323.

⁹⁾ Bull. Soc. chim. France [2] **41**, 323 [1884]; Ann. Chim. Phys. [6] **11**, 264 [1887].

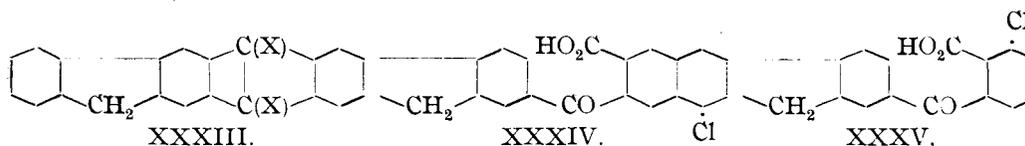
und Pyridin kein normales Acetat liefert. Diese Angabe ist ebenfalls nicht richtig, da die Acetylierung glatt erfolgt und ein normales Produkt ergibt. Mit Benzylchlorid und Alkali liefert das Anthron 10.10-Dibenzyl-anthron; bei der Behandlung mit Benzyl-magnesiumchlorid und der nachfolgenden Dehydratation des (nicht isolierten) Dihydro-anthranols entsteht 2.3.6.7-Tetramethyl-9-benzyl-anthracen. Dieser Kohlenwasserstoff ergibt bei der Bromierung eine Monobrom-Verbindung, der wegen des unbeweglichen Bromatoms Formel XXVII zugeschrieben werden muß.

Von den 16, bis jetzt in unseren Laboratorien untersuchten Derivaten des 9-Benzyl-anthracens, die eine oder mehrere Methylgruppen oder Chloratome in den seitlichen Ringen enthalten, verhalten sich nur 6 wie das 9-Benzyl-anthracen selbst, indem sie bei der Bromierung die normale 10-Brom-Verbindung als einziges Produkt ergeben. Es sind dies alles Verbindungen, bei denen kein Substituent in irgendeiner α -Stellung vorhanden ist. Die übrigen 10 Derivate liefern Bromverbindungen mit reaktionsfähigem Bromatom, wenn auch 1-Chlor-9-benzyl-anthracen gleichzeitig das normale 1-Chlor-10-brom-9-benzyl-anthracen ergibt. Die Struktur des Bromierungs-Produktes eines *meso*-Benzyl-anthracens scheint daher von der Stellung der Substituenten in den seitlichen Kernen abzuhängen, indem α -Substituenten zur Bildung von Verbindungen mit reaktionsfähigem Bromatom führen, wobei es nichts ausmacht, ob der Substituent in der *peri*-Stellung zur Benzylgruppe oder zum *meso*-Wasserstoffatom steht.

V. Fluoren kondensiert sich mit Phthalsäure-anhydrid¹⁰⁾, und aus der entstandenen Phthaloylsäure (XXVIII) entsteht durch Reduktion zu XXIX und nachfolgende Dehydratation mit Zinkchlorid ein Anthron. Da dieses bei der Oxydation zuerst ein Phthaloyl-fluoren und dann ein Phthaloyl-fluorenon liefert, das in seinen Eigenschaften mit dem von Ullmann und Dasgupta¹¹⁾ auf anderem Wege hergestellten *lin.*-Phthaloyl-fluorenon übereinstimmt, kommen dem Anthron und dem Phthaloyl-fluoren die Formeln XXX und XXXI zu.



Das Anthron läßt sich durch Zink-Staub und Alkali glatt zum Kohlenwasserstoff (XXXIII, X = H) reduzieren, und dieser reagiert sofort mit Brom unter Bildung der Dibrom-Verbindung (XXXIII, X = Br).



¹⁰⁾ Goldschmidt u. Lipschütz, B. 36, 4034 [1903].

¹¹⁾ B. 47, 566 [1914].

3.6-Dichlor-phthalsäure-anhydrid kondensiert sich ebenfalls leicht mit Fluoren, doch kann bei der entstandenen Phthaloylsäure, wie bei der aus Phthalsäure-anhydrid selbst erhaltenen, kein Ringschluß vollzogen werden, und bei der Reduktion verliert sie eines ihrer Chloratome. Die entstandene Monochlor-säure muß Formel XXXIV oder XXXV haben; doch konnte dies wegen der geringen Ausbeute an reiner Substanz nicht genau festgestellt werden.

Beschreibung der Versuche.

2.4-Dichlor-benzophenon-carbonsäure-(2') (I) und 3.3-Bis-[2'.4'-dichlor-diphenyl]-phthalid (IV): Die Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit *m*-Dichlor-benzol wurde, wie von Goldberg (l. c.) beschrieben, ausgeführt, wobei sehr wenig Phthaloylsäure entstand, wenn Tetrachlor-äthan anstatt einer Überschusses von *m*-Dichlor-benzol als Lösungsmittel angewandt wurde. Das braune, sandige, in Natriumcarbonat unlösliche Nebenprodukt wurde zunächst aus etwas Chromsäure enthaltendem Eisessig, dann aus Aceton und schließlich aus Cyclohexan umgelöst. Es war dann farblos und schmolz bei 176°.

0.1862 g Sbst.: 0.3860 g CO₂, 0.0438 g H₂O. — 0.2002 g Sbst.: 0.2699 g AgCl.

C₂₀H₁₀O₂Cl₄. Ber. C 56.6, H 2.35, Cl 33.5. Gef. C 56.5, H 2.62, Cl 33.4.

Versuche, diese Substanz nach der Hydrolyse mit Zink-Staub und Alkali zu reduzieren, blieben erfolglos.

2'.4'-Dichlor-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (II): Die Phthaloylsäure (20 g), konz. Ammoniak (120 ccm), Wasser (60 ccm), Zink-Staub (60 g) und konz. Kupfersulfat-Lösung (10 ccm) wurden 50 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Produkt wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und nach dem Wiederausfällen aus seiner filtrierten Natriumcarbonat-Lösung aus Methanol und Cyclohexan umgelöst. Schmp. 128°.

0.1133 g Sbst.: 0.2493 g CO₂, 0.0374 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₂Cl₂. Ber. C 59.8, H 3.56. Gef. C 60.0, H 3.67.

2.4-Dichlor-anthron (III): Die obige Säure (15 g) wurde unter Kühlung zu 150 ccm konz. Schwefelsäure hinzugefügt, das Ganze 4 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen und dann in sehr viel Wasser gegossen. Nach dem Umlösen aus wäßrigem Aceton und aus Cyclohexan schmolz das gelbe Produkt bei 161°.

0.1040 g Sbst.: 0.2437 g CO₂, 0.0278 g H₂O.

C₁₄H₈OCl₂. Ber. C 63.9, H 3.04. Gef. C 63.9, H 2.97.

2.4-Dichlor-anthranol-Acetat wurde aus dem Anthron nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode erhalten und schmolz nach dem Umlösen aus Cyclohexan bei 170°.

0.2229 g Sbst.: 0.5133 g CO₂, 0.0674 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₂Cl₂. Ber. C 62.9, H 3.28. Gef. C 62.8, H 3.36.

2.4-Dichlor-10-brom-anthron (VI): Mit 25 ccm Schwefelkohlenstoff verd. Brom (3.3 g) wurde langsam zu 5 g des in 30 ccm Schwefelkohlenstoff suspendierten Anthrons hinzugefügt und die Lösung, nachdem sie 1 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen war, mit Petroläther verdünnt. Die nach dem Umlösen aus Cyclohexan erhaltenen gelben Krystalle schmolzen bei 157°.

0.3101 g Sbst.: 0.5564 g CO₂, 0.0560 g H₂O.

C₁₄H₇OCl₂Br. Ber. C 49.1, H 2.05. Gef. C 48.9, H 2.01.

2.4-Dichlor-10-anilino-anthron (VII): 1 g des Brom-anthrone und 3 ccm Anilin wurden 1 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, dann Methanol hinzugefügt und das Produkt nach dem Auswaschen mit Methanol aus wäßrigem Aceton und aus Benzol-Petroläther umgelöst. Die gelben Krystalle schmolzen bei 187°.

0.1748 g Sbst.: 0.4352 g CO₂, 0.0622 g H₂O.

C₂₀H₁₃ONCl₂. Ber. C 67.8, H 3.67. Gef. C 67.9, H 3.95.

2.4-Dichlor-10-piperidino-anthron (VIII): 1.4 g des Brom-anthrone in 4 ccm Chloroform wurden allmählich in einer Kälte-Mischung mit 1.4 ccm Piperidin (mit 1.4 ccm Chloroform verdünnt) versetzt. Nach 30 Min. (bei gewöhnlicher Temperatur) wurde das Chloroform im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Methanol ausgewaschen und aus wäßrigem Aceton und aus Cyclohexan-Petroläther umgelöst. Die farblosen Krystalle schmolzen bei 154°.

0.1494 g Sbst.: 0.3604 g CO₂, 0.0688 g H₂O.

C₁₉H₁₇ONCl₂. Ber. C 65.9, H 4.91. Gef. C 65.8, H 5.12.

2.4-Dichlor-10-phenyl-anthron (X): Aluminiumchlorid (8.4 g) wurde langsam zu 8.4 g des Brom-anthrone und 50 ccm Benzol hinzugefügt. Nach 4-stdg. Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Produkt in der üblichen Weise aufgearbeitet und aus Aceton umgelöst. Schmp. 164°.

0.1627 g Sbst.: 0.4208 g CO₂, 0.0561 g H₂O.

C₂₀H₁₂OCl₂. Ber. C 70.8, H 3.54. Gef. C 70.5, H 3.83.

2.4-Dichlor-9-benzyl-10-phenyl-anthracen: Das obige Phenyl-anthron wurde mit Benzyl-magnesiumchlorid (3 Mol.) behandelt und das Produkt in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das so erhaltene, rohe Dihydro-anthranol wurde in Eisessig-Lösung mit etwas konz. Salzsäure behandelt und das Produkt aus Eisessig und aus Cyclohexan umgelöst. Die gelben Krystalle schmolzen bei 175°.

0.2137 g Sbst.: 0.6140 g CO₂, 0.0857 g H₂O.

C₂₇H₁₈Cl₂. Ber. C 78.4, H 4.36. Gef. C 78.4, H 4.45.

2.4-Dichlor-9-benzyl-anthracen (XII): 2.4-Dichlor-anthron wurde mit Benzyl-magnesiumchlorid (3 Mol.) behandelt und das rohe Dihydro-anthranol in Eisessig-Lösung in der üblichen Weise mit Salzsäure dehydratisiert. Das nach dem Umlösen aus Eisessig und aus Benzol-Petroläther erhaltene Produkt war gelb und schmolz bei 163°.

0.1520 g Sbst.: 0.4160 g CO₂, 0.0591 g H₂O.

C₂₁H₁₄Cl₂. Ber. C 74.8, H 4.15. Gef. C 74.6, H 4.32.

2.4-Dichlor-ω-brom-9-benzyl-anthracen (XIV): Brom (1.4 g) in Schwefelkohlenstoff (5 ccm) wurde bei gewöhnlicher Temperatur langsam zu 3 g 2.4-Dichlor-9-benzyl-anthracen in 10 ccm Schwefelkohlenstoff hinzugefügt. Nach 3 Stdn. wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt, das Produkt mit Petroläther ausgewaschen und aus Benzol-Petroläther umgelöst. Die gelbe Verbindung schmolz unter schwacher Zersetzung bei 138°.

0.1483 g Sbst.: 0.3307 g CO₂, 0.0437 g H₂O.

C₂₁H₁₃Cl₂Br. Ber. C 60.6, H 3.13. Gef. C 60.8, H 3.27.

2.4-Dichlor-ω-piperidino-9-benzyl-anthracen (XVI): Piperidin (1 ccm in 5 ccm Chloroform) wurde in einer Kältemischung zu der obigen Bromverbindung (1 g in 10 ccm Chloroform) hinzugefügt und das Ganze

3 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Hierauf wurde das Chloroform entfernt, der Rückstand mit Methanol ausgewaschen und aus Benzol-Petroläther umgelöst. Das gelbe Produkt schmolz bei 168°.

0.1602 g Sbst.: 0.4347 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

C₂₆H₂₃NCl₂. Ber. C 74.3, H 5.48. Gef. C 74.0, H 5.63.

2.4-Dichlor-10-nitro-anthron: Als 2.4-Dichlor-anthranol-Acetat (4.5 g) langsam mit 25 ccm Eisessig und 1.7 g konz. Salpetersäure ($d=1.42$) auf 65° erhitzt wurde, löste es sich, und das Nitro-anthron schied sich nach dem Zusatz von etwas Wasser und nach dem Erkalten ab. Nach dem Umlösen aus etwas Benzol enthaltendem Cyclohexan war die Verbindung farblos und schmolz bei 137° unt. Zers.

0.5070 g Sbst.: 19.5 ccm N (18°, 774 mm).

C₁₄H₇O₃NCl₂. Ber. N 4.55. Gef. N 4.58.

Bei Zusatz von Acetanhydrid zur kalten Lösung in Pyridin erfolgte schnelle Zersetzung.

1.3-Dichlor-anthron (V) wurde durch Reduktion von 1.3-Dichlor-anthrachinon nach der üblichen Aluminium-Pulver-konz.-Schwefelsäure-Methode erhalten. Nach dem Umlösen aus Eisessig und aus Benzol schmolz es bei 194°.

0.1826 g Sbst.: 0.4264 g CO₂, 0.0520 g H₂O.

C₁₄H₉OCl₂. Ber. C 63.9, H 3.04. Gef. C 63.7, H 3.16.

1.3-Dichlor-anthranol-Acetat, aus dem obigen Anthron nach der Pyridin-Acetanhydrid-Methode erhalten und aus Benzol umgelöst. Schmp. 200°.

0.1604 g Sbst.: 0.3701 g CO₂, 0.0498 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₂Cl₂. Ber. C 62.9, H 3.28. Gef. C 62.9, H 3.45.

1.3-Dichlor-10-brom-anthron (VI) wurde auf dieselbe Weise wie die isomere 2.4-Dichlor-Verbindung hergestellt, obwohl die Bromierung schneller verlief. Nach dem Umlösen aus Benzol-Petroläther schmolz es unt. Zers. ziemlich unscharf bei etwa 180°.

0.2015 g Sbst.: 0.3616 g CO₂, 0.0419 g H₂O.

C₁₄H₇OCl₂Br. Ber. C 49.1, H 2.05. Gef. C 48.9, H 2.31.

1.3-Dichlor-10-anilino-anthron (VII), in derselben Weise wie das isomere 2.4-Dichlor-Derivat erhalten, schmolz nach dem Umlösen aus Cyclohexan bei 180°.

0.1348 g Sbst.: 0.3337 g CO₂, 0.0493 g H₂O.

C₂₀H₁₃ONCl₂. Ber. C 67.8, H 3.67. Gef. C 67.5, H 4.06.

1.3.1'.3'-Tetrachlor-10-brom-dianthranyl-(10.10') (IX) entstand bei Zusatz von mit Chloroform (1 ccm) verdünntem Piperidin (1 ccm) zu in Chloroform (3 ccm) suspendiertem 1.3-Dichlor-10-brom-anthron (1 g) unter Kühlung in einer Kälte-Mischung. Nach dem Umlösen aus Benzol-Petroläther zersetzte sich die Verbindung unscharf bei 220–230°.

0.1630 g Sbst.: 0.3324 g CO₂, 0.0344 g H₂O.

C₂₈H₁₃O₂Cl₄Br. Ber. C 55.7, H 2.16. Gef. C 55.6, H 2.34.

1.3-Dichlor-10.10-dibenzyl-anthron (XI): Das bei 1-stdg. Kochen von 5 g 1.3-Dichlor-anthron mit Benzylchlorid (5 ccm), Ätzkali (3.5 g) und Wasser (12.5 ccm) erhaltene, ausgewaschene Produkt wurde beim Ver-

reiben mit kaltem Äther fest und bildete farblose Krystalle aus Cyclohexan, die bei 232° schmolzen.

0.1561 g Sbst.: 0.4321 g CO_2 , 0.0638 g H_2O .
 $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{OCl}_2$. Ber. C 75.8, H 4.51. Gef. C 75.5, H 4.54.

1.3-Dichlor-9-benzyl-anthron (XII) wurde aus 1.3-Dichlor-anthron und Benzyl-magnesiumchlorid in derselben Weise wie die isomere 2.4-Dichlor-Verbindung erhalten. Nach dem Umlösen aus Eisessig schmolz es bei 127° .

0.1716 g Sbst.: 0.4696 g CO_2 , 0.0658 g H_2O .
 $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Cl}_2$. Ber. C 74.8, H 4.15. Gef. C 74.6, H 4.26.

1.3 - Dichlor - 10 - brom - 9 - benzyliden-9.10-dihydro-anthracen (XIII) wurde bei der Behandlung des obigen Dichlor-benzyl-anthracens mit Brom (1 Mol.) in Schwefelkohlenstoff erst in einer Kälte-Mischung, dann bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Nach dem Umlösen aus Benzol-Petroläther war es blaßgelb und schmolz unt. Zers. bei 197° .

0.1527 g Sbst.: 0.3403 g CO_2 , 0.0456 g H_2O .
 $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{Br}$. Ber. C 60.6, H 3.12. Gef. C 60.8, H 3.32.

1.3 - Dichlor - 10 - piperidino - 9 - benzyliden - 9.10 - dihydro-anthracen (XV): Die obige Brom-Verbindung (1 g), Chloroform (15 ccm) und Piperidin (1 ccm) wurden 3 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Dann wurde das Chloroform im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Methanol ausgewaschen und dann aus Alkohol-Aceton und aus Petroläther umgelöst. Die farblose Verbindung schmolz bei 148° .

0.0993 g Sbst.: 0.2699 g CO_2 , 0.0510 g H_2O .
 $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NCl}_2$. Ber. C 74.3, H 5.48. Gef. C 74.1, H 5.71.

1.3-Dichlor-10-nitro-anthron: 1.3-Dichlor-anthranol-Acetat wurde in derselben Weise wie die 2.4-Dichlor-Verbindung nitriert, jedoch war bei 70° noch nicht alles gelöst; vor dem Erkalten wurde kein Wasser zugesetzt. Das Nitro-anthron war wenig löslich in Benzol, aus dem es sich in farblosen Krystallen, die unter heftiger Zersetzung bei 158° schmolzen, abschied.

0.5040 g Sbst.: 19.4 ccm N (19° , 773 mm).
 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_3\text{NCl}_2$. Ber. N 4.55. Gef. N 4.50.

Bei der Behandlung mit Acetanhydrid und Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte schnell Acetylierung. Das Reaktionsprodukt wurde nach 2 Min. gesammelt und aus Benzol-Petroläther umgelöst. Das entstandene 1.3-Dichlor-10-nitro-anthranol-Acetat bildete hellgelbe Krystalle, die scharf bei 207° schmolzen.

0.5578 g Sbst.: 19.4 ccm N (20° , 773 mm).
 $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_4\text{NCl}_2$. Ber. N 4.00. Gef. N 4.05.

3.4.4'.5'.5'-Tetrachlor-benzophenon-carbonsäure-(2') (XVII): 22 g 4.5-Dichlor-phthalsäure-anhydrid, 100 ccm *o*-Dichlor-benzol und 30 g Aluminiumchlorid wurden 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und der Überschuß an Dichlor-benzol mit Wasserdampf entfernt. Der Rückstand wurde in Kaliumcarbonat gelöst und die siedende, filtrierte Lösung mit Kochsalz behandelt. Beim Erkalten schied sich das schwer lösliche Natriumsalz ab und wurde aus siedendem Wasser (Holzkohle) umgelöst. Die aus Benzol

umkrystallisierte freie Säure schmolz bei 183°. Die Ausbeute betrug über 80 %.

0.1497 g Sbst.: 0.2531 g CO₂, 0.0244 g H₂O.

C₁₄H₆O₃Cl₄. Ber. C 46.1, H 1.65. Gef. C 46.1, H 1.85.

2.3.6.7- und 1.2.6.7-Tetrachlor-anthrachinon (XVIII und XIX): 26 g der obigen Säure wurden 6 Stdn. auf dem Wasserbade mit 300 ccm konz. Schwefelsäure erhitzt und dann über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die Krystalle wurden gesammelt, mit konz. Schwefelsäure und Wasser ausgewaschen und mit siedender Kaliumcarbonat-Lösung extrahiert. Das nach dem Umlösen aus *o*-Dichlor-benzol blaßgelbe Produkt schmolz bei 348°.

0.1505 g Sbst.: 0.2676 g CO₂, 0.0173 g H₂O.

C₁₄H₄O₂Cl₄. Ber. C 48.5, H 1.16. Gef. C 48.5, H 1.28.

2.3.6.7-Tetrachlor-anthrachinon ist in kalter konz. Schwefelsäure unlöslich und wird durch diese Säure nicht gefärbt. Bei 100° ist es sehr wenig löslich unter Bildung einer orangefarbenen Lösung, in Oleum jedoch ist es leicht mit roter Farbe löslich. In fein gepulvertem Zustand gibt es, wenn auch etwas schwierig, die Anthrachinol-Probe.

Zu der konz.-schwefelsauren Lösung wurden 50 ccm Wasser zugesetzt und der Niederschlag nach dem Erkalten gesammelt. Nach dem Auswaschen und Kochen mit Kaliumcarbonat wurde er aus Pyridin und aus Xylol umgelöst und bildete dann goldgelbe Nadeln vom Schmp. 242°.

0.1503 g Sbst.: 0.2671 g CO₂, 0.0187 g H₂O.

C₁₄H₄O₂Cl₄. Ber. C 48.5, H 1.16. Gef. C 48.5, H 1.38.

1.2.6.7-Tetrachlor-anthrachinon ist leicht löslich in kalter konz. Schwefelsäure und gibt leicht die Anthrachinol-Reaktion.

2.3.6.7-Tetrachlor-anthron: 5 g Chinon wurden in 100 ccm konz. Schwefelsäure suspendiert und 6 Stdn. lang mit Aluminium-Pulver bei 30–40° behandelt. Die Lösung wurde filtriert; der ausgewaschene Niederschlag erwies sich als unverändertes Chinon. Beim Eingießen des konz.-Schwefelsäure-Filtrats in Wasser wurden geringe Mengen eines Niederschlages erhalten, der nach dem Umlösen aus Xylol unt. Zers. bei 300° schmolz und beim Kochen mit alkohol. Alkali eine orangefarbene Färbung ergab. Die Ausbeute betrug nicht über 0.2 g.

0.1074 g Sbst.: 0.1991 g CO₂, 0.0210 g H₂O.

C₁₄H₆OCl₄. Ber. C 50.6, H 1.87. Gef. C 50.6, H 2.17.

Bei 30-stdg. Kochen des Chinons mit einer Lösung von Stannochlorid (200 g) in konz. Salzsäure (1 l) wurde die Lösung dunkelgrün und ergab beim Kochen mit alkohol. Alkali eine rote Färbung, die beim Schütteln mit Luft sofort verschwand. Dies ist wahrscheinlich der Bildung sehr geringer Mengen Anthrachinol zuzuschreiben. Obwohl beim Kochen des Rohproduktes mit Pyridin und Acetanhydrid eine stark fluoreszierende Lösung erhalten wurde, war doch das einzige Produkt, das isoliert werden konnte, unverändertes Chinon. Wir versuchten auch, das Anthron durch Reduktion und nachfolgende Dehydratation der Phthaloylsäure herzustellen, doch verlief die Reduktion mit (durch Kupfersulfat aktiviertem) Zink-Staub, Ätzalkali und Ammoniak unter den üblichen Bedingungen sehr langsam und war nach 60 Stdn. noch weit davon entfernt, beendet zu sein. Das nach dieser Zeit isolierte Rohprodukt war nicht zum Krystallisieren zu bringen.

und lieferte bei der Dehydratation mit konz. Schwefelsäure bei 45° anscheinend ein Gemisch. Bei wiederholtem Umlösen des letzteren aus Benzol wurde eine geringe Menge einer Substanz erhalten, die konstant bei 235° schmolz und sich wie ein Anthron verhielt. Die Analyse deutete darauf hin, daß ein Trichlor-anthron vorlag, doch war die Ausbeute für weitere Untersuchungen zu gering.

$C_{14}H_7OCl_3$. Ber. C 56.5, H 2.35. Gef. C 56.8, H 2.82.

3.4 - Dimethyl - 4'.5' - dichlor-benzophenon - carbonsäure - (2') (XX): 10 g Aluminiumchlorid wurden zu 7.2 g 4.5-Dichlor-phthalsäure-anhydrid, 5 ccm *o*-Xylol und 20 ccm Tetrachlor-äthan hinzugefügt und das Ganze 2 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen und dann in der üblichen Weise aufgearbeitet. Nach dem Umlösen aus etwas Benzol enthaltendem Cyclohexan schmolz das Produkt bei 184°. Ausbeute über 80%.

0.1524 g Sbst.: 0.3310 g CO₂, 0.0550 g H₂O.

$C_{16}H_{12}O_3Cl_2$. Ber. C 59.4, H 3.71. Gef. C 59.2, H 4.01.

6.7-Dichlor-2.3-dimethyl-anthrachinon (XXI): Die obige Phthaloylsäure (10 g) wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade mit konz. Schwefelsäure (100 ccm) erhitzt und die erkaltete Lösung in Wasser gegossen. Das ausgewaschene und aus Cyclohexanon und aus Xylol umgelöste Produkt schmolz bei 305°. Ausbeute 45%.

0.1506 g Sbst.: 0.3479 g CO₂, 0.0474 g H₂O.

$C_{16}H_{10}O_2Cl_2$. Ber. C 63.0, H 3.28. Gef. C 63.0, H 3.50.

6.7-Dichlor-2.3-dimethyl-anthron (XXII). Die Verbindung wurde aus dem Chinon nach der üblichen Aluminium-Pulver-konz.-Schwefelsäure-Methode gewonnen; sie war nach dem Umlösen aus Xylol blaßgelb und schmolz bei 295°.

0.1505 g Sbst.: 0.3639 g CO₂, 0.0581 g H₂O.

$C_{16}H_{12}OCl_2$. Ber. C 66.0, H 4.12. Gef. C 66.0, H 4.29.

6.7-Dichlor-2.3-dimethyl-anthranol-Acetat wurde aus dem Anthron nach der Pyridin-Acetanhydrid-Methode hergestellt und schmolz nach dem Umlösen aus Toluol bei 226°.

0.1504 g Sbst.: 0.3576 g CO₂, 0.0605 g H₂O.

$C_{18}H_{14}O_2Cl_2$. Ber. C 64.9, H 4.20. Gef. C 64.9, H 4.47.

6-Chlor-2.3-dimethyl-anthracen: Das obige Anthron (2 g), Zink-Staub (20 g mit Kupfersulfat aktiviert), Ätzkali (10 g) und Wasser (100 ccm) wurden 12 Stdn. zum Sieden erhitzt; dann wurde das Zink durch Digerieren mit Salzsäure entfernt und der Rückstand aus Anisol und aus Xylol umgelöst. Schmp. 299°.

0.1505 g Sbst.: 0.4385 g CO₂, 0.0749 g H₂O.

$C_{16}H_{13}Cl$. Ber. C 79.8, H 5.41. Gef. C 79.5, H 5.53.

Unter ähnlichen Bedingungen wurde 2.3-Dichlor-anthron in etwa 3 Stdn. glatt zum 2.3-Dichlor-anthracen reduziert; die Reduktion von 2.3-Dichlor-anthrachinon jedoch war selbst nach 50 Stdn. noch sehr unvollständig. Aus dem Reaktionsprodukt dieses letzteren Versuches wurde 2-Chlor-anthracen isoliert und durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert.

6.7-Dichlor-10-brom-2.3-dimethyl-anthron wurde durch Bromieren des in Schwefelkohlenstoff suspendierten Anthrons bei gewöhn-

licher Temperatur erhalten. Nach dem Umlösen aus Benzol zersetzte es sich heftig bei 175°.

0.1514 g Subst.: 0.2883 g CO₂, 0.0432 g H₂O.

C₁₆H₁₁OCl₂Br. Ber. C 51.9, H 2.97. Gef. C 51.9, H 3.17.

Bei der Behandlung mit Piperidin in kalter Chloroform-Suspension lieferte dieses Brom-anthron ein sehr wenig lösliches, stickstoff-freies Produkt, das sich wie ein Dianthrachinon verhielt, jedoch nicht näher untersucht wurde.

6.7-Dichlor-2.3-dimethyl-10-benzyl-anthranol-benzyläther: 4 g des obigen Anthrons, 6 ccm Benzylchlorid, 6 ccm Benzylalkohol, 6 g Ätzkali und 30 ccm Wasser wurden 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Der ausgewaschene Rückstand wurde mit kaltem Äther verrieben und dann wiederholt aus Benzol und aus Essigester umgelöst. Das gelbe, stark fluo-rescierende Reaktionsprodukt schmolz bei 188°.

0.1505 g Subst.: 0.4214 g CO₂, 0.0708 g H₂O.

C₃₀H₂₄OCl₂. Ber. C 76.4, H 5.09. Gef. C 76.4, H 5.23.

6.7-Dichlor-2.3-dimethyl-10.10-dibenzyl-anthron: Die Kondensation mit Benzylchlorid wurde wie oben beschrieben ausgeführt und das Rohprodukt nach dem Verreiben mit Äther 3 Stdn. mit Maleinsäure-anhydrid in Xylol-Lösung zum Sieden erhitzt. Nach dem Entfernen des Xylols mit Wasserdampf wurde der Rückstand mit siedender verd. Natron-lauge extrahiert, mit Aceton ausgewaschen und aus Xylol umgelöst. Die farblosen, nicht fluo-rescierenden Krystalle schmolzen bei 252°.

0.1508 g Subst.: 0.4222 g CO₂, 0.0724 g H₂O.

C₃₀H₂₄OCl₂. Ber. C 76.4, H 5.09. Gef. C 76.4, H 5.33.

6.7-Dichlor-2.3-dimethyl-9-benzyl-anthracen (XXIII) wurde aus dem Anthron und Benzyl-magnesiumchlorid (3 Mol.) in der üblichen Weise hergestellt. Nach dem Umlösen aus Toluol schmolzen die gelben Nadeln bei 233°.

0.1508 g Subst.: 0.4186 g CO₂, 0.0701 g H₂O.

C₂₃H₁₈Cl₂. Ber. C 75.6, H 4.93. Gef. C 75.7, H 5.16.

6.7-Dichlor-10-brom-2.3-dimethyl-9-benzyl-anthracen (XXIV): Die obige Verbindung wurde in Schwefelkohlenstoff-Lösung mit 1 Mol. Brom bei gewöhnlicher Temperatur halogeniert. Das Reaktionsprodukt schmolz nach dem Umlösen aus Toluol bei 220°.

0.1505 g Subst.: 0.3414 g CO₂, 0.0548 g H₂O.

C₂₃H₁₇Cl₂Br. Ber. C 62.1, H 3.83. Gef. C 61.9, H 4.05.

2.3.6.7-Tetramethyl-anthracen: 60 g Aluminiumchlorid wurden langsam zu 75 ccm Methylenchlorid, 100 ccm o-Xylol und 100 ccm Tetrachlor-äthan hinzugefügt und das Ganze 3 Stdn. auf 60–65° erhitzt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf wurde der dunkel gefärbte Rückstand mit Aceton ausgewaschen, bis weitere Behandlung die Farbe nicht mehr veränderte. Durch Umlösen aus Xylol wurden 15 g fast farblose Krystalle erhalten, die allein oder im Gemisch mit einer authentischen Probe von 2.3.6.7-Tetramethyl-anthracen, die wir Hrn. Prof. G. T. Morgan verdanken, bei 299° schmolzen.

9.10-Dibrom-2.3.6.7-tetramethyl-anthracen: Die Bromierung der obigen Verbindung mit 2 Mol. Brom in Schwefelkohlenstoff-Suspension

bei gewöhnlicher Temperatur verlief äußerst schnell. Das Produkt krystallisierte aus Anisol in hellgelben Nadeln, die unt. Zers. bei 290° schmolzen.

0.1506 g Sbst.: 0.3045 g CO₂, 0.0588 g H₂O.

C₁₈H₁₆Br₂. Ber. C 55.1, H 4.08. Gef. C 55.1, H 4.34.

2.3.6.7-Tetramethyl-anthrachinon: Chromsäure (50 g) in verd. Essigsäure wurde langsam zu 50 g Tetramethyl-anthracen, in 500 ccm siedendem Eisessig suspendiert, hinzugefügt. Das ausgewaschene Produkt wurde aus Tetralin ungelöst und schmolz dann bei 326°. Als eine Lösung von 2 g dieses Chinons in konz. Schwefelsäure in Wasser gegossen wurde und der ausgewaschene Niederschlag mit Zink-Staub (10 g) und 15-proz. Kalilauge zum Sieden erhitzt wurde, verschwand die zuerst entstandene rote Färbung in 10 Stdn. Nach dem Auswaschen und Entfernen des Zinks durch Digerieren mit Salzsäure wurde das Produkt aus Xylol ungelöst; es schmolz dann für sich oder im Gemisch mit einer authentischen Probe von Tetramethyl-anthracen bei 299°.

2.3.6.7-Tetramethyl-anthron und 2.3.6.7-Tetramethyl-anthranol-Acetat: Das Chinon wurde nach der üblichen Aluminium-Pulverkonz.-Schwefelsäure-Methode reduziert und das Reaktionsprodukt aus Anisol ungelöst. Die blaßgelbe Verbindung schmolz bei 271° und entsprach der von Morgan und Coulson (l. c.) gegebenen Beschreibung, die die Verbindung auf anderem Wege herstellten (Ber. C 86.4, gef. C 86.4). Das durch Acetylierung mit Pyridin und Acetanhydrid erhaltene Produkt wurde aus Benzol ungelöst. Die blaßgelbe Verbindung schmolz bei 241°.

0.1500 g Sbst.: 0.4516 g CO₂, 0.0950 g H₂O.

C₂₆H₂₀O₂. Ber. C 82.2, H 6.85. Gef. C 82.1, H 7.04.

2.3.6.7-Tetramethyl-10.10-dibenzyl-anthron: Tetramethyl-anthron (4 g), Benzylchlorid (5 ccm), Benzylalkohol (5 ccm), Ätzkali (5 g) und Wasser (20 ccm) wurden 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und die flüchtigen Substanzen mit Wasserdampf entfernt. Nach dem Auswaschen mit Äther wurde der Rückstand aus Xylol ungelöst; die farblosen Krystalle schmolzen bei 244°.

0.1500 g Sbst.: 0.4908 g CO₂, 0.0988 g H₂O.

C₃₂H₃₀O. Ber. C 89.3, H 7.00. Gef. C 89.2, H 7.32.

2.3.6.7-Tetramethyl-9-benzyl-anthracen wurde in der üblichen Weise aus dem Anthron und Benzyl-magnesiumchlorid hergestellt. Nach dem Umlösen aus Xylol war die Verbindung blaßgelb und schmolz bei 235°.

0.1494 g Sbst.: 0.5075 g CO₂, 0.1011 g H₂O.

C₂₅H₂₄. Ber. C 92.6, H 7.41. Gef. C 92.6, H 7.52.

10-Brom-2.3.6.7-tetramethyl-9-benzyl-anthracen (XXVII): Die Bromierung (mit 1 Mol. Brom) des obigen, in Schwefelkohlenstoff suspendierten Kohlenwasserstoffs erfolgte bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs, Auswaschen mit Petroläther und Umlösen aus Toluol schmolz das gelbe Produkt bei 227°.

0.1518 g Sbst.: 0.4142 g CO₂, 0.0792 g H₂O.

C₂₅H₂₃Br. Ber. C 74.4, H 5.71. Gef. C 74.4, H 5.80.

4.5-Dichlor-benzophenon-carbonsäure-(2) und 2.3-Dichlor-anthrachinon: 4.5-Dichlor-phthalsäure-anhydrid (4.4 g), Benzol (5 ccm), Aluminiumchlorid (5.4 g) und Tetrachlor-äthan (25 ccm) wurden

2 Stdn. auf 60° erhitzt und das Produkt wie gewöhnlich aufgearbeitet. Nach dem Umlösen aus Toluol schmolz die Phthalolsäure bei 208°.

0.1505 g Sbst.: 0.3147 g CO₂, 0.0393 g H₂O.

C₁₄H₈O₃Cl₂. Ber. C 57.0, H 2.71. Gef. C 57.0, H 2.90.

Durch 1-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (20 ccm pro g) auf dem Wasserbade wurde die obige Säure in 2,3-Dichlor-anthrachinon übergeführt, das nach dem Umlösen aus Cyclohexanon für sich oder im Gemisch mit einer aus Phthalsäure-anhydrid und *o*-Dichlor-benzol hergestellten Probe bei 265° schmolz. Wegen der relativen Schwerzugänglichkeit des 4,5-Dichlor-phthalsäure-anhydrids ist diese Methode nicht vorteilhaft; sie bietet jedoch eine brauchbare Kontrolle zur Orientierung.

2,3-Dichlor-9-benzyl-anthracen: Aus 2,3-Dichlor-anthron und Benzyl-magnesiumchlorid auf die übliche Weise hergestellt. Nach dem Umlösen aus Benzol schmolz das blaßgelbe Produkt bei 164°.

0.1499 g Sbst.: 0.4103 g CO₂, 0.0575 g H₂O.

C₂₁H₁₄Cl₂. Ber. C 74.8, H 4.13. Gef. C 74.7, H 4.26.

2,3-Dichlor-10-brom-9-benzyl-anthracen: Die Bromierung der obigen Verbindung wurde bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelkohlenstoff-Lösung ausgeführt, das Reaktionsprodukt mit Petroläther ausgewaschen und aus Cyclohexan umgelöst. Das hellgelbe Produkt schmolz bei 169°.

0.1530 g Sbst.: 0.3393 g CO₂, 0.0455 g H₂O.

C₂₁H₁₃Cl₂Br. Ber. C 60.5, H 3.13. Gef. C 60.5, H 3.30.

2,3-Dichlor-anthracen: 2,3-Dichlor-anthron wurde durch 3-stdg. Kochen mit Zink-Staub (durch Kupfersulfat aktiviert) und 10-proz. Ätzkali vollständig zu 2,3-Dichlor-anthracen reduziert.

o-2-Fluoroyl-benzoesäure (XXVIII): Aluminiumchlorid (80 g) wurde langsam zu Fluoren (50 g), Phthalsäure-anhydrid (45 g) und Tetrachlor-äthan (250 ccm) hinzugefügt und das Reaktionsprodukt wie gewöhnlich aufgearbeitet, nachdem es über Nacht bei Zimmer-Temperatur sich selbst überlassen worden war. Die Ausbeute an kristallinem Produkt vom Schmp. 229° erreichte über 80%.

2'-Fluoroyl-phenyl-methan-carbonsäure-(2) (XXIX): Die Reduktion der obigen Säure (40 g) war durch Erhitzen mit 150 g Zink-Staub (durch Kupfersulfat aktiviert), 500 ccm konz. Ammoniak, 500 ccm Wasser und 100 ccm 33-proz. Ätznatron auf dem Wasserbade in 12 Stdn. beendet. Nach dem üblichen Anarbeiten und Umlösen aus Toluol schmolzen die farblosen Kristalle bei 199°.

0.1514 g Sbst.: 0.4665 g CO₂, 0.0751 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₂. Ber. C 84.0, H 5.33. Gef. C 84.0, H 5.33.

lin.-Indeno-anthron (XXX): Die obige Säure wurde 20 Min. mit 3 Tln. Zinkchlorid auf 180–190° erhitzt. Nach dem Extrahieren mit warmer verd. Salzsäure und warmer verd. Natriumcarbonat-Lösung wurde das Reaktionsprodukt aus Eisessig und aus Toluol umgelöst. Die fast farblose Verbindung schmolz bei 207°.

0.1513 g Sbst.: 0.4956 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

C₂₁H₁₄O. Ber. C 89.4, H 4.97. Gef. C 89.3, H 5.14.

Das Anthranol-Acetat wurde aus obigem Anthron nach der gewöhnlichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode erhalten. Nach dem Umlösen aus Toluol schmolz es bei 203°.

0.1524 g Sbst.: 0.4762 g CO₂, 0.0715 g H₂O.

C₂₃H₁₆O₂. Ber. C 85.2, H 4.94. Gef. C 85.2, H 5.20.

Bei gelindem Erwärmen mit Brom (1 Mol.) in Schwefelkohlenstoff-Suspension lieferte das obige Anthron ein sehr wenig lösliches Brom-anthron, das schwer zu reinigen war und sich nach dem Umlösen aus Benzol bei etwa 190° zersetzte, ohne zu schmelzen.

0.1517 g Sbst.: 0.3888 g CO₂, 0.0516 g H₂O.

C₂₁H₁₃OBr. Ber. C 69.8, H 3.60. Gef. C 69.9, H 3.78.

lin.-Phthaloyl-fluoren (XXXI): Das obige Anthron (2 g) wurde in siedendem Eisessig (75 ccm) durch langsamen Zusatz von 1 g Chromsäure in verd. Essigsäure oxydiert. Die Krystalle wurden gesammelt und aus Xylol umgelöst. Sie waren dann gelb und schmolzen bei 269°, nachdem sie zunächst eine rote Farbe angenommen hatten; mit alkalischer Natriumhydrosulfit-Lösung gaben sie eine rote Küpe.

0.1502 g Sbst.: 0.4685 g CO₂, 0.0588 g H₂O.

C₂₁H₁₂O₂. Ber. C 85.1, H 4.05. Gef. C 85.1, H 4.45.

lin.-Phthaloyl-fluorenon (XXXII): Die Oxydation des obigen Phthaloyl-fluorens durch Chromsäure erfolgte in Abwesenheit von Schwefelsäure sehr langsam, verlief jedoch glatt, als 5 g Chromsäure in verd. Essigsäure langsam zu einer siedenden Lösung von 1.5 g Phthaloyl-fluoren in 500 ccm mit 5 ccm konz. Schwefelsäure versetztem Eisessig hinzugefügt wurden. Die entstandenen, orange gefärbten Krystalle wurden aus Nitrobenzol umgelöst; sie schmolzen dann bei 367°, gaben eine grünlich-blaue Küpe und stimmten im allgemeinen mit der von Ullmann und Dasgupta (l. c.) gegebenen Beschreibung des *lin.*-Phthaloyl-fluorenon überein.

lin.-Naphthofluoren (XXXIII, X = H): Die Reduktion des obigen Anthrons verlief in 4 Stdn., als 5 g mit 15 g Zink-Staub (mit Kupfersulfat aktiviert) und 200 ccm 10-proz. Ätznatron zum Sieden erhitzt wurden. Der Kohlenwasserstoff wurde aus Toluol umgelöst und schmolz dann bei 317°. Seine Lösungen in Benzol zeigten eine hellblaue Fluoreszenz; von konz. Schwefelsäure wurde er mit hellgrüner Fluoreszenz aufgenommen.

0.1548 g Sbst.: 0.5364 g CO₂, 0.0764 g H₂O.

C₂₁H₁₄. Ber. C 94.7, H 5.26. Gef. C 94.5, H 5.48.

Dibrom-naphthofluoren (XXXIII, X = Br): Die Bromierung erfolgte bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell, als Brom (2 Mol.) zu in Schwefelkohlenstoff suspendiertem *lin.*-Naphthofluoren hinzugefügt wurde. Der Kohlenwasserstoff ging erst in Lösung, worauf die Dibromverbindung sich abschied. Nach dem Umlösen aus Toluol schmolz sie unter tiefgehender Zersetzung bei 245°. Weder ihre Lösung in Benzol, noch ihre grüne Lösung in konz. Schwefelsäure fluorescierte sichtbar.

0.1520 g Sbst.: 0.3312 g CO₂, 0.0409 g H₂O.

C₂₁H₁₂Br₂. Ber. C 59.4, H 2.83. Gef. C 59.4, H 2.99.

o-2-Fluorodichlor-benzoesäure: Aluminiumchlorid (55 g) wurde langsam zu Fluoren (34 g), 3,6-Dichlor-phthalsäure-anhydrid (44 g) und Tetrachlor-äthan (250 ccm) hinzugefügt, das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht sich selbst überlassen und dann in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das Produkt schmolz nach dem Umlösen aus Isopropylalkohol und Trocknen bei 110° bei 172°.

0.1505 g Sbst.: 0.3614 g CO₂, 0.0450 g H₂O.

C₂₁H₁₂O₃Cl₂. Ber. C 65.8, H 3.13. Gef. C 65.5, H 3.31.

Bei 24-stdg. Reduktion dieser Säure mit Zink-Staub (durch Kupfersulfat aktiviert), Ätzkali und Ammoniak unter den üblichen Bedingungen wurde ein Produkt erhalten, das nach wiederholtem Umlösen aus Toluol in geringer Ausbeute eine Substanz lieferte, die konstant bei 218° schmolz. Ihre Analyse deutete darauf hin, daß ein Chloratom abgespalten worden war (XXXIV oder XXXV).

0.1503 g Sbst.: 0.4157 g CO₂, 0.0655 g H₂O.

C₂₁H₁₅O₂Cl. Ber. C 75.3, H 4.48. Gef. C 75.5, H 4.84.

Nachtrag.

lin.-Benzofluoren: Die Synthese des *lin.*-Benzofluorens aus Fluoren und Bernsteinsäure-anhydrid ist in unserem Laboratorium vor mehreren Monaten ausgeführt worden. Da aber die Veröffentlichung uns durch die Arbeit von Koelsch¹²⁾ vorweggenommen worden ist, mit dessen Resultaten die unseren fast vollständig übereinstimmen, geben wir nur die experimentellen Bedingungen an, unter denen wir arbeiteten, und die wir für geeigneter halten, als die von Koelsch angewandten.

β-Fluoroyl-propionsäure: Aluminiumchlorid (27 g) wird langsam zu Fluoren (17 g), Bernsteinsäure-anhydrid (10 g) und entweder Tetrachlor-äthan (150 ccm) oder Nitro-benzol (100 ccm) hinzugefügt. Das Ganze wird 3–6 Stdn. auf 50–60° erhitzt. Ausbeute 80%.

γ-Fluoryl-buttersäure: Die Reduktion nach Clemmensen verlief sehr glatt in Gegenwart von Tetralin (6 ccm pro g Keton-säure), das später durch Wasserdampf entfernt wurde. Ausbeute 95%. Schmp. 153° (Koelsch gibt 151.5° an). Die Anwendung von Tetralin als Lösungsmittel ist in solchen Fällen geeignet, in denen die Reduktion nach Clemmensen ohne Lösungsmittel nicht erfolgt; z. B. wird Pyroyl-propionsäure¹³⁾ in Gegenwart von Tetralin leicht reduziert, obwohl in diesem Falle die Ausbeute durch Hydrolyse verhältnismäßig schlecht ist.

Keto-tetrahydro-*lin.*-benzofluoren: Der Ringschluß erfolgte glatt durch 45 Min. langes Erhitzen mit 3 Thn. Zinkchlorid auf 180–210°.

Tetrahydro-*lin.*-benzofluoren: Die Reduktion nach Clemmensen wurde in Gegenwart von Xylol oder Tetralin ausgeführt.

lin.-Benzofluoren: Die obige Tetrahydro-Verbindung wurde mit ihrem eigenen Gewicht an Selen 24 Stdn. auf 280–290° erhitzt. Das Reaktionsprodukt schmolz (aus Eisessig ungelöst) bei 208°, wie in der Literatur angegeben ist (nach Koelsch bei 204–206°).

Der Imperial Chemical Industries Ltd. sprechen wir unseren Dank aus für die Überlassung von Material und für eine finanzielle Unterstützung, durch die ein Teil der Kosten dieser Untersuchungen bestritten werden konnte.

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3885 [1933].

¹³⁾ Cook u. Hewett, Journ. chem. Soc. London 1933, 402.