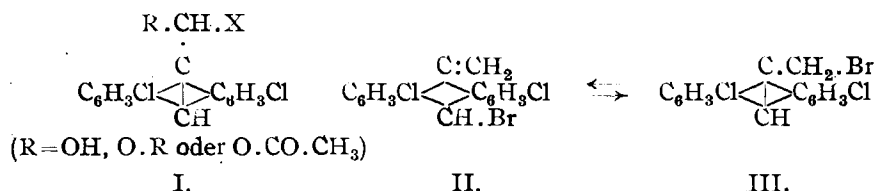


60. Edward de Barry Barnett und Norman Frederick Goodway: Über *ms*-Alkyl-anthracene und „Transannular-tautomerie“ (V. Mitteil.).

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

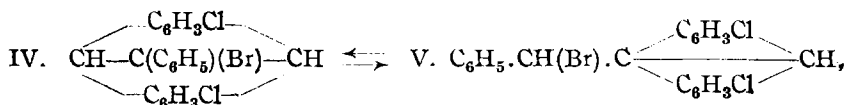
(Eingegangen am 20. Dezember 1928.)

In früheren Mitteilungen¹⁾ wurde gezeigt, daß die Einwirkung von Brom auf 1.5-Dichlor-9-alkyl-anthracene Bromverbindungen ergibt, in denen das Bromatom außerordentlich reaktionsfähig ist. Ersatz dieses Bromatoms durch eine Hydroxyl-, Alkoxyl- oder Acetoxygruppe führt zunächst zu einer „farblosen“ Verbindung, die indessen sehr leicht in ein „gelbes“ fluorescierendes Isomeres übergeht, dem endgültig die Formel I zugewiesen wurde. Zweifel bestanden indessen über die Struktur der Bromverbindungen und der „farblosen“ Isomeren; Barnett, Cook und Matthews²⁾ nahmen an, daß das Bromatom in der Bromverbindung beweglich sei, und daß z. B. die Bromverbindung aus 1.5-Dichlor-9-methyl-anthracen ein tautomeres Gemisch von II und III darstelle:



Gemäß dieser Annahme würde den „farblosen“ Verbindungen die Alkyl-Struktur entsprechend Formel II zukommen.

Diese Ansicht wurde von Cook³⁾ weiter entwickelt; Barnett und Matthews jedoch hielten das experimentelle Beweismaterial nicht für genügend, um die Annahme einer durch Cooks Auffassung bedingten Gruppen-Wanderung zu rechtfertigen, und schlugen unter Vorbehalt eine endocyclische Struktur vor, indem sie z. B. das Bromderivat aus 1.5-Dichlor-9-benzyl-anthracen als tautomeres Gemisch von IV und V auffaßten:



wobei das „farblose“ Isomere der Formel IV entsprechen würde.

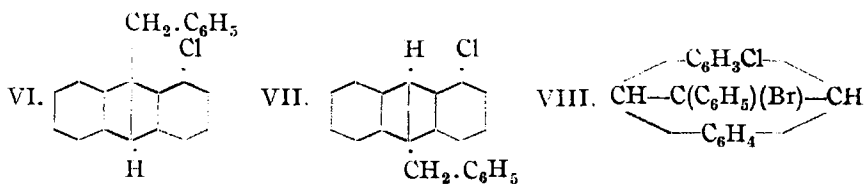
Eine geeignete Methode zur Prüfung dieser Theorie fand sich in der Untersuchung von *ms*-Alkyl-anthracenen mit infolge unsymmetrischer Substitution der Benzolringe ungleichen *ms*-Stellen. Auf Veranlassung des einen von uns unternahm Cook deshalb die Untersuchung des 1-Chlor-9-benzyl-anthracens (VI) und 1-Chlor-10-benzyl-anthracens (VII). Wenn der oben erwähnte Typus von

¹⁾ B. 59, 2863 [1926], 60, 2353 [1927].

²⁾ B. 59, 2864 [1926].

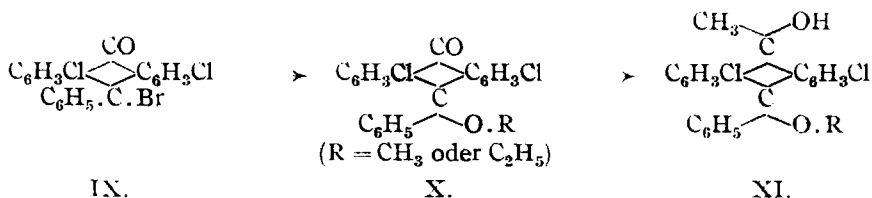
³⁾ B. 60, 2366 [1927].

Tautomerie verwirklicht war, mußten beide Isomeren dieselbe Bromverbindung (VIII) ergeben:

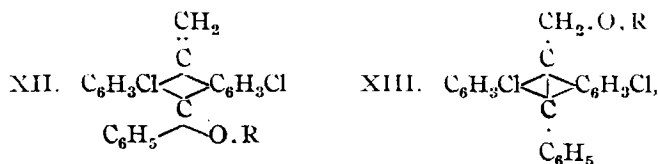


Das Resultat dieser Untersuchung⁴⁾ erwies sich jedoch nicht als überzeugend, obwohl es im ganzen mehr auf die Alkyliden- als auf die endocyclische Struktur hindeutete.

Eine andere Methode zur Untersuchung der Frage war in der Prüfung einer Verbindung gegeben, bei der das bewegliche H-Atom fehlt, das für die zur endocyclischen Struktur führende Tautomerie nötig ist; denn wenn eine solche „farblose“ Verbindung dargestellt und in ein „gelbes“ Isomeres übergeführt werden könnte, so wäre dies eine Bestätigung der transannularen Wanderung von Gruppen für einen Fall, in welchem die endocyclische Struktur nicht vorhanden sein kann. Zu diesem Zweck wurde 1.5-Dichlor-9-phenyl-9-brom-anthron (IX) gewählt. Dies gab bei der Behandlung mit Methyl- oder Äthylalkohol und Calciumcarbonat die entsprechenden Methoxy- und Äthoxy-anthrone (X), und diese wiederum lieferten mit Methyl-magnesiumjodid Dihydro-anthra- chinol-Derivate (XI):



Letztere wiesen unerwartete Stabilität auf, und die entsprechenden Alkyliden-Derivate (XII) konnten überhaupt nicht isoliert werden; sowohl die Methoxy-, wie die Äthoxyverbindung jedoch gingen beim Erhitzen mit etwas Salzsäure enthaltendem Methyl- oder Äthylalkohol in grünliche, gelb fluoreszierende Substanzen über, die zweifellos die ω -Alkoxy-Derivate (XIII) waren:



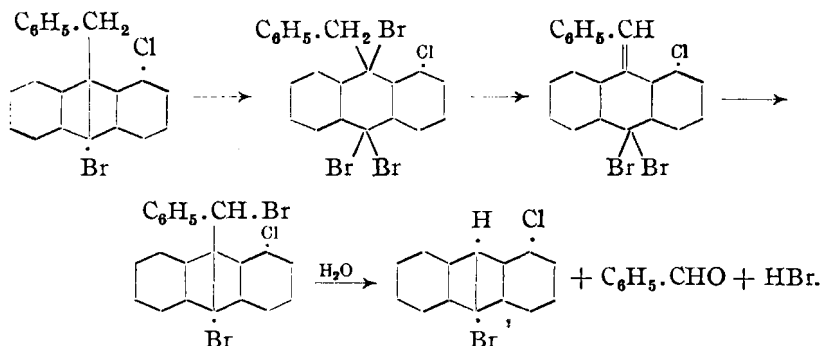
und bewiesen somit entscheidend die Möglichkeit einer transannularen Wanderung von Alkoxygruppen. Ferner ergab der Dihydro-anthra-

⁴⁾ Cook, Journ. chem. Soc. London 1928, 2798.

chinol-monomethyläther (XI, $R = CH_3$) beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Äthylalkohol dieselbe Äthoxyverbindung (XIII, $R = C_2H_5$), die aus dem Dihydro-anthrachinol-monoäthyläther (XI, $R = C_2H_5$) unter ähnlichen Bedingungen erhalten worden war.

Bei diesen Verbindungen findet die transannulare Wanderung viel weniger leicht statt, als bei den entsprechenden nicht-phenylierten Derivaten. So ist es beim 1,5-Dichlor-9-methyl-anthracen gewöhnlich unmöglich, die „farblose“ Verbindung zu isolieren, wegen der Leichtigkeit, mit der sie in das „gelbe“ Isomere übergeht; die Alkoxyderivate (XI) jedoch sind viel beständiger. Obwohl beide beim Kochen mit salzsäurehaltigem Äthylalkohol unter Rückfluß in die „gelbe“ Äthoxyverbindung (XIII, $R = C_2H_5$) übergehen, ist dies durch Kochen der methylalkoholischen Lösung nicht zu erreichen, sondern erst durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° . Auch die Methoxyverbindung (XI, $R = CH_3$) wird beim Kochen mit salzsäurehaltigem Methylalkohol zweifellos verändert, geht hierbei aber in ein farbloses Isomeres über. Letzteres wurde noch nicht näher untersucht, ist aber wahrscheinlich ein geometrisches Isomeres entweder vom *cis-trans*-Typus oder von dem Typus, den Schlenk⁵⁾ beschreibt, obgleich es natürlich auch möglich ist, daß Entmethylierung der Methoxygruppe und nachfolgende Methylierung der Hydroxylgruppe in 9 erfolgt.

Der bestimmte Beweis, daß bei Anthracen-Derivaten in gewissen Fällen leicht eine transannulare Wanderung von Atomen oder Gruppen stattfinden kann, ergibt für mehrere, scheinbar anomale Reaktionen eine einleuchtende Erklärung. So berichtet z. B. Cook in einer kürzlichen Veröffentlichung⁶⁾ über den Ersatz der Benzylgruppe im 1-Chlor-10-brom-9-benzyl-anthracen durch Wasserstoff bei der Behandlung mit Brom, ohne indessen eine Erklärung für diese merkwürdige Erscheinung zu geben. Der wahrscheinliche Reaktionsverlauf dürfte sich in diesem Falle durch folgende Formeln ausdrücken lassen:

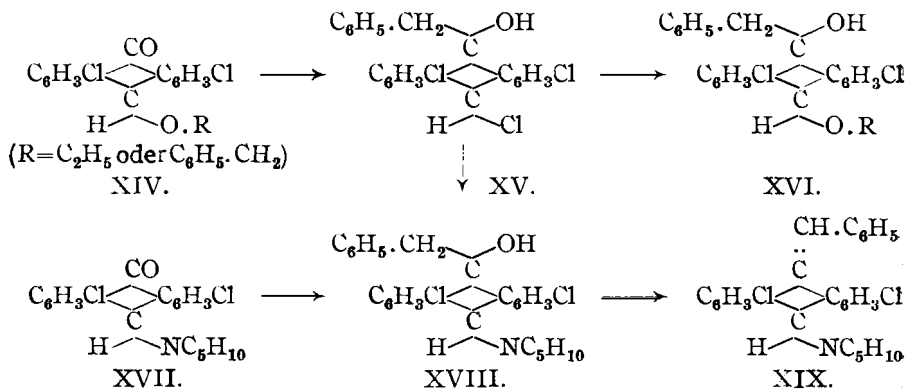


Die obigen Versuche zeigen offensichtlich, daß eine transannulare Wanderung von Gruppen stattfinden kann; aber es wäre wünschenswert, wenn möglich, einen sicheren Beweis für die Alkyliden-Struktur der aus 1,5-Dichlor-9-benzyl-anthracen entstehenden „farblosen“ Verbindungen zu erbringen. Obwohl dies noch nicht völlig gelungen ist, sind die folgenden

⁵⁾ A. 463, 128 [1928].

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2804.

Ergebnisse doch beachtenswert: Sowohl 1,5-Dichlor-9-äthoxy-anthron, wie auch 1,5-Dichlor-9-benzyloxy-anthron (XIV, $R = C_2H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CH_2$) erleiden bei der Behandlung mit Benzyl-magnesiumchlorid⁷⁾ Entalkylierung, und die entstehenden Öle gehen beim Lösen in Eisessig und darauffolgender Behandlung mit konz. wäßriger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in eine Trichlorverbindung über. Diese muß Formel XV haben, da sie eine Piperidin-Verbindung (XVIII) liefert, die identisch mit der bei Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid auf 1,5-Dichlor-9-piperidino-anthron (XVII) erhaltenen ist:



Diese Piperidin-Verbindung spaltet beim Kochen mit verd. wäßriger Salzsäure 1 Mol. Wasser ab und geht in eine farblose Verbindung über, der die Alkyliden-Struktur (XIX) zuzuerkennen ist. Diese Verbindung ist indessen nicht identisch mit der durch Einwirkung von Piperidin auf Brom-1,5-dichlor-9-benzyl-anthracen erhaltenen und daher wahrscheinlich ein geometrisches Isomeres der letzteren.

Wie zu erwarten war, ist das *meso*-Chloratom in der Trichlorverbindung (XV) sehr reaktionsfähig; so wurde durch Kochen mit Methylalkohol und Ca-Carbonat leicht eine Methoxy- (XVI, $R = CH_3$) und bei der Hydrolyse mit wäßrigem Aceton eine Dioxyverbindung⁸⁾ (XVI, $R = H$) erhalten. Versuche zur Darstellung von Alkyliden-Derivaten aus der Trichlor-, der Methoxy- und der Dioxyverbindung waren ohne Erfolg, da alle diese Versuche nur zu harzartigen Substanzen führten. Dasselbe war der Fall bei Bemühungen, eine „gelbe“ Methoxyverbindung (I, $R = C_6H_5$, $X = O \cdot CH_3$) durch Erwärmen mit salzsäure-haltigem Methylalkohol darzustellen.

Beschreibung der Versuche.

1,5-Dichlor-9-phenyl-9-methoxy-anthron (X, $R = CH_3$).

5 g 1,5-Dichlor-9-phenyl-9-brom-anthron, 2 g Calciumcarbonat und 100 ccm Methylalkohol wurden 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht.

⁷⁾ Die Behandlung von 1,5-Dichlor-9-benzyloxy-anthron mit Methyl-magnesiumjodid führte nur zur Isolierung von 1,5-Dichlor-anthron.

⁸⁾ Als die Verbindung zum erstenmale isoliert wurde, hielt man sie für 1,5-Dichlor-9-benzyliden-10-äthoxy-9,10-dihydro-anthracen; unter dieser Annahme führte Cook (Journ. chem. Soc. London 1928, 2800) mit einer ihm von dem einen von uns (E. de Barry Barnett) übersandten Probe einige Versuche aus.

Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag zur Entfernung des Calciumcarbonats mit kalter, stark verd. Salzsäure behandelt und nach dem Waschen mit Wasser zuerst aus einem Gemisch von Pyridin und Methylalkohol, dann aus einem Gemisch von Benzol und Leichtpetroleum umkrystallisiert. Die so gewonnenen farblosen Krystalle schmolzen bei 213° .

0.2420 g Sbst.: 0.1912 g AgCl.

$C_{21}H_{14}O_2Cl_2$. Ber. Cl 19.3. Gef. Cl 19.5.

1.5-Dichlor-9-phenyl-9-äthoxy-anthron (X, R = C_2H_5).

6 g 1.5-Dichlor-9-phenyl-9-brom-anthron wurden 3 Stdn. mit 2 g Calciumcarbonat und 100 ccm Äthylalkohol unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag gesammelt, mit kalter, stark verd. Salzsäure und mit Wasser ausgewaschen und aus einem Gemisch von Benzol und Leichtpetroleum umkrystallisiert. Die Verbindung schmolz bei 150° .

0.2559 g Sbst.: 0.1945 g AgCl.

$C_{22}H_{16}O_2Cl_2$. Ber. Cl 18.6. Gef. Cl 18.8.

1.5-Dichlor-9-methyl-10-phenyl-9-oxy-10-methoxy-9,10-dihydro-anthracen (XI, R = CH_3).

7 g fein gepulvertes 1.5-Dichlor-9-phenyl-9-methoxy-anthron wurden zu einer ätherischen Lösung von Methyl-magnesiumjodid aus 1.5 g (3 Mol.) Magnesium gefügt. Nachdem die Reaktionsmischung 30 Min. in einer Kältemischung und 3 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, wurde das Ganze auf ein Gemisch von Eis und festem Ammoniumchlorid ausgegossen und die gewaschene ätherische Lösung dann zur Trockne eingedampft. Der zurückbleibende Niederschlag war nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Leichtpetroleum farblos und schmolz bei 215° .

0.2388 g Sbst.: 0.1770 g AgCl.

$C_{22}H_{18}O_2Cl_2$. Ber. Cl 18.4. Gef. Cl 18.3.

Wenn 2 g der obigen Substanz 3 Stdn. unter Rückfluß mit 50 ccm Methylalkohol, denen 1 ccm konz. Salzsäure zugefügt war, gekocht wurden, entstand ein farbloses Produkt, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol im Vakuum-Exsiccator getrocknet wurde und dann bei 191° schmolz.

0.1539 g Sbst.: 0.1131 g AgCl.

$(C_{22}H_{18}O_2Cl_2)_2 + CH_3.OH$. Ber. Cl 18.2. Gef. Cl 18.2.

Ein anderes Präparat wurde durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton gereinigt und gab nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator die Jodoform-Reaktion:

0.1936 g Sbst.: 0.4838 g CO_2 , 0.0896 g H_2O .

$(C_{22}H_{18}O_2Cl_2)_2 + C_3H_6O$. Ber. C 68.1, H 5.14. Gef. C 68.2, H 5.14.

1.5-Dichlor-9-methyl-10-phenyl-9-oxy-10-äthoxy-9,10-dihydro-anthracen (XI, R = C_2H_5).

Diese Verbindung wurde in derselben Weise wie das oben beschriebene Methoxyderivat dargestellt. Sie wurde aus wäßrigem Aceton und schließlich

aus einer Mischung von Benzol und Leichtpetroleum umkrystallisiert. Die farblosen Krystalle schmolzen bei 205°.

0.2024 g Subst.: 0.1453 g AgCl.

$C_{23}H_{20}O_2Cl_2$. Ber. Cl 17.8. Gef. Cl 17.8.

1.5-Dichlor-9-methyl-10-phenyl- ω -methoxy-anthracen (XIII, $R = CH_3$).

2 g der oben beschriebenen Methoxyverbindung wurden 5 Stdn. im Wasserbade bei 100° im geschlossenen Rohr mit 40 ccm Methylalkohol, denen 2 ccm konz. Salzsäure zugefügt waren, erhitzt. Der erhaltene, grünlich gelbe Niederschlag wurde aus Aceton umkrystallisiert und schmolz dann bei 154°.

0.1474 g Subst.: 0.3868 g CO_2 , 0.0617 g H_2O . — 0.0508 g Subst.: 0.0402 g AgCl.

$C_{22}H_{18}OCl_2$. Ber. C 71.9, H 4.31, Cl 19.3. Gef. C 71.6, H 4.60, Cl 19.6.

1.5-Dichlor-9-methyl-10-phenyl- ω -äthoxy-anthracen (XIII, $R = C_2H_5$).

1 g der oben beschriebenen Äthoxyverbindung wurde 5 Stdn. unter Rückfluß mit 20 ccm Äthylalkohol und 1 ccm konz. Salzsäure gekocht. Die grünlich gelben Krystalle, die sich beim Abkühlen ausschieden, wurden aus Äthylalkohol umkrystallisiert und schmolzen dann bei 124°.

0.1921 g Subst.: 0.1468 g AgCl.

$C_{23}H_{18}OCl_2$. Ber. Cl 18.6. Gef. Cl 18.9.

Diese Verbindung wurde auch erhalten, wenn die Methoxyverbindung (XI, $R = CH_3$) in derselben Weise behandelt wurde; die Identität der Produkte ließ sich durch den Misch-Schmelzpunkt feststellen.

1.5-Dichlor-9-benzyloxy-anthron (XIV, $R = C_6H_5.CH_2$).

g 1.5-Dichlor-9-brom-anthron und 2 g Calciumcarbonat wurden 1 Stde. auf dem Wasserbade mit 15 ccm Benzylalkohol erhitzt. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Methylalkohol wurde der Niederschlag mit kalter, sehr verd. Salzsäure ausgewaschen und dann zuerst aus Methyläthylketon, hierauf aus Benzol umkrystallisiert. Die so erhaltenen, farblosen Krystalle schmolzen bei 157°.

0.2694 g Subst.: 0.2135 g AgCl.

$C_{21}H_{14}O_2Cl_2$. Ber. Cl 19.3. Gef. Cl 19.6.

1.5-Dichlor-9-methyl- ω -benzyloxy-anthracen (I, $R = H$, $X = C_6H_5.CH_2.O$).

2.5 g 1.5-Dichlor-9-methyl- ω -brom-anthracen⁹⁾ und 1 g Calciumcarbonat wurden 10 Min. mit 25 ccm Benzylalkohol auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Methylalkohol wurde der Niederschlag gesammelt und mit kalter, stark verd. Essigsäure ausgewaschen. Dann wurde aus Äthylalkohol (in welchem die Ver-

⁹⁾ Barnett, Cook und Matthews, B. 59, 2870 [1926].

bindung sehr wenig löslich ist) und schließlich aus Äthylacetat umkrystallisiert. Die erhaltenen, wolligen, gelben Krystalle schmolzen bei 118°.

0.3003 g Sbst.: 0.2321 g AgCl.

$C_{22}H_{16}OCl_2$. Ber. Cl 19.3. Gef. Cl 19.1.

1.5.10-Trichlor-9-benzyl-9-oxy-9.10-dihydro-anthracen (XV).

Fein gepulvertes 1.5-Dichlor-9-äthoxy-(oder benzyloxy-)anthron (1 Mol.) wurde zu einer ätherischen Lösung von Benzyl-magnesiumchlorid (3 Mol.) gefügt. Nachdem das Reaktionsgemisch 30 Min. in einer Kältemischung und 3 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, wurde das Ganze auf eine Mischung von Eis und festem Ammoniumchlorid gegossen und die ausgewaschene ätherische Lösung zur Trockne verdampft. Das erhaltene zähe Öl wurde in Eisessig gelöst und mit konz. wäßriger Salzsäure versetzt. Die Krystalle, die sich bei gewöhnlicher Temperatur ausschieden, wurden nach 3 Stdn. gesammelt, mit etwas Äther ausgewaschen, im Vakuum-Exsiccator getrocknet und dann aus einem Gemisch von Benzol und Leichtpetroleum umkrystallisiert. Das erhaltene farblose Produkt schmolz unter heftiger Zersetzung bei 135°.

0.1327 g Sbst.: 0.1462 g AgCl. — 0.2582 g Sbst.: 0.2866 g AgCl.

$C_{21}H_{15}OCl_3$. Ber. Cl 27.3. Gef. Cl 27.3, 27.5.

Einmal erhielten wir, vom 1.5-Dichlor-9-äthoxy-anthron ausgehend, ein ebenfalls farbloses Produkt, das bei 144° schmolz. Dieser Schmelzpunkt blieb bei wiederholtem Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln unverändert, und die Analyse ließ vermuten, daß die Verbindung 1.5-Dichlor-9-benzyliden-10-äthoxy-9.10-dihydro-anthracen ist.

0.2211 g Sbst.: 0.1670 g AgCl.

$C_{23}H_{18}OCl_2$. Ber. Cl 18.6. Gef. Cl 18.7.

Das Produkt war jedoch verschieden von der „farblosen“ Äthoxyverbindung (Schmp. 190°), die bei der Einwirkung von Äthylalkohol und Calciumcarbonat auf Dichlor-brombenzyl-anthracen¹⁰⁾ entstand; der Sache konnte jedoch nicht weiter nachgegangen werden, weil trotz zahlreicher Versuche die Darstellung nicht wieder gelang. Bei der Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf 1.5-Dichlor-9-benzyloxy-anthron konnte nur 1.5-Dichlor-anthron isoliert werden, das durch direkten Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert wurde. (Ber. Cl 27.1. Gef. Cl 27.1.)

1.5-Dichlor-9-benzyl-9-oxy-10-methoxy-9.10-dihydro-anthracen (XVI, R = CH₃).

11 g der obigen Trichlorverbindung und 3 g Calciumcarbonat wurden 2 Stdn. unter Rückfluß mit 200 ccm Methylalkohol gekocht. Nach dem Filtrieren wurde der Methylalkohol abdestilliert und der zähe Rückstand aus wäßrigem Aceton umkrystallisiert. Das erhaltene farblose Produkt wurde im Trockenschrank getrocknet und schmolz dann bei 144°.

0.1747 g Sbst.: 0.1279 g AgCl.

$C_{22}H_{18}O_2Cl_2$. Ber. Cl 18.4. Gef. Cl 18.1.

¹⁰⁾ Barnett, Cook und Matthews, B. 60, 2361 [1927].

Darstellungen aus Proben der Trichlorverbindung aus Äthoxy- und Benzyloxy-anthron schmolzen bei derselben Temperatur sowohl für sich, als auch miteinander gemischt.

1.5-Dichlor-9-benzyl-9.10-dihydro-anthrachinol (XVI, R = H).

2 g der oben beschriebenen Trichlorverbindung und 1 g Calciumcarbonat wurden 15 Min. mit 30 ccm Aceton und 10 ccm Wasser unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen und Verdünnen wurde der Niederschlag gesammelt, mit kalter, stark verd. Essigsäure ausgewaschen und zuerst aus Aceton, dann aus einem Gemisch von Benzol und Leichtpetroleum umkrystallisiert. Proben der Trichlorverbindung aus Äthoxy- und Benzyloxy-anthron schmolzen beide bei 172°, sowohl allein wie gemischt.

0.2621 g Sbst.: 0.2022 g AgCl.

$C_{21}H_{16}O_2Cl_2$. Ber. Cl 19.1 Gef. Cl 19.1.

1.5-Dichlor-9-benzyl-9-oxy-10-piperidino-9.10-dihydro-anthracen (XVIII).

a) 2 g der oben beschriebenen Trichlorverbindung wurden in 5 ccm trockenem Chloroform gelöst und 2 ccm Piperidin, das mit 5 ccm Chloroform verdünnt war, zugefügt. Nach 3-stdg. Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur wurde Leichtpetroleum hinzugegeben, der Niederschlag gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Verbindung war dann farblos und schmolz bei 169°.

0.1550 g Sbst.: 0.3996 g CO_2 , 0.0855 g H_2O .

$(C_{26}H_{25}ONCl_2)_2 + CH_3.OH$. Ber. C 70.1, H 5.95. Gef. C 70.3, H 6.13

Das Produkt einer anderen Darstellung wurde durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton gereinigt und gab nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator die Jodoform-Reaktion.

0.2305 g Sbst.: 0.1442 g AgCl.

$(C_{26}H_{25}ONCl_2)_2 + C_2H_6O$. Ber. Cl 15.4. Gef. Cl 15.5.

b) 7 g 1.5-Dichlor-9-piperidino-anthron wurden zu einer ätherischen Lösung von Benzyl-magnesiumchlorid aus 1.5 g Magnesium (3 Mol.) gefügt. Nach 30 Min. langem Stehenlassen in einer Kältemischung und 3-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Ganze auf eine Mischung von Eis und festem Ammoniumchlorid ausgegossen und die ausgewaschene und filtrierte ätherische Lösung zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde mit Leichtpetroleum, kochendem Wasser und Methylalkohol ausgewaschen und schließlich mehrmals aus wäßrigem Aceton umkrystallisiert. Die Verbindung schmolz dann bei 169°, sowohl für sich, als auch im Gemisch mit einer Probe, die, wie oben beschrieben, hergestellt war.

1.5-Dichlor-9-benzyliden-10-piperidino-9.10-dihydro-anthracen (XIX).

Als die oben beschriebene Piperidin-Verbindung mit wäßriger Salzsäure (1:1) gekocht wurde, ging sie in Lösung. Beim Abkühlen, Verdünnen und Alkalischemachen wurde ein Produkt erhalten, das aus Alkohol und etwas Benzol und schließlich aus einem Gemisch von Benzol und Leicht-

petroleum umkrystallisiert wurde. Die Verbindung war dann farblos und schmolz bei 194^0 .

0.2043 g Sbst.: 0.1384 g AgCl.

$C_{26}H_{33}NCl_2$. Ber. Cl 16.9. Gef. Cl 16.8.

Die Autoren möchten auch an dieser Stelle den Imperial Chemical Industries Ltd. ihren Dank aussprechen für eine finanzielle Unterstützung, durch welche ein Teil der Kosten dieser Untersuchung bestritten werden konnte.

61. H. Hock und H. Stuhlmann: Über die Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Eisenpentacarbonyl (II. Mitteil.).

[Aus d. Institut für Kohlechemie an d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 2. Januar 1929.)

In unserer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Eisenpentacarbonyl beschrieben, wobei je nach den gewählten Versuchs-Bedingungen zwei verschiedene Verbindungen erhalten werden konnten. Durch näheren Verfolg der schon damals auch mit anderen Quecksilbersalzen angestellten Versuche konnten wir zu weiteren Verbindungs-Typen gelangen und gleichzeitig damit ein umfassenderes Bild der obwaltenden Verhältnisse gewinnen.

Hierbei hat sich insbesondere die interessante Tatsache gezeigt, daß man, ausgehend vom Eisenpentacarbonyl, unter gewissen Bedingungen zu einem Körper $Fe(CO)_4Hg$ gelangen kann, den wir als Eisentetracarbonyl-quecksilber bezeichnen wollen, und der sich seinerseits als geeignetes Ausgangsmaterial zur Herstellung verschiedener Verbindungsreihen erwiesen hat.

Einwirkung von Mercurisulfat auf Eisenpentacarbonyl.

Läßt man auf 1 Mol. Mercurisulfat, das man zwecks Vermeidung der Abscheidung von basischem Salz in etwa 10-proz. Schwefelsäure gelöst hat, 1 Mol. Carbonyl unter Umschütteln einwirken, so scheidet sich unter erheblicher Gasentwicklung bei Zimmer-Temperatur alsbald ein dunkelgelb bis braungelb gefärbter Niederschlag ab. Man filtriert und wäscht zunächst einige Male mit verd. Schwefelsäure, alsdann mit Aceton und trocknet im Vakuum. Die so behandelte Substanz, die mit Bezug auf das Carbonyl in etwa 85-proz. Ausbeute erhalten wurde, ist nicht ganz rein, sondern enthält, wie sich bei der Analyse gezeigt hat, noch etwa 1.2 % SO_4 . Durch 2–3-maliges Waschen mit etwa $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure und nachfolgend mit Wasser und Aceton gelingt es jedoch, den offenbar auf das Vorhandensein geringer Mercurisulfat-Mengen zurückzuführenden SO_4 -Gehalt zu entfernen und so den Körper analysenrein zu erhalten. Auch beim längeren Schütteln des Mercurisulfates in Aceton bzw. Alkohol mit Carbonyl gelangt man zu der gleichen Verbindung.

$Fe(CO)_4Hg$. Ber. Fe 15.2, CO 30.4, Hg 54.4. Gef. Fe 15.2, CO 30.4, Hg 53.9.

Der Körper fällt bei den genannten Darstellungsmethoden so klein-kristallin an, daß Krystallformen nicht zu erkennen sind. Versuche, ihn aus

¹⁾ B. 61, 2097 [1928].