

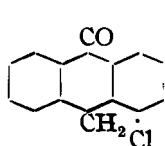
Siedepunkts-Bestimmung nach Emich siedeten beide Produkte bei 227 bis 228°. Außerdem hatte die aus den Scholtzschen Krystallen dargestellte Substanz denselben, für Indolizine charakteristischen Geruch, gab die gleiche Fichtenspan-Salzsäure-Reaktion und bei der Oxalsäure-Schmelze dieselben Färbungen, wie das oben beschriebene 1-Methyl-indolizin.

64. Edward de Barry Barnett, Norman Frederick Goodway und John Laurence Wiltshire: Über *ms*-Alkyl-anthracene und „Transannular-tautomerie“ (IX. Mitteil.).

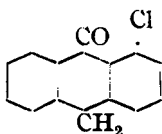
[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London, England.]

(Eingegangen am 16. Dezember 1929.)

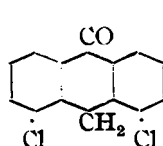
Es wurde bereits gezeigt¹⁾, daß die Reduktion von 1-Chlor-anthrachinon mit Zinn und Salzsäure als Hauptprodukt 4-Chlor-9-anthron (I) liefert, während die Reduktion mit Aluminiumpulver und konz. Schwefelsäure hauptsächlich 1-Chlor-9-anthron (II) ergibt.



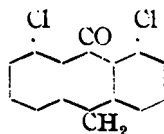
I.



II.



III.



IV.

Wir fanden nun, daß 1,8-Dichlor-anthrachinon sich in ähnlicher Weise verschieden gegen das reduzierende Agens verhält, und, obwohl in diesem Falle der Unterschied weniger ausgesprochen ist, so gestattet doch die vorzugsweise Bildung von 4,5-Dichlor-9-anthron (III) bei Anwendung der Zinn-Salzsäure-Methode und von 1,8-Dichlor-9-anthron (IV) nach der Aluminiumpulver-Schwefelsäure-Methode, beträchtliche Mengen der beiden Isomeren darzustellen. Die Reinigung des nach der zweiten Methode erhaltenen Rohproduktes ist schon beschrieben worden²⁾. Aus dem nach der Zinn-Salzsäure-Methode erhaltenen Produkt kann das 4,5-Dichlor-9-anthron durch Ausnutzung seiner Leichtlöslichkeit in kaltem Aceton gewonnen werden.

Eine andere Trennungsmethode ist die Oxydation des Rohgemisches (z. B. mit Ferrichlorid in siedender Eisessig-Lösung) zu den Dianthronen. Diese werden unter Ausnutzung ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit, z. B. in Nitro-benzol³⁾, getrennt und dann wieder zu den Anthronen reduziert. Beim 4,5,4',5'-Tetrachlor-dianthron⁴⁾ kann diese Reduktion mit Zinn und Salzsäure ausgeführt werden⁵⁾; das isomere 1,8,1',8'-Tetrachlor-

¹⁾ Barnett und Matthews, Journ. chem. Soc. London **123**, 2549 [1923].

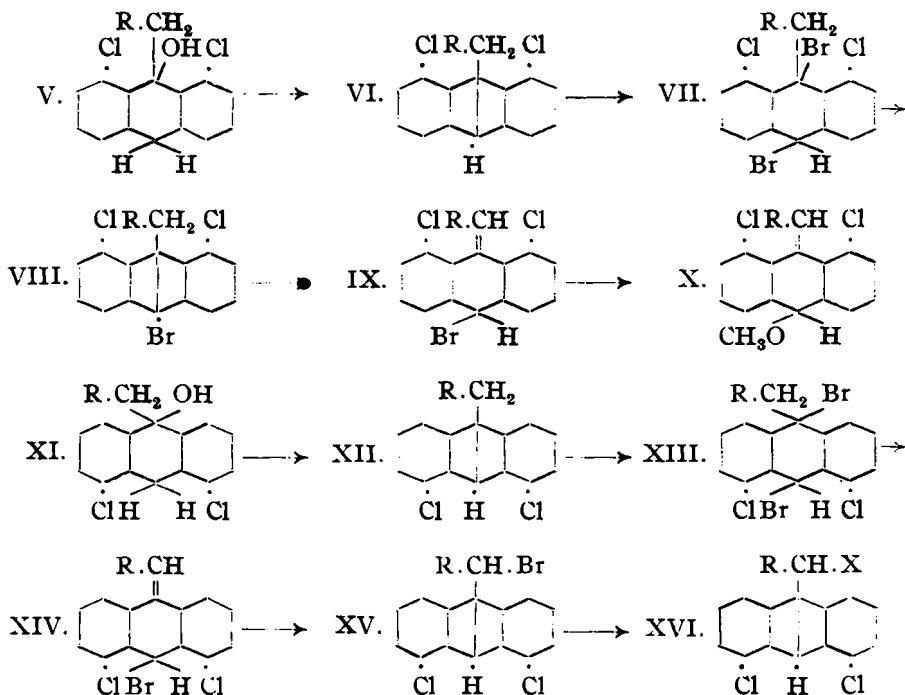
²⁾ Barnett und Matthews, loc. cit.

³⁾ Barnett, Cook und Matthews, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 75 [1926].

⁴⁾ Es wird vorgeschlagen, die Bezifferung der Ringe in den Anthronen, Dianthronen und Dianthrachinonen immer so auszuführen, daß die Carbonylgruppe die 9-Stellung erhält. Diese Methode ist als die befriedigendste anzusehen, obwohl in einigen früheren Arbeiten aus diesem Laboratorium anders gezählt wurde. So wurde z. B. das 4,5,4',5'-Tetrachlor-dianthron früher 1,8,1',8'-Tetrachlor-9,9'-dianthron genannt.

⁵⁾ Barnett, Cook und Matthews, loc. cit.

dianthron⁴⁾ dagegen wird, wahrscheinlich wegen seiner Unlöslichkeit, durch dieses Reagens nicht angegriffen. Indessen wird es durch Aluminiumpulver und konz. Schwefelsäure leicht zum Anthron reduziert. Tatsächlich scheint die Reduktion zum Anthron durch dieses Reagens eine typische Reaktion der Dianthrone zu sein, obwohl die einzige, in der Literatur erwähnte Anwendung des Reagens die Reduktion eines Anthrachinons zum Anthron betrifft.

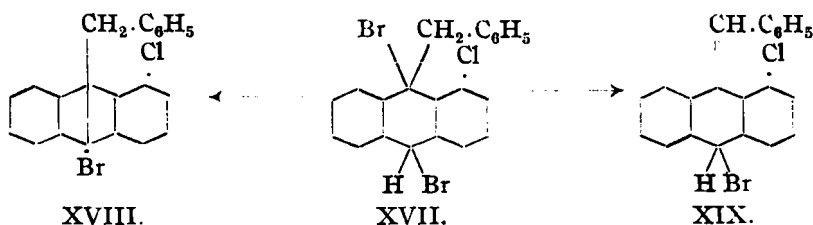


Die beiden, oben erwähnten, isomeren Anthrone gehen bei Behandlung mit Methyl-magnesiumjodid oder Benzyl-magnesiumchlorid in Dihydro-anthranole (V) und (XI) über, aus denen durch Wasser-Abspaltung die Alkyl-anthracene (VI) und (XII) gewonnen werden. Daß das Anthracen und nicht das Alkyliden-derivat aus dem Dihydro-anthranol erhalten werden würde, war zu erwarten, nachdem Barnett und Wiltshire⁶⁾ kürzlich gezeigt haben, daß eine koordinierte Bindung beider Wasserstoffatome sehr unwahrscheinlich ist. Die Bromierung dieser Alkyl-anthracene führt offenbar zur Bildung unbeständiger Dibromide (VII) und (XIII); während jedoch in der 1.8-Dichlor-Reihe die Abspaltung von HBr zum Alkyliden-anthracen (IX) führt, ist in der 4.5-Dichlor-Reihe das Reaktionsprodukt ein ω -Brom-alkyl-anthracen (XV). Dies war nicht vorauszusehen, wenn man, wie kürzlich Barnett und Wiltshire⁷⁾, das Vorhandensein einer koordinierten Bindung zwischen einem H-Atom in *meso*-Stellung mit einem Halogenatom in *peri*-Stellung dazu annimmt, da das Fehlen einer

⁶⁾ B. 62, 3063 [1929].

⁷⁾ loc. cit.

solchen Bindung in VII vermuten ließ, daß transannulare HBr-Abspaltung zur Bildung von VIII führen würde. Es ist natürlich wohl möglich, daß zuerst eine transannulare HBr-Abspaltung stattfindet, daß dann jedoch die entstehende Verbindung VIII sofort in IX übergeht, da ähnliche Beispiele für die Wanderung eines H-Atoms bekannt sind. Es ist indessen kein experimenteller Beweis vorhanden, daß es wirklich geschieht, und die Tatsache, daß nach Cook⁸⁾ das unbeständige Dibromid des 1-Chlor-9-benzyl-anthracens (XVII) ein Gemisch der 10-Brom-Verbindung (XVIII) und der Alkyliden-Verbindung (XIX) ergab, und keine Tendenz der ersteren, in die letztere überzugehen, beobachtet wurde, muß als Argument gegen die oben ausgesprochene Vermutung angesehen werden. Es ist wahrscheinlicher, daß diese scheinbar anomalen Resultate der geometrischen Konfiguration der Dibromide zuzuschreiben sind.



Die Bildung der ω -Brom-Verbindung (XV) aus dem unbeständigen Dibromid (XIII) des 4,5-Dichlor-9-methyl- (oder -benzyl)-anthracens muß über eine Alkyliden-Verbindung (XIV) mit nachfolgender Wanderung des Brom-Atoms führen⁹⁾, und hier steht das Nicht-eintreten transannularer HBr-Abspaltung in Übereinstimmung mit der Annahme, daß das H-Atom in 10-Stellung mit einem der α -Chloratome koordiniert gebunden ist. Aus diesem Grunde verhalten sich die 4,5-Dichlor-9-alkyl-anthracene genau so wie das 4-Chlor-9-benzyl-anthracen¹⁰⁾. Das ω -Bromatom in XV ist, wie zu erwarten war, reaktionsfähig; durch Einwirkung von Methanol und K-Acetat werden deshalb leicht gelbe, fluoreszierende Methoxy- und Acetoxy-Verbindungen (XVI, X = O.CH₃ oder O.CO.CH₃) erhalten. Das *meso*-Bromatom in IX ist ebenfalls beweglich und läßt sich leicht durch eine Methoxygruppe ersetzen. Die entstehende Methoxyverbindung ist farblos und fluoresciert nicht.

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2798.

⁹⁾ Die Bildung von ω -Brom-Verbindungen aus 9-Methyl-anthracenen mit einem Substituenten (Methyl, Phenyl, Brom) in 10-Stellung und aus 1,5-Dichlor-9-methyl- (oder -äthyl)-anthracen (Barnett, Cook und Matthews, B. 59, 1429, 2863 [1926]) wurde ursprünglich der Addition von Brom an die Methylenform zugeschrieben; aber im Hinblick auf die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ist es wahrscheinlicher, daß das Dibromid das 9,10-Dibromid ist, und daß die ω -Brom-Verbindung aus diesem durch Bildung eines Alkylidenderivates und unmittelbar nachfolgende Wanderung des Bromatoms entsteht. Die Leichtigkeit, mit der Bromatome und andere Gruppen transannular wandern, wird offenbar durch die Gegenwart von α -, *meso*- und ω -Substituenten stark beeinflusst. Um eine theoretische Diskussion darüber zu rechtfertigen, stehen allerdings noch nicht genug experimentelle Tatsachen zur Verfügung; immerhin darf man als wahrscheinlich annehmen, daß es der hindernde Einfluß der α -Chloratome ist, der die nachfolgende Umwandlung zur Beobachtung genügend verzögert.

¹⁰⁾ Cook, loc. cit.

Nach längerem Kochen mit salzsäure-haltigem Methanol werden diese Methoxyverbindungen unverändert wiedergewonnen, obwohl die gelbe Farbe der Lösung und die auftretende Fluorescenz eine gewisse Neigung zur Isomerisation in die ω -Methoxyverbindung vermuten lassen.

Beschreibung der Versuche.

4,5-Dichlor-anthron(III): 500 g technisches 1,8-Dichlor-anthra-chinon, 500 g Zinn und 5,5 l Eisessig werden zum Sieden erhitzt. Darauf werden langsam 750 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt. Die Reduktion wurde fortgesetzt, bis weiteres Kochen keine Entfärbung mehr bewirkte (nach ungefähr 2 Stdn.). Die Lösung wurde dann filtriert und abgekühlt. Der entstandene Niederschlag wog nach dem Auswaschen und Trocknen 335 g und schmolz sehr unscharf bei ca. 140° . Er wurde mit 1 l Aceton zum Sieden erhitzt und der Niederschlag nach dem Abkühlen gesammelt. Nachdem dieser Prozeß 5-mal wiederholt worden war, ergaben sich 140 g eines bei $185-195^{\circ}$ schmelzenden Produktes; weitere Extraktion mit Aceton erhöhte den Schmp. nicht. Die Verbindung wurde deshalb aus Methyl-äthyl-keton umkrystallisiert und lieferte dann 95 g reines 4,5-Dichlor-anthron vom Schmp. 196° . Durch Eindampfen der Methyl-äthyl-keton-Mutterlaugen und Umkrystallisieren des erhaltenen Produktes aus Aceton wurden weitere 30 g reine Substanz gewonnen.

Durch Konzentrieren der Aceton-Extrakte des obigen Versuches wurde ein Rohprodukt vom Schmp. $140-155^{\circ}$ erhalten, aus dem durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther reines 1,8-Dichlor-anthron (IV) isoliert werden konnte.

1,8-Dichlor-9-methyl-9,10-dihydro-anthranol-9 (V, R = H): 1,8-Dichlor-anthron wurde in einer Kältemischung zu Methyl-magnesiumjodid (3 Mol.) gefügt. Nachdem man die Mischung über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen hat, wird das Ganze auf Eis und festes Ammoniumchlorid gegossen und die ausgewaschene und filtrierte Lösung nach dem Trocknen über wasserfreiem Na-Sulfat zur Trockne gedampft. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol + Petroläther war das Produkt farblos und schmolz bei 114° .

0.1490 g Sbst.: 0.3510 g CO_2 , 0.0593 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{OCl}_2$. Ber. C 64.5, H 4.30. Gef. C 64.25, H 4.42.

1,8-Dichlor-9-methyl-anthracen (VI, R = H): Diese Verbindung fiel beim Zufügen von wenigen Tropfen Salzsäure zur warmen Lösung des obigen Dihydro-anthranols in Eisessig aus. Nachdem die Lösung 1 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt worden war, wurde der Niederschlag gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert. Hierbei wurden glänzende, gelbe Platten vom Schmp. 127° erhalten.

0.1460 g Sbst.: 0.3697 g CO_2 , 0.0530 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$. Ber. C 69.0, H 3.83. Gef. C 69.1, H 4.03.

1,8-Dichlor-10-brom-9-methylen-9,10-dihydro-anthracen (IX, R = H): Wenn man mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom (1 Mol.) zu einer Suspension von 1,8-Dichlor-9-methyl-anthracen in Schwefelkohlenstoff, die in einer Kältemischung gekühlt wird, hinzufügt, so wird das Brom fast sofort aufgenommen, doch wird sehr wenig HBr entwickelt. Nach 3-stdg. Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur wird der größte

Teil des Lösungsmittels durch Destillation entfernt, wobei heftige HBr-Entwicklung einsetzt. Der entstandene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit Petroläther aus Benzol umkrystallisiert und war dann fast farblos. Er schmolz bei 209° unt. Zers. zu einer fast schwarzen Flüssigkeit.

0.1504 g Sbst.: 0.2930 g CO₂, 0.0388 g H₂O.

C₁₈H₈Cl₂Br. Ber. C 53.0, H 2.65. Gef. C 53.1, H 2.86.

1.8-Dichlor-10-methoxy-9-methylen-9.10-dihydro-anthracen (X, R = H): 3 g der obigen Bromverbindung und 1 g Ca-Carbonat wurden 3 Stdn. mit 100 ccm Methanol zum Sieden erhitzt, die Lösung dann mit Wasser verdünnt und abgekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit verd. Salzsäure und mit Wasser aus Methanol und einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Die Verbindung war farblos und schmolz bei 131°.

0.1488 g Sbst.: 0.3589 g CO₂, 0.0568 g H₂O.

C₁₈H₁₂OCl₂. Ber. C 66.0, H 4.12. Gef. C 65.8, H 4.24.

1.8-Dichlor-9-benzyl-9.10-dihydro-anthranol-9 (V, R = C₆H₅): Diese Verbindung wurde aus 1.8-Dichlor-anthrol und Benzyl-magnesiumchlorid (3 Mol.) in genau derselben Weise erhalten, wie das oben beschriebene Methyl-Derivat. Sie schied sich aus Benzol-Petroläther in farblosen Krystallen ab. Schmp. 164° nach vorhergehendem Sintern.

0.0881 g Sbst.: 0.2292 g CO₂, 0.0355 g H₂O.

C₂₁H₁₆OCl₂. Ber. C 71.0, H 4.51. Gef. C 71.0, H 4.51.

1.8-Dichlor-9-benzyl-anthracen (VI, R = C₆H₅): Die Verbindung wurde durch Zufügen einiger Tropfen konz. Salzsäure zu einer Lösung des obigen Dihydro-anthranols in Eisessig, die über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt worden war, erhalten. Die Dehydratation muß bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden, denn beim Erwärmen auf dem Wasserbade bilden sich harzige Produkte. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther erhält man schwach gelbliche, glänzende Krystalle, die bei 129° schmelzen (vorgewärmtes Bad), sich aber im Dampfschrank zersetzen.

0.1551 g Sbst.: 0.4253 g CO₂, 0.0588 g H₂O.

C₂₂H₁₄Cl₂. Ber. C 74.8, H 4.15. Gef. C 74.8, H 4.21.

1.8-Dichlor-10-methoxy-9-benzyliden-9.10-dihydro-anthracen (X, R = C₆H₅): Wenn man mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom (1 Mol.) zu einer Suspension von 1.8-Dichlor-9-benzyl-anthracen in Schwefelkohlenstoff, die in einer Kältemischung gekühlt wird, hinzufügt, so wird das Brom fast sofort aufgenommen, aber die HBr-Entwicklung war selbst bei gewöhnlicher Temperatur schwach. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs, Zufügen von Petroläther und Umkrystallisieren des Niederschlages aus Benzol-Petroläther wurde ein farbloses Produkt vom Schmp. 206° unt. Zers. erhalten. Dies war zweifellos 1.8-Dichlor-10-brom-9-benzyliden-9.10-dihydro-anthracen (IX, R = C₆H₅), doch konnte die Verbindung nicht ganz rein erhalten werden. Sie wurde deshalb 3 Stdn. mit Methanol und Ca-Carbonat zum Sieden erhitzt, das Ganze verdünnt, abgekühlt und der Niederschlag mit verd. Salzsäure und mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol und aus Benzol-Petroläther war die Methoxyverbindung farblos und schmolz bei 137–138°.

0.1473 g Sbst.: 0.3883 g CO₂, 0.0597 g H₂O.

C₂₂H₁₆OCl₂. Ber. C 71.9, H 4.36. Gef. C 71.9, H 4.50.

4.5-Dichlor-9-methyl-anthracen (XII, R = H): 4.5-Dichlor-anthron wurde in einer Kältemischung zu 3 Mol. Methyl-magnesiumjodid gefügt. Nachdem das Gemisch über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt worden war, wurde alles auf Eis und festes Ammoniumchlorid gegossen. Nach dem Abdampfen der ausgewaschenen, getrockneten (Na_2SO_4) und filtrierten ätherischen Lösung ergab sich ein Öl, das nach der Behandlung mit Petroläther fest wurde. Da aber dieses Dihydro-anthranol schwer zu reinigen war, wurde es in Eisessig gelöst. Der gelbe Niederschlag, der sich nach Zusatz weniger Tropfen konz. Salzsäure fast sofort abschied, wurde nach 1 Stde. gesammelt und bildete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Nadeln, die bei 153° schmolzen.

0.1507 g Sbst.: 0.3794 g CO_2 , 0.0522 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$. Ber. C 69.0, H 3.83. Gef. C 68.7, H 3.85.

4.5-Dichlor- ω -brom-9-methyl-anthracen (XV, R = H): Mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom (1 Mol.) wurde zu einer Suspension von 4.5-Dichlor-9-methyl-anthracen in Schwefelkohlenstoff, die mit einer Kältemischung gekühlt wurde, hinzugefügt. Das Brom wurde etwas weniger schnell aufgenommen, als es bei dem isomeren 1.8-Dichlor-9-methyl-anthracen der Fall war, doch entwickelte sich nur sehr langsam HBr. Nachdem die Lösung 3 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt worden war, wurde der größte Teil des Schwefelkohlenstoffs durch Abdestillieren entfernt, wobei heftige HBr-Entwicklung erfolgte. Der entstandene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit Petroläther aus Benzol umkrystallisiert und in gelben Nadeln erhalten, die bei $203\text{--}206^\circ$ unt. Zers. zu einer fast schwarzen Flüssigkeit schmolzen.

0.1502 g Sbst.: 0.2917 g CO_2 , 0.0393 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{Br}$. Ber. C 52.9, H 2.65. Gef. C 53.0, H 2.90.

4.5-Dichlor- ω -acetoxy-9-methyl-anthracen (XVI, R = H, X = O.CO.CH₃): 1.5 g der obigen Bromverbindung wurden zu einer siedenden Lösung von 15 g wasser-freiem K-Acetat in 30 ccm Eisessig gefügt. Nach 5 Min. langem Sieden wurde nach dem Abkühlen mit Wasser verdünnt und der Niederschlag nach dem Auswaschen mit Wasser aus Eisessig und aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert. Blaßgelbe Nadeln, Schmp. 164° .

0.1503 g Sbst.: 0.3524 g CO_2 , 0.0527 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 63.95, H 3.76. Gef. C 63.95, H 3.99.

4.5-Dichlor- ω -methoxy-9-methyl-anthracen (XVI, R = H, X = O.CH₃): 3.4 g der obigen Bromverbindung und 1 g Ca-Carbonat wurden 3 Stdn. mit 150 ccm Methanol zum Sieden erhitzt. Die siedende Lösung, die dicht mit gelben Nadeln angefüllt war, wurde abgekühlt, der Niederschlag mit kalter verd. Salzsäure und mit Wasser ausgewaschen, dann aus Benzol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, Schmp. 179° .

0.1402 g Sbst.: 0.3387 g CO_2 , 0.0527 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{OCl}_2$. Ber. C 66.0, H 4.12. Gef. C 65.9, H 4.18.

4.5-Dichlor-9-benzyl-9.10-dihydro-anthranol-9 (XI, R = C₆H₅): 4.5-Dichlor-anthron wurde in einer Kältemischung zu Benzyl-magnesiumchlorid gefügt. Nachdem die Lösung über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt worden war, wurde das Ganze auf Eis und festes Ammoniumchlorid gegossen. Der Niederschlag, der nach dem Abdampfen der ausgewaschenen, getrockneten (Na_2SO_4) und filtrierten ätherischen

Lösung erhalten wurde, bildete nach dem Umlösen aus Aceton-Methanol und aus Benzol farblose Krystalle, Schmp. 162°.

0.1523 g Subst.: 0.3961 g CO₂, 0.0641 g H₂O.

C₂₁H₁₆OCl₂. Ber. C 71.0, H 4.51. Gef. C 70.9, H 4.68.

4.5-Dichlor-9-benzyl-anthracen (XII, R = C₆H₅): Die Verbindung schied sich fast unmittelbar nach dem Zufügen weniger Tropfen konz. Salzsäure zu einer Lösung des obigen Dihydro-anthranols in heißem Eisessig aus. Gelbe Nadeln aus Benzol, Schmp. 162°.

0.1600 g Subst.: 0.4377 g CO₂, 0.0601 g H₂O.

C₂₁H₁₆Cl₂. Ber. C 74.8, H 4.15. Gef. C 74.6, H 4.15.

4.5-Dichlor-ω-brom-9-benzyl-anthracen (XV, R = C₆H₅): Wenn man Brom (1 Mol.) zu einer Suspension von 4.5-Dichlor-9-benzyl-anthracen in Schwefelkohlenstoff zufügte, so schien in einer Kältemischung keine Reaktion stattzufinden; bei gewöhnlicher Temperatur jedoch wurde langsam Brom aufgenommen, obwohl sich nur sehr wenig HBr entwickelte. Nach mehreren Stdn. wurde der größte Teil des Schwefelkohlenstoffs durch Abdampfen entfernt und der entstehende Niederschlag mit Petroläther ausgewaschen. Das so erhaltene Rohprodukt blieb über Nacht im Exsiccator, wobei sich beträchtliche Mengen HBr entwickelten. Umkrystallisieren aus Benzol ergab gelbe Nadeln, die bei 203° unt. Zers. zu einer dunkel gefärbten Flüssigkeit schmolzen.

0.1495 g Subst.: 0.3333 g CO₂, 0.0459 g H₂O.

C₂₁H₁₅Cl₂Br. Ber. C 60.6, H 3.12. Gef. C 60.8, H 3.41.

4.5-Dichlor-ω-acetoxy-9-benzyl-anthracen (XVI, R = C₆H₅, X = O.CO.CH₃): 5 g der obigen Bromverbindung wurden zu einer siedenden Lösung von 50 g wasser-freiem K-Acetat in 100 ccm Eisessig hinzugefügt. Nach 10 Min. langem Sieden, Abkühlen und Verdünnen mit Wasser wurde der ausgewaschene Niederschlag aus Aceton + wasser-haltigem Methanol und dann aus Äthylalkohol umgelöst. Gelbe Krystalle, Schmp. 155°. Aus Benzol erhielt man ein scheinbar Krystall-Benzol enthaltendes Produkt, denn nach 2-tägigem Trocknen im Vakuum-Exsiccator schmolz es sehr unscharf bei etwa 140°, obwohl es sich nach dem Trocknen im Dampf-Schrank scharf bei 155° verflüssigte.

0.1503 g Subst.: 0.3855 g CO₂, 0.0572 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₂Cl₂. Ber. C 69.9, H 4.05. Gef. C 69.9, H 4.23.

4.5-Dichlor-ω-methoxy-9-benzyl-anthracen (XVI, R = C₆H₅, X = O.CH₃): 3 g der obigen Bromverbindung und 1 g Ca-Carbonat wurden 3 Stdn. mit 100 ccm Methanol zum Sieden erhitzt, die Lösung abgekühlt und mit Wasser verdünnt. Der Niederschlag wurde mit verd. Salzsäure und mit Wasser ausgewaschen. Durch Umlösen aus Aceton-Methanol und aus Petroläther, der etwas Benzol enthielt, erzielte man blaßgelbe Krystalle vom Schmp. 145°.

0.1469 g Subst.: 0.3871 g CO₂, 0.0575 g H₂O.

C₂₂H₁₆OCl₂. Ber. C 71.9, H 4.36. Gef. C 71.9, H 4.35.

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