

Das erhaltene *trans*-Dekalin siedete im Bereich von 2.5° . Der bei 184° bis 186.5° siedende Kohlenwasserstoff besitzt folgende Konstanten, die mit den für reines Dekalin angegebenen übereinstimmen: $n^{21} = 1.4696$; $d_4^{21} = 0.8714$; $M_D = 44.29$.

Das wichtigste Ergebnis dieses Versuches ist die Tatsache, daß keine Produkte weitgehender Isomerisation erhalten wurden, was dagegen immer der Fall war, wenn die Reaktionsmasse erwärmt wurde.

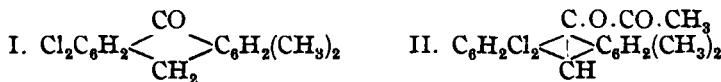
Aluminiumchlorid bewirkt somit infolge Kontaktwirkung bei Zimmer-Temperatur ausschließlich die Umlagerung des *cis*-Dekalins in die stabilere starre *trans*-Form.

253. Edward de Barry Barnett: Beiträge zur Kenntnis der Anthracen-Derivate (VIII. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 13. Juni 1932.)

Der durch Chloratome und Methylgruppen in α -Stellung auf das *meso*-Kohlenstoffatom ausgeübte Einfluß ließ es interessant erscheinen, einen extremen Fall zu untersuchen, nämlich das 5.8-Dichlor-1.4-dimethyl-anthrachinon, das sich aus 3.6-Dichlor-phthalsäure und *p*-Xylool leicht darstellen lässt. Es zeigte sich, daß sich dieses Chinon beim Kochen mit Ätznatron oder Ammoniak und Zinkstaub oder mit Natriumhydrosulfit kaum färbt, aber nach der üblichen Aluminium-Pulver-konz.-Schwefelsäure-Methode leicht zum Antron (I) reduziert wird. Die Anhäufung von Substituenten in den α -Stellungen wirkt nicht störend auf die Enolisierung dieser Verbindung ein, denn diese gibt eine rote Färbung mit alkohol. Alkali und läßt sich leicht zum Anthranylacetat (II) acetylieren, das im Licht der Bogenlampe nur eine sehr geringe Fluoreszenz zeigt.



Das Antron wird durch Zinkstaub und Ätzkali glatt zum Anthracen reduziert, das mit Bromträger reagiert als 1.4-Dichlor-anthracen¹⁾ und 1.4-Dimethyl-anthracen²⁾, jedoch dem ersten ähnlich ist und sich von letzterem durch die Bildung eines beständigen Dibromids (III) unterscheidet. Die Bromierung des Antrons verläuft normal unter Bildung des 10-Brom-antrons (IV, X = Br), aus dem Piperidin-, Phenyl- und Methoxy-anthrone (IV, X = C₅H₁₀N, C₆H₅ und OCH₃) nach den üblichen Methoden erhalten werden.



¹⁾ Barnett, Matthews u. Wiltshire, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 558 [1926].

²⁾ Barnett u. Low, B. 64, 49 [1931].

Der starke, unbeweglich machende Einfluß der Substituenten auf das *meso*-Wasserstoffatom ist in diesen Verbindungen sehr ausgeprägt, da sie nach 3-stdg. Erhitzen mit Pyridin und Acetanhydrid auf dem Wasserbade stets unverändert wiedergewonnen werden, und keine von ihnen beim Kochen mit alkohol. Ätzkali, selbst bei Zusatz von Piperidin, irgendeine Färbung zeigt. Der durch die Anhäufung von α -Substituenten verstärkte Effekt ist besonders auffallend bei den Phenyl-antronen, da 1,4-Dichlor-10-phenyl-antron mit alkohol. Alkali eine rote Färbung gibt und glatt acetyliert werden kann³⁾ und 1,4-Dimethyl-10-phenyl-antron sich mit alkohol. Alkali orange färbt, aber nicht acetylierbar ist⁴⁾.

5,8-Dichlor-1,4-dimethyl-antron reagiert besonders leicht mit Benzylchlorid und Ätzkali, das entstandene 10-Benzyl-antron (IV, X = CH₂.C₆H₅) zeigt, wie zu erwarten, keine Neigung, sich zu enolisieren.

Beschreibung der Versuche.

5,8-Dichlor-1,4-dimethyl-anthrachinon: Bei Zusatz von 30 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid zu 22 g 3,6-Dichlor-phthalsäure-anhydrid und 15 ccm *p*-Xylool in 45 ccm Tetrachlor-äthan findet bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaktion statt, die in 2 Stdn. beendet ist. Die auf die übliche Weise isolierte Phthaloylsäure war leicht fest zu erhalten, wurde jedoch wegen ihrer sehr geringen Krystallisationsfähigkeit nicht zur Analyse gereinigt. Durch 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade mit konz. Schwefelsäure (10 ccm pro g) wurde sie in das Anthrachinon übergeführt. Letzteres ist sehr wenig löslich und scheidet sich schon während des Erhitzen zum großen Teil in Nadeln aus der sauren Lösung ab. Durch Verdünnen der heißen Flüssigkeit mit 80-proz. Schwefelsäure, bis die Farbe von rot in gelb überging, Abkühlen und Filtrieren durch ein gesintertes Glasfilter wurde es isoliert. Die Krystalle wurden mit 80-proz. Schwefelsäure und mit Wasser ausgewaschen und schließlich aus Xylool, in welchem die Substanz nur wenig löslich ist, oder aus Anisol umgelöst. Die erhaltenen gelben Nadeln schmolzen bis 310° nicht.

0.1510 g Sbst.: 0.3493 g CO₂, 0.0461 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₂Cl₂. Ber. C 63.0, H 3.28. Gef. C 63.1, H 3.39.

5,8-Dichlor-1,4-dimethyl-antron (I): Etwa 3 g Aluminium-Pulver wurden langsam zu 12 g des in 180 ccm konz. Schwefelsäure suspendierten Anthrachinons gefügt. Die Reduktion verlief normal und war beendet, wenn die Farbe nur noch hellgelb erschien. Das Antron wurde durch Eingießen in Wasser isoliert und durch Umlösen aus Eisessig, in dem es wenig löslich ist, und aus Toluol gereinigt. Die entstandenen, hell leder-gelben Nadeln schmolzen bei 221° nach vorhergehendem Sintern.

0.1515 g Sbst.: 0.3658 g CO₂, 0.0575 g H₂O.

C₁₆H₁₀OCl₂. Ber. C 66.0, H 4.12. Gef. C 65.9, H 4.22.

5,8-Dichlor-1,4-dimethyl-anthranylacetat (II) wurde beim Erhitzen der obigen Verbindung auf dem Wasserbade mit Pyridin und Acet-

³⁾ Barnett, Goodway u. Savage, B. 64, 2185 [1931].

⁴⁾ Barnett u. Low, I. c.

anhydrid erhalten. Nach dem Umlösen aus Toluol bildete es citronengelbe Nadeln, die bei 220° schmolzen.

0.1500 g Sbst.: 0.3562 g CO₂, 0.0576 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₂Cl₂. Ber. C 64.9, H 4.20. Gef. C 64.8, H 4.27.

5.8-Dichlor-1.4-dimethyl-anthracen: Als 4 g des obigen Anthrons mit 20 g Zinkstaub, 20 g Ätzkali, 150 ccm Wasser, 150 ccm Alkohol und etwas Kupfersulfat zum Sieden erhitzt wurden, war die Reduktion in etwa 1 Stde. beendet (Verschwinden der orange Färbung). Nach weitgehender Entfernung des Zinks durch Digerieren mit Salzsäure wurde das Produkt aus Eisessig und aus Benzol umgelöst und bildete gelbe Nadeln, die bei 230° schmolzen. Die Lösungen zeigten im Licht der Bogenlampe starke purpurne Fluorescenz.

0.1512 g Sbst.: 0.3857 g CO₂, 0.0611 g H₂O.

C₁₈H₁₂Cl₂. Ber. C 69.8, H 4.36. Gef. C 69.6, H 4.49.

5.8 - Dichlor - 9.10 - dibrom - 1.4 - dimethyl - 9.10 - dihydro-anthracen (III): 1.5 g Dichlor-dimethyl-anthracen wurden in Schwefelkohlenstoff suspendiert und bei gewöhnlicher Temperatur mit 1.0 g Brom behandelt. Nach 1 Stde. wurde das Ganze in einer Kälte-Mischung gekühlt, mit Petroläther verdünnt und das Produkt aus Benzol, in dem es wenig löslich ist, umgelöst. Es war dann fast farblos und zersetzte sich unter heftiger Brom-Entwicklung bei 170° .

0.1508 g Sbst.: 0.2441 g CO₂, 0.0397 g H₂O.

C₁₈H₁₂Cl₂Br₂. Ber. C 44.1, H 2.76. Gef. C 44.1, H 2.92.

5.8-Dichlor-10-brom-1.4-dimethyl-antron (IV, X = Br): Bei Zusatz von 1.6 g Brom zu 3.9 g in Schwefelkohlenstoff suspendiertem Dichlor-dimethyl-antron fand bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam Bromierung statt, schneller bei gelindem Erwärmen. Nach dem Erkalten in einer Kälte-Mischung und Verdünnen mit Petroläther wurde der Niederschlag aus Benzol umgelöst; er bildete dann rahmfarbene Krystalle, die sich bei $210-220^{\circ}$ zersetzen, ohne zu schmelzen.

0.1503 g Sbst.: 0.2868 g CO₂, 0.0419 g H₂O.

C₁₈H₁₁OCl₂Br. Ber. C 51.9, H 2.97. Gef. C 52.0, H 3.10.

5.8-Dichlor-10-anilino-1.4-dimethyl-antron (IV, X = NH₂C₆H₅): Beim Zufügen des obigen Brom-antrons zu 2 ccm Anilin fand Erwärmung statt. Nach einigen Minuten wurde Methanol zugesetzt und der Niederschlag aus Aceton und aus Benzol umgelöst. Die entstandenen kanariengelben Krystalle schmolzen bei 195° .

0.1506 g Sbst.: 0.3813 g CO₂, 0.0629 g H₂O.

C₂₁H₁₇ONCl₂. Ber. C 69.1, H 4.45. Gef. C 69.1, H 4.64.

4.5-Dichlor-10-piperidino-1.4-dimethyl-antron (IV, X = C₆H₁₀N): Beim Zufügen von mit Chloroform verdünntem Piperidin (1 ccm) zu 1 g des obigen, in Chloroform suspendierten Brom-antrons bildete sich unter Wärme-Entwicklung eine klare Lösung. Der beim Verdünnen mit Methanol und Abkühlen in einer Kälte-Mischung erhaltene Niederschlag wurde aus Aceton und aus Benzol umgelöst und schmolz dann bei 225° ; er war farblos, zeigte aber beim Trocknen bei 100° etwas reversibles Nachdunkeln.

0.1505 g Sbst.: 0.3718 g CO₂, 0.0788 g H₂O.

C₂₁H₂₁ONCl₂. Ber. C 67.4, H 5.61. Gef. C 67.4, H 5.82.

5.8-Dichlor-10-methoxy-1.4-dimethyl-antron (IV, X = OCH₃): 2 g Brom-antron und 1 g Calciumcarbonat wurden 8 Stdn. mit 100 ccm Methanol zum Sieden erhitzt, das Ganze abgekühlt und der Niederschlag mit kalter verd. Salzsäure ausgewaschen. Nach dem Umlösen aus einem Gemisch von Methanol und Aceton (Tierkohle) und aus Benzol bildete das Produkt farblose Krystalle, die bei 181° schmolzen und mit konz. Schwefelsäure eine dunkelpurpurne Färbung gaben.

0.1500 g Sbst.: 0.3490 g CO₂, 0.0600 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₄Cl₂. Ber. C 63.5, H 4.36. Gef. C 63.5, H 4.44.

5.8 - Dichlor - 10-phenyl-1.4-dimethyl-antron (IV, X = C₆H₅): 2.5 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid wurde zu 3.1 g des Brom-antrons und 30 ccm Benzol gefügt, das Ganze einige Minuten sehr schwach erwärmt und dann 2 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach dem Eingießen in verd. Salzsäure und Entfernen der flüchtigen Bestandteile durch Dampf-Destillation wurde das Produkt aus Eisessig (+ Tierkohle) und aus Benzol umgelöst. Die farblose Verbindung schmolz bei 224°.

0.1506 g Sbst.: 0.3972 g CO₂, 0.0602 g H₂O.

C₂₂H₁₆OCl₂. Ber. C 71.9, H 4.36. Gef. C 71.9, H 4.44.

5.8-Dichlor-10-benzyl-1.4-dimethyl-antron (IV, X = CH₂.C₆H₅): 3 g 5.8-Dichlor-1.4-dimethyl-antron, 5 ccm Benzylchlorid und 7 g in 30 ccm Wasser gelöstes Ätzkali wurden 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten und Auswaschen durch Dekantieren wurde die teigige Masse durch Behandeln mit Methanol fest. Sie wurde mit Äther gewaschen und aus Benzol umgelöst. Die farblosen Krystalle schmolzen bei 179° nach vorherigem Sintern.

0.1510 g Sbst.: 0.4017 g CO₂, 0.0646 g H₂O.

C₂₃H₁₈OCl₂. Ber. C 72.4, H 4.72. Gef. C 72.5, H 4.75.

1.4-Dichlor-10-methoxy-antron: Diese früher noch nicht beschriebene Verbindung wurde durch 7-stdg. Kochen von 3.2 g 1.4-Dichlor-10-brom-antron und 1 g Calciumcarbonat mit 100 ccm Methanol erhalten. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag mit kalter verd. Salzsäure ausgewaschen und aus verd. Methanol (+ Tierkohle) und aus Cyclohexan umgelöst. Die fast farblose Verbindung schmolz bei 114°. Sie gab sofort, sogar in der Kälte, eine rote Färbung mit alkohol. Ätznatron im Gegensatz zu der Dichlor-dimethyl-Verbindung, die selbst beim Kochen und bei Zusatz von Piperidin keine Färbung zeigte, und zum 1.4-Dimethyl-10-methoxy-antron, das beim Kochen eine orange Färbung ergab.

0.1513 g Sbst.: 0.3408 g CO₂, 0.0465 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₄Cl₂. Ber. C 61.4, H 3.41. Gef. C 61.4, H 3.41.

Der Verfasser möchte den Imperial Chemical Industries Ltd. seinen Dank aussprechen für die Schenkung von 3.6-Dichlor-phthalsäure-anhydrid, sowie für eine Zuwendung, durch die ein Teil der anderen Kosten dieser Untersuchung gedeckt werden konnte.