

der andere Teil sich in normaler Weise mit dem Hydrazin umsetzte⁶⁾. Das äußerst leicht verseifbare *O*-Acetat des Diacetessigesters lieferte bei 3 Versuchen lediglich den Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-ester; nur bei einem vierten trat daneben das Methyl-pyrazolon auf. Der wasserunlöslichen Substanz vom Schmp. 188° sind wir niemals begegnet.

Daraus könnte man den Schluß ziehen, daß die fragliche Verbindung doch aus echtem Triacetyl-essigester entstanden sei, wenn man ihre Formel als gesichert betrachten dürfte. Hier aber sind Zweifel erlaubt, denn die Struktur des Körpers ist noch nicht durch Abbau zu einem bekannten Pyrazol-Derivat erwiesen. Auch erweckt es Bedenken, daß sich aus 2 Molekulargewichts-Bestimmungen die Werte 174 und 181, statt 210 ergaben. So lange nicht völlige Klarheit über die Natur dieses Körpers geschaffen ist, kann somit die Existenz des Triacetyl-essigesters nicht als bewiesen betrachtet werden, vielmehr wird man sie mit Claisen bis auf weiteres bezweifeln müssen.

Hrn. Dr. O. Ungemach sage ich für die sorgfältige Ausführung der erforderlichen Versuche meinen besten Dank.

Marburg, Chemisches Institut.

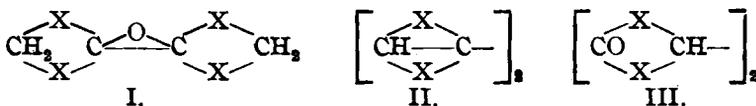
302. Edward de Barry Barnett: Beiträge zur Kenntnis der Anthracen-Derivate (IX. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 15. August 1932.)

Der merkbare Einfluß, den *Bz*-Substituenten sowohl auf die Methylene-, wie auf die Carbonyl-Gruppe der Anthrone ausüben, ließ es interessant erscheinen, das Verhalten einer Reihe dieser Verbindungen bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure und bei der Oxydation mit Ferrichlorid zu untersuchen. Wir hofften, daß diese Reaktionen in bezug auf die Stellung der *Bz*-Substituenten empfindlich genug sein würden, um sie zur Trennung von Anthron-, und somit auch von Anthracen- und Anthrachinon-Gemischen, verwendbar zu machen. Obwohl sich dies bis jetzt nicht bestätigt hat, so sind die Resultate doch lehrreich, wenn sie auch theoretisch noch nicht ganz geklärt erscheinen.

Beim Anthron selbst erfolgt, obwohl es durch Zinn und Salzsäure nicht reduziert wird, durch Zink und Salzsäure leicht Pinakon-Kondensation unter Bildung des α -Pinakolins (I) und des Dianthryls (II)¹⁾: Im



⁶⁾ Auch Rojahn (Arch. Pharmaz. 1926, 337), der in schwach essigsaurer Lösung unter Eiskühlung arbeitete, erhielt neben Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-ester geringe Mengen des Methyl-phenyl-pyrazolons.

¹⁾ Barnett und Matthews, Journ. chem. Soc. London 123, 380 [1923], vergl. Schlenk u. Bergmann, A. 463, 167 [1928]; Bergmann u. Schuchardt, A. 487, 262 [1931]; Clar, B. 65, 518 [1932].

Gegensatz dazu liefern 1.5- und 1.8-Dichlor-anthron bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure nur die Dichlor-anthracene²⁾. Wir haben jetzt festgestellt, daß weder beim 1.4- und 4.5-, noch beim 2.3-Dichlor-anthron Pinakon-Kondensation erfolgt, sondern daß alle in die Dichlor-anthracene übergehen. 2-, 3- und 4-Chlor-anthron liefern die Dianthryle; die frühere Angabe³⁾, daß die zuletzt genannte Verbindung ein Dihydro-dianthryl ergibt, ist unrichtig. Der Irrtum ist durch hartnäckiges Zurückhalten von Lösungsmittel, das sich in irreführenden Analysendaten auswirkte, entstanden. Es ergibt sich also, daß zwei Chloratome in den Seitenringen, unabhängig von ihrer Stellung, genügen, um die Pinakon-Kondensation zu verhindern.

Bei den Dimethyl-anthronen wird scheinbar die Pinakon-Kondensation nur verhindert, wenn eine Methylgruppe in *peri*-Stellung zum Carbonyl-Sauerstoff vorhanden ist, da die Kondensation beim 2.3- und 2.4-Dimethyl-anthron stattfand, aber weder vom 1.3-, noch vom 1.4-Dimethyl-anthron ein Dianthryl-Derivat erhalten wurde.

Die Oxydation von Anthron mit Ferrichlorid liefert Dianthronyl⁴⁾ (III) in fast quantitativer Ausbeute; das 1- und 3-Chlor-, sowie 1.5- und 1.8-Dichlor-anthron verhalten sich ebenso. Da die Dianthronyle bei der Reduktion leicht wieder in die Dianthrone zurückverwandelt werden⁵⁾, hielten wir es für möglich, daß diese Reaktion zur Trennung von Anthron-Gemischen verwendbar sei. Die Oxydation scheint indessen im großen und ganzen unabhängig von der Gegenwart von *Bz*-Substituenten zu sein, da neben den oben erwähnten Verbindungen jetzt auch aus 2-Chlor-, 1.4-, 4.5- und 2.3-Dichlor-, 2- und 3-Methyl-, 1.3-, 1.4-, 2.3- und 2.4-Dimethyl-anthron Dianthronyle erhalten werden konnten, wenn auch bei allen Methyl-anthronen die gleichzeitige Bildung von gefärbten, harzigen Nebenprodukten die Ausbeute an reinem Dianthronyl sehr verringerte und die vollkommene Reinigung des Oxydationsproduktes (Schmp. 228⁰) aus 2.4-Dimethyl-anthron verhinderte.

Beschreibung der Versuche.

Die Reduktion der Anthrone wurde in allen Fällen durch Kochen des Anthrons (5 g) mit Zink-Pulver (3 g) und Eisessig (25–200 ccm) und langsames Zufügen von konz. Salzsäure (10–20 ccm) bewirkt. Nach 4 Stdn. wurde alles abgekühlt, der ausgewaschene Niederschlag auf dem Wasserbade mit verd. Salzsäure digeriert und durch Umlösen gereinigt. Die erhaltenen substituierten Anthracene wurden durch direkten Vergleich mit

²⁾ Barnett und Matthews, Journ. chem. Soc. London 123, 2549 [1923].

³⁾ Barnett und Matthews, loc. cit.

⁴⁾ Diese Verbindung wird in der Literatur gewöhnlich „Dianthron“ genannt, einige Autoren jedoch, z. B. Scholl u. Mansfeld, B. 43, 1736 [1910], Houben, „Das Anthracen und die Anthrachinone“ [1929], gebrauchen den Ausdruck „Dihydro-dianthron“ und bezeichnen die Verbindung mit zwei Wasserstoffen weniger (die gewöhnlich „Dianthrachinon“ genannt wird) als „Dianthron“ oder „Bianthron“. Um Verwechslung zu vermeiden, schlagen wir vor, daß nur die Namen „Dianthronyl“ oder „1.10.10'-Dianthronyl“ und „Dianthrachinon“ gebraucht werden, da die Carbonylgruppen immer in 9.9' angenommen werden (vergl. Barnett, Goodway u. Wiltshire, B. 63, 472 [1930]).

⁵⁾ Barnett, Cook u. Matthews, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 75 [1926]; Barnett, Goodway u. Wiltshire, B. 63, 472 [1930].

authentischen Proben identifiziert. Alle Dianthryle waren schwach gelb und zeigten starke Fluoreszenz.

Die Oxydation der Anthrone wurde durch 1-stdg. Kochen des Anthrons (5 g) mit wasser-freiem Ferrichlorid (5 g) und Eisessig (25 bis 200 ccm) durchgeführt. Bei den Chlor-Verbindungen schieden sich die sehr wenig löslichen Dianthronyle während der Oxydation aus der siedenden Lösung ab. Die viel leichter löslichen Methyl-Verbindungen blieben sogar beim Erkalten gelöst und wurden durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zu der fast schwarzen Lösung ausgefällt. Die entstandenen, gewöhnlich teigigen Massen wurden durch Dekantieren mit Salzsäure ausgewaschen. Sie wurden beim Verreiben mit kaltem Äther fest. Durch wiederholtes Umlösen, meist aus Benzol, gereinigt, waren sie farblos.

1.1'-Dichlor-dianthryl. Aus Pyridin und aus Anisol. Schmp. 288° (nicht 268° wie Matthews⁶⁾ angab).

0.1530 g Subst.: 0.4451 g CO₂, 0.0567 g H₂O.

C₂₈H₁₆Cl₂. Ber. C 79.4, H 3.78. Gef. C 79.3, H 4.11.

3.3'-Dichlor-dianthryl. Aus Cyclohexan. Schmp. 288° nach vorherigem Sintern.

0.1502 g Subst.: 0.4374 g CO₂, 0.0531 g H₂O.

C₂₈H₁₆Cl₂. Ber. C 79.4, H 3.78. Gef. C 79.4, H 3.93.

1.3.1'.3'-Tetramethyl-dianthryl. Aus Benzol-Petroläther. Schmp. 284°.

0.1532 g Subst.: 0.5251 g CO₂, 0.0880 g H₂O.

C₃₂H₃₆. Ber. C 93.7, H 6.34. Gef. C 93.5, H 6.38.

2.3.2'.3'-Tetramethyl-dianthryl. Aus Benzol-Petroläther. Schmp. 310°.

0.1516 g Subst.: 0.5201 g CO₂, 0.0881 g H₂O.

C₃₂H₃₆. Ber. C 93.7, H 6.34. Gef. C 93.6, H 6.46.

2.2'-Dichlor-dianthronyl. Aus Anisol. Schwärzt sich bei etwa 240°.

0.1508 g Subst.: 0.4072 g CO₂, 0.0502 g H₂O.

C₂₈H₁₆O₂Cl₂. Ber. C 73.8, H 3.51. Gef. C 73.6, H 3.70.

2.3.2'.3'-Tetrachlor-dianthronyl. Aus Anisol. Schwärzt sich bei etwa 250°.

0.1508 g Subst.: 0.3542 g CO₂, 0.0390 g H₂O.

C₂₈H₁₄O₂Cl₄. Ber. C 64.1, H 2.67. Gef. C 64.1, H 2.88.

1.4.1'.4'-Tetrachlor-dianthronyl. Aus Toluol und aus Anisol. Schmp. 275° (unt. Zers.).

0.1511 g Subst.: 0.3547 g CO₂, 0.0388 g H₂O.

C₂₈H₁₄O₂Cl₄. Ber. C 64.1, H 2.67. Gef. C 64.0, H 2.85.

2.2'-Dimethyl-dianthronyl. Aus Benzol und aus Essigester. Schmp. 210°.

0.1541 g Subst.: 0.4901 g CO₂, 0.0754 g H₂O.

C₃₀H₂₂O₂. Ber. C 86.9, H 5.31. Gef. C 86.7, H 5.43.

3.3'-Dimethyl-dianthronyl. Aus Benzol. Schmilzt unt. Zers. bei 239°.

0.1519 g Subst.: 0.4829 g CO₂, 0.0731 g H₂O.

C₃₀H₂₂O₂. Ber. C 86.9, H 5.31. Gef. C 86.7, H 5.35.

⁶⁾ Matthews, Journ. chem. Soc. London 1926, 240.

1.3.2'.3'-Tetramethyl-dianthronyl. Aus Benzol. Schmp. 193⁰.

0.1517 g Sbst.: 0.4831 g CO₂, 0.0828 g H₂O.

C₂₂H₂₆O₂. Ber. C 86.9, H 5.88. Gef. C 86.9, H 6.06.

1.4.1'.4'-Tetramethyl-dianthronyl. Aus Benzol. Schmp. 216⁰.

0.1510 g Sbst.: 0.4804 g CO₂, 0.0813 g H₂O.

C₂₂H₂₆O₂. Ber. C 86.9, H 5.88. Gef. C 86.8, H 5.98.

2.3.2'.3'-Tetramethyl-dianthronyl. Aus Benzol. Schmilzt bei 222⁰ unt. Zers.

0.1512 g Sbst.: 0.4822 g CO₂, 0.0803 g H₂O.

C₂₂H₂₆O₂. Ber. C 86.9, H 5.88. Gef. C 86.9, H 5.90.

Der Verfasser möchte den Imperial Chemical Industries Ltd. seinen Dank aussprechen für die Überlassung von Material und für Unterstützungen, durch die ein Teil der Kosten dieser Untersuchung bestritten werden konnte.

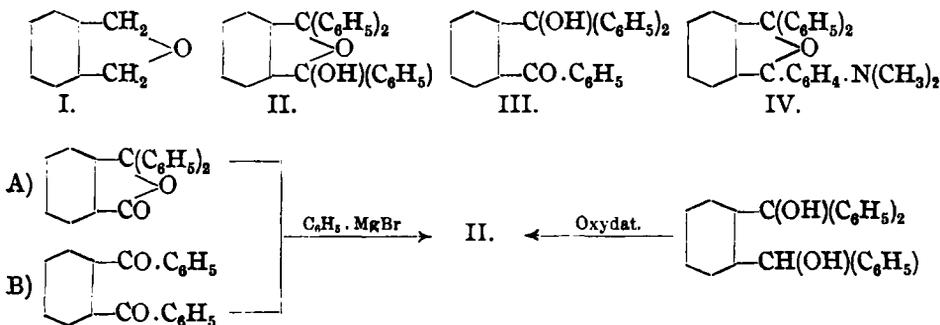
303. Felix Seidel und Otto Bezner: Über α, α' -substituierte α, α' -Dihydro- β, β' -benzofurane (II. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 18. Juli 1932.)

Für die Abkömmlinge des α, α' -Dihydro- β, β' -benzofurans (I) ist vor einiger Zeit nachgewiesen worden, daß die bisher angenommenen Formulierungen richtig sind, und daß den betreffenden Verbindungen die Neigung fehlt, in ring-ketten-tautomeren Formen zu reagieren¹⁾.

Die vorliegende Arbeit wird zeigen, daß derartige vermutete ring-ketten-tautomere Umlagerungen bei tri- und tetrasubstituierten Derivaten des Dihydro-benzofurans auftreten können. Die beiden ersten Vertreter solcher Art sind das α, α, α' -Triphenyl- α' -oxy- β, β' -benzo- α, α' -dihydro-furan (II) und das *o*-Benzoyl-triphenyl-carbinol (III). Die Synthesen der Verbindung II skizzieren die Reaktionsfolgen A und B, ausgehend von Diphenylphthalid²⁾, *o*-Dibenzoyl-benzol³⁾ und *o*-[α -Oxy-benzyl]-triphenyl-carbinol³⁾.



¹⁾ F. Seidel, B. 61, 2267 [1928].

²⁾ A. Guyot u. J. Catel, Bull. Soc. chim. France [3] 35, 551 [1906]; L. B. Howell, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 2333 [1920].

³⁾ F. Valette, Thèses présentées à la Faculté des Sciences de Nancy [1910].