

geht. Aus der filtrierten Lösung fiel in der Kälte das Tetraanisyl-äthylensulfid in kleinen, farblosen Nadeln aus, die bei ca.  $210^0$  unt. Zers. schmolzen und sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe auflösten. Identisch mit einem Produkt, dargestellt nach A. Schönberg<sup>5)</sup>. Die Ausbeute betrug 3.5 g.

4.140 mg Sbst.: 11.220 mg  $\text{CO}_2$ , 2.250 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 19.180 mg Sbst.: 8.495 mg  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}$ . Ber. C 74.33, H 5.82, S 6.62. Gef. C 73.91, H 6.08, S 6.08.

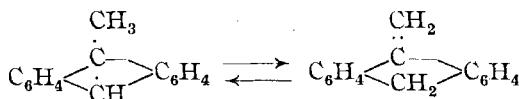
Die Lösung B enthielt neben Tetraanisyl-äthylensulfid in der Hauptsache Tetraanisyl-äthylen, in welche Verbindung (vergl. oben) das Tetraanisyl-äthylensulfid (durch S-Abspaltung) sehr leicht übergeht.

**415. Edward de Barry Barnett, James Wilfred Cook und Marcus Aurelius Matthews: Über Alkyl-anthracene und „Transannular-tautomerie“, III. Mitteilung: Über 1.5-Dichlor-9-benzyl-anthracen.**

[Aus dem Sir John Cass Technical Institute, London.]  
(Eingegangen am 15. September 1927.)

Theoretisches (von E. de Barry Barnett und M. A. Matthews)<sup>1)</sup>.

In zwei voraufgegangenen Veröffentlichungen<sup>2)</sup> ist eine Theorie der „Transannular-tautomerie“ vom 3-Kohlenstoff-Typus, z. B.



entwickelt worden, die dem Verhalten einiger *ms*-Alkyl-anthracene und ihrer Derivate Rechnung tragen soll. Bis jetzt hatte diese Hypothese eine durchaus befriedigende Erklärung der zurzeit auf diesem Gebiete bekannten Tatsachen gegeben, nur bei den *ms*-Alkyl-anthracenen selbst vermochte diese Theorie keine Erklärung dafür zu erbringen, weshalb das 9-Methyl-10-brom-, das 9-Methyl-10-phenyl-, das 9,10-Dimethyl- und das 9,10-Dibenzyl-anthracen<sup>3)</sup>, sowie der 9-Methylanthracyl-methyl-äther<sup>4)</sup> sämtlich eine Bromierung in der Seitenkette erleiden, während das 9-Äthyl-10-brom-, das 9-Isopropyl-10-brom-, das 9-Isoamyl-10-brom- und das 9-Benzyl-10-brom-anthracen<sup>5)</sup> dies nicht tun. Außerdem waren beim 1,5-Dichlor-9-methyl-anthracen bestimmte Hinweise darauf gewonnen worden, daß sich hier zwei Reihen von Derivaten bilden, sobald man das Halogenatom in der Monobrom-verbindung durch andere Gruppen ersetzt. Die Entstehung dieser beiden Reihen von Derivaten war mit Hilfe der bis jetzt gebräuchlichen Formeln überhaupt nicht in einleuchtender Weise zum Ausdruck zu bringen.

Unsere Untersuchungen sind deshalb nunmehr auch auf das 1,5-Dichlor-9-benzyl-anthracen ausgedehnt worden, bei welchem die Existenz

<sup>1)</sup> A. 454, 37 [1927].

<sup>2)</sup> Hr. Dr. J. W. Cook kann unserer Interpretation einiger Resultate dieser Untersuchung nicht zustimmen und gibt eine abweichende Deutung in einer eigenen, auf S. 2366 folgenden Mitteilung.

<sup>3)</sup> Lippmann und Fritsch, A. 351, 52 [1907].

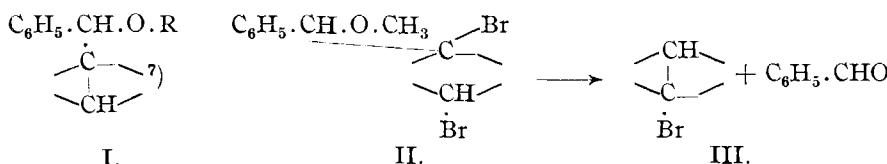
<sup>4)</sup> K. H. Meyer und Schlosser, A. 420, 131 [1920].

<sup>5)</sup> Cook, Journ. chem. Soc. London 1926, 2160.

zweier Reihen von Abkömmlingen nunmehr mit einer jeden Zweifel ausschließenden Sicherheit nachgewiesen werden konnte: Die eine Reihe dieser Verbindungen ist farblos, läßt sich aber mit außerordentlicher Leichtigkeit in isomere Verbindungen von gelber Farbe umwandeln. Die eingehendere Untersuchung dieser beiden Reihen von so nahe miteinander verwandten Stoffen hat eine Modifikation unserer Theorie der „Transannular-tautomerie“ erforderlich gemacht, die in den folgenden Ausführungen erläutert werden soll. Mit Rücksicht auf zurzeit noch im Gange befindliche weitere Arbeiten ist diese modifizierte Theorie zunächst als noch mit Vorbehalt aufgestellt zu betrachten; sie gibt aber für die bisher bekannten Tatsachen — einschließlich des oben erwähnten abweichenden Verhaltens der *ms*-Alkyl-anthracene bei der Bromierung — eine einleuchtende Erklärung.

Wird das 1,5-Dichlor-9-benzyl-anthracen mit Brom behandelt, so bildet sich zunächst ein instabiles Dibromid, das sich unter Abspaltung von Bromwasserstoff leicht in ein Monobromderivat verwandelt. Letzteres kann nicht das 1,5-Dichlor-9-benzyl-10-brom-anthracen sein, da das Brom-Atom außerordentlich reaktionsfähig ist und sehr leicht durch andere Gruppen, z. B. OH,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$  oder  $\text{O.CO.CH}_3$  (beim Kochen mit wäßrigem Aceton, Alkoholen bzw. Na-Aacetat), ersetzt werden kann. Wird hierbei die Lösung durch einen Zusatz von Ca-Carbonat neutral gehalten (bei Verwendung von Na-Aacetat kochten wir kurze Zeit in Eisessig), so ist die entstehende Verbindung farblos; alle diese farblosen Verbindungen gehen aber selbst bei schonender Behandlung mit Säuren äußerst leicht in die gelben Isomeren über<sup>6)</sup>; sowohl die farblose, als auch die gelbe Hydroxylverbindung liefern bei der Behandlung mit Bromwasserstoffsäure das ursprüngliche Bromderivat zurück, wobei im ersten Falle dieser Reaktion zweifellos eine Isomerisation voraufgeht.

Darüber kann kein begründeter Zweifel herrschen, daß die gelben Verbindungen  $\omega$ -Substitutionsprodukte des 1,5-Dichlor-9-benzyl-anthracens sind und sich in ihrer Konstitution durch die Formel I zum Ausdruck bringen lassen. Denn diese steht nicht nur mit der Farbe und Fluorescenz dieser Derivate im Einklang, sondern auch, wie später gezeigt werden soll, mit ihren Absorptionsspektren, welche die so charakteristischen Anthracen-Banden aufweisen. Ein weiterer und noch bestimmterer Beweis für die angenommene Konstitutionsformel liegt in der Tatsache, daß die gelbe Methoxyverbindung (I, R =  $\text{CH}_3$ ) bei der Behandlung mit Brom ein instabiles Dibromid (II) ergibt, welches sich bei der Zersetzung in Benzaldehyd und 1,5-Dichlor-9-brom-anthracen (III) spaltet — eine Reaktion, die sich mit den Formeln:



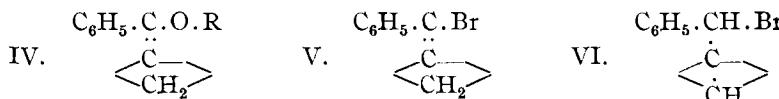
<sup>6)</sup> Für die Entstehung zweier ähnlicher Reihen von Verbindungen aus dem Brom-methyl-dichlor-anthracen sind ebenfalls gewisse Anhaltspunkte gewonnen worden; in diesem Falle scheint aber die Umwandlung der farblosen Substanz in das gelbe Isomere so überaus rasch zu erfolgen, daß bisher nur die letztere Verbindung isoliert werden konnte.

<sup>7)</sup> In diesen und den folgenden Formeln sind die seitlichen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ -Gruppen der Raumersparnis halber fortgelassen.

leicht erklären läßt, aber vollkommen unerklärbar wäre mit Hilfe einer Formel, welche die Methoxygruppe nicht in der  $\omega$ -Stellung enthält.

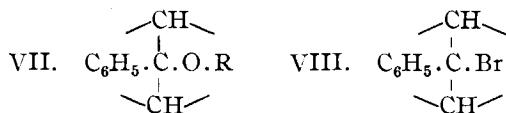
Außerdem bringt die Formel I ( $R = H$ ) der gelben Hydroxylverbindung deren Alkohol-Natur gut zum Ausdruck, die es ohne weiteres verständlich erscheinen läßt, daß die Substanz nicht mit Diazo-methan reagiert.

Wenn nun durch I die gelben Verbindungen wiederzugeben sind, so wird es erforderlich, für die farblosen Isomeren solche Formeln zu errinnen, welche eine Erklärung für die leichte Umwandlung dieser farblosen Stoffe in die gelben Produkte darbieten. Der Umstand, daß bereits außerordentlich milde Bedingungen für das Eintreten dieser Umwandlung genügen, macht es unserer Meinung nach im höchsten Maße unwahrscheinlich, daß hierbei eine Wanderung der R.O-Gruppe stattfindet; aus diesem Grunde muß die Formel für die farblosen Verbindungen die R.O-Gruppe noch in der Seitenkette enthalten. Ferner machen der Verlust der Farbe und der Fluoreszenz, sowie — wie bei späterer Gelegenheit gezeigt werden soll — auch das Fehlen der charakteristischen Absorptionsbanden des Anthracens in den Absorptionsspektren dieser Isomeren das Vorhandensein einer „Brückenbindung“ unwahrscheinlich. Die naheliegendste Formel, welche den soeben aufgestellten Bedingungen entspricht, ist IV, welche sich lediglich durch Transannular-Wanderung eines Wasserstoffatoms in I umwandeln läßt.



Ist aber diese Formel korrekt, so muß, da die farblosen Verbindungen zweifellos die primären Produkte sind, die beim Ersatz des Brom-Atoms in der Bromverbindung entstehen, die Formel V diese Bromverbindung zum Ausdruck bringen. Die Annahme einer Doppelbindung in  $\alpha, \beta$ -Stellung zu dem Brom-Atom macht es außerordentlich unwahrscheinlich, daß das Brom-Atom in einer Verbindung von solcher Struktur reaktionsfähig sein sollte; falls also Formel V zutrifft, muß die Reaktionsfähigkeit des Brom-Atoms einem Gleichgewicht mit einem reaktionsfähigen Tautomeren zugeschrieben werden. Wenn man für dieses reaktionsfähige Tautomere die Formel VI annimmt, die aus V durch Transannular-Wanderung eines Wasserstoffatoms hervorgeht, so stößt man sogleich auf die unüberwindbare Schwierigkeit, daß direkter Ersatz des Brom-Atoms zu der stabileren gelben Verbindung I führen sollte, während sich in Wirklichkeit ausnahmslos das weniger stabile farblose Isomere zuerst bildet.

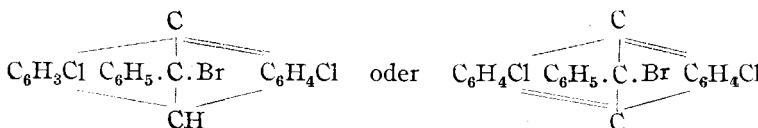
Die einzige allgemeine Formel für die farblosen Verbindungen, welche den Substituenten in  $\omega$ -Stellung zeigt und keine Anthracen-„Brückenbindung“ aufweist, ist aber das endocyclische Strukturbild VII, welches sich, wie ohne weiteres ersichtlich, durch Wandern eines Wasserstoffatoms in I umwandeln läßt. Diese Formel<sup>8)</sup> bringt die allgemeinen Eigenschaften der



<sup>8)</sup> Endocyclische Formeln für Anthracen-Derivate sind bereits früher aufgestellt worden, vergl. Jüngermann, B. 38, 2865 [1905], Guyot und Staehling, Bull. Soc. chim. France [3] 33, 1152 [1905], Kovache, Ann. Chim. Phys. [9] 10, 226 [1917], sowie Bistrzycki, Brenken und Traube, Helv. chim. Acta 5, 20 [1922], 7, 935 [1924].

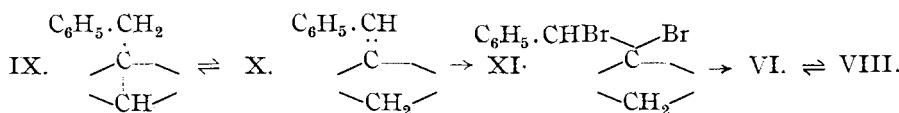
farblosen Verbindungsreihe in zufriedenstellender Weise zum Ausdruck und erklärt auch, da die Hydroxylverbindung (VII, R = H) den Charakter eines Alkohols<sup>9)</sup> besitzt, daß die farblose Verbindung ebensowenig wie das gelbe Isomere mit Diazo-methan in Reaktion zu bringen ist.

Nimmt man die endocyclische Formel VII für die farblosen Verbindungen an, so ergibt sich eine entsprechende Formel VIII für das Bromderivat<sup>10)</sup>, welche auch der Tendenz der sehr reaktionsfähigen<sup>11)</sup> *m*-Wasserstoffatome, in die Seitenringe überzugehen<sup>12)</sup>, Reclination trägt, unter Bildung von ein oder zwei Doppelbindungen in  $\beta, \gamma$ -Stellung zu dem Brom-Atom, z. B.:



Solch eine Verbindung würde sicherlich farblos sein, während die Bromverbindung stets sehr schwach gelb gefärbt erhalten wurde, gleichgültig, ob sie durch Bromieren von 1,5-Dichlor-9-benzyl-anthracen oder durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf eine der beiden Hydroxylverbindungen dargestellt worden war. Diese gelbe Färbung ließe sich vielleicht auf Spuren von Verunreinigungen zurückführen, da die ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit der Verbindung eine wirklich durchgreifende Reinigung (auch schon das Kochen unter Zusatz von Tierkohle) unmöglich macht; wahrscheinlicher ist die Färbung jedoch damit zu begründen, daß die endocyclische Verbindung sich im Gleichgewicht mit einer kleinen Menge der normalen  $\omega$ -Bromverbindung (VI) befindet.

Der Mechanismus der Bromierung des 1,5-Dichlor-9-benzyl-anthracens kann demnach zurzeit noch nicht als aufgeklärt betrachtet werden; alles in allem aber erscheint es als am wahrscheinlichsten, daß zunächst Addition an der Doppelbindung der Benzylidenform (X) erfolgt; an diese schließt sich dann eine Abspaltung von Bromwasserstoff mit nachfolgender Tautomerisation, die zur endocyclischen Bromverbindung (VIII) führt:



Natürlich ist es aber auch durchaus möglich, daß die Addition sich an einem endocyclischen Gebilde vollzieht:

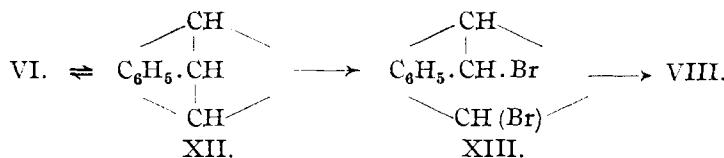
<sup>9)</sup> Bei endocyclischen Strukturformeln dieser Art besteht die Möglichkeit einer Tautomerisation zu Ketonen:



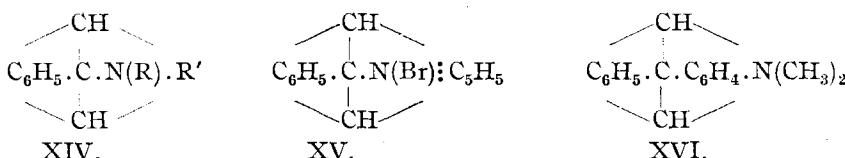
<sup>10)</sup> Das Absorptionsspektrum der Bromverbindung ist den Spektren der farblosen Reihe von Isomeren außerordentlich ähnlich.

<sup>11)</sup> Meyer-Jacobson, „Lehrbuch“, 2. Aufl., Bd. I, Tl. 1, S. 895.

<sup>12)</sup> Schroeter, B. 57, 2003 [1924].



Wenn die Bromverbindung mit einer Base (Diäthylamin, Piperidin<sup>13)</sup> oder Anilin) behandelt wird, so erhält man farblose, stickstoff-haltige Derivate, die in ihrer Konstitution wahrscheinlich den farblosen Reihen von Verbindungen entsprechen, die bereits oben erwähnt wurden; sie dürften dementsprechend durch Formel XIV auszudrücken sein. Daß diese Verbindungen in ihrer Struktur tatsächlich der Bromverbindung entsprechen, wird durch die Beobachtung außerordentlich wahrscheinlich gemacht, daß

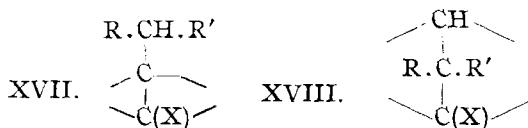


diese Bromverbindung ein Pyridiniumsalz liefert, dem mit ziemlicher Sicherheit die Formel XV zuzuweisen ist, da es beim Erhitzen mit wäßrigem Aceton, sowie mit Methyl- oder Äthylalkohol den Pyridin-Rest verliert und hierbei die gleichen farblosen Produkte ergibt, die aus der Bromverbindung selbst erhalten werden. Aus Analogie-Gründen wird man dann dem bei der Einwirkung von *N*-Dimethyl-anilin auf die Bromverbindung entstehenden Produkt die Formel XVI zuweisen.

Die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf einige der oben beschriebenen Verbindungen ist ebenfalls schon untersucht worden. Die hierbei erzielten Resultate mögen hier kurz zusammengefaßt werden, obwohl es zurzeit noch nicht beabsichtigt ist, den erhaltenen Produkten bestimmte Strukturformeln zuzuweisen. Das 1,5-Dichlor-9-benzyl-anthracen ergab durch Addition ein farbloses Dinitroprodukt, aus welchem sich durch Abspalten von salpetriger Säure eine gelbe Mononitroverbindung gewinnen ließ. Die gelbe Methoxyverbindung (I, R =  $\text{CH}_3$ ) lieferte ebenfalls durch Addition eine farblose Dinitroverbindung, aus der wiederum durch Abspaltung von salpetriger Säure eine gelbe Mononitroverbindung hervorging. Auch die farblose Äthoxyverbindung (VII, R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) und die Bromverbindung VIII reagieren unter Addition; gleichzeitig werden aber die Äthoxygruppe bzw. das Brom-Atom durch eine Nitrogruppe ersetzt, so daß ein farbloses Trinitroderivat entsteht. Dies ist ein weiteres Argument zugunsten analoger Strukturformeln für die Bromverbindung und die farblose Reihe von Derivaten. Die Abspaltung von salpetriger Säure aus der Trinitroverbindung führt zu einem gelben Dinitrokörper, der sehr unbeständig ist und sich bereits innerhalb weniger Minuten dunkel färbt, wenn man ihn selbst nur diffusem Licht aussetzt.

<sup>13)</sup> Le Fevre und Turner (Journ. chem. Soc. London 1927, 1113) empfehlen die Darstellung von Piperidinoderivaten als geeignetes Verfahren zur Charakterisierung von Stoffen, die ein reaktives Halogenatom enthalten. Dieses Verfahren ist bereits seit einer Reihe von Jahren in den hiesigen Laboratorien bei Anthracen-Derivaten in Anwendung gebracht worden.

Es ist allgemein bekannt, daß die Leichtigkeit der Bildung einer Verbindung mit cyclischer Struktur und die Stabilität eines solchen Ringgebildes davon abhängen, welche Gruppen in dem betreffenden Molekül vorhanden sind. In den letzten Jahren haben nun Thorpe und dessen Mitarbeiter ein umfangreiches Beweismaterial dafür erbracht, daß diese Erscheinung auf einer Veränderung des natürlichen Winkels zwischen den Valenzen der Kohlenstoffatome beruht. Dieser natürliche Winkel zwischen einem Paar solcher Valenzen stellt ein Maximum dar, wenn das übrigbleibende Paar durch Wasserstoffatome in Anspruch genommen ist. Hieraus folgt, daß die Tendenz eines *ms*-Alkyl-anthracens der allgemeinen Formel XVII, endocyclische Struktur (XVIII) anzunehmen, von einer Veränderung des Valenzwinkels abhängen muß, die von den Gruppen R, R' und X verursacht wird.



Beim 9-Methyl-anthracen (R und R' = H) greift die Bromierung zuerst in der *meso*-Stellung an, und nur falls X = Br ist, tritt eine Bromierung in der Seitenkette ein. Bei den *ms*-Alkylderivaten des Anthracens selbst scheint es deshalb erforderlich zu sein, daß X eine etwas schwerere Gruppe, z. B. CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>O oder Br, als Wasserstoff ist, damit eine endocyclische Konstitution möglich wird. Auf der anderen Seite scheint die Verringerung des natürlichen Valenzwinkels, die eintritt, wenn R und R' Alkyle sind und keine Wasserstoffatome, die Bildung einer endocyclischen Struktur zu verhindern, da die anderen, bisher untersuchten Alkyl-anthracene keine Substitution in der Seitenkette erleiden.

Das Vorhandensein von Chloratomen in den Benzolringen, zum mindesten, wenn sie in  $\alpha$ -Stellung stehen, scheint einen tiefgreifenden Einfluß auf die Leichtigkeit auszuüben, mit welcher eine endocyclische Struktur angenommen wird. So erleidet das 1.5-Dichlor-9-methyl-anthracen Substitution in der Seitenkette, während X noch ein Wasserstoffatom ist, und dasselbe gilt auch für den Fall, daß R = Methyl oder Phenyl ist. Es muß demnach als sehr wahrscheinlich gelten, daß der tiefgehende Einfluß, der von Chloratomen in  $\alpha$ -Stellungen auf die Reaktionsfähigkeit und die Eigenschaften der Atome oder Gruppen, die in den *meso*-Stellungen haften, ausgeübt wird, vermutlich auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist, d. h. auf Veränderungen in der Entfernung der beiden *meso*-Kohlenstoffatome voneinander. Eine eingehendere Diskussion dieser Punkte wird jedoch wohl am besten zurückgestellt, bis weiteres experimentelles Material zugänglich gemacht worden ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1.5-Dichlor-9-benzyl-9-oxy-9.10-dihydro-anthracen.

1.5-Dichlor-antron (13 g) wurde langsam zu einer ätherischen Lösung von Benzylmagnesiumchlorid hinzugefügt, die aus 5 g Magnesium und 25 g Benzylchlorid hergestellt worden war. Nach 2-stdg. Stehen in einer Kältemischung wurde die Lösung auf ein Gemenge von Eis und festem Salmiak ausgegossen; dann wurde die gewaschene und filtrierte ätherische

Schicht zur Trockne verdampft. Der Rückstand bildete nach dem Umlösen aus Methylalkohol farblose Krystalle, die bei  $154^{\circ}$  schmolzen.

0.2576 g Sbst.: 0.2050 g AgCl. —  $C_{21}H_{18}OCl_2$ . Ber. Cl 20.0. Gef. Cl 19.8.

### 1.5-Dichlor-9-benzyl-anthracen.

Das wie soeben beschrieben erhaltene, aber noch rohe Dihydro-anthranoI wurde in Eisessig gelöst; dann wurden einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt und das Ganze 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen schieden sich dann gelbe Nadeln ab, die bei  $127^{\circ}$  schmolzen. Das so erhaltene Produkt ist für die meisten Zwecke rein genug, wurde aber für die Analyse noch aus Essigsäure und Methyl-äthyl-keton umkristallisiert, obwohl sich der Schmelzpunkt hierbei nicht änderte. Die Ausbeute betrug 13 g aus 13 g Dichlor-anthranoI.

0.2433 g Sbst.: 0.2064 g AgCl. —  $C_{21}H_{18}Cl_2$ . Ber. Cl 21.1. Gef. Cl 21.0.

Die gelbe Farbe und auch die Fluoreszenz dieser Verbindung weisen darauf hin, daß die Wasser-Abspaltung aus dem Dihydro-anthranoI trans-annular vor sich gegangen ist; diese Auffassung findet in der Tatsache ihre Bestätigung, daß das isomere 1.5-Dichlor-9-benzyl-10-oxy-9,10-dihydro-anthracen, das in einer späteren Mitteilung beschrieben werden soll, bei der Abspaltung von Wasser das gleiche Produkt liefert. Das Benzyl-dichlor-anthracen gibt, ebenso wie die meisten seiner Derivate, mit konz. Schwefelsäure eine dunkelgrüne Färbung.

### 1.5-Dichlor-9-benzyl-anthracen-dibromid (XI oder XIII) und 1.5-Dichlor-11-brom-9,10-benzyliden-9,10-dihydro-anthracen (VIII).

Als Brom (0.3 ccm, 1 Mol.) zu einer gut gekühlten Lösung von 2 g 9-Benzyl-1.5-dichlor-anthracen in 20 ccm Schwefelkohlenstoff hinzugegeben wurde, schied sich ein unbeständiges, farbloses Dibromid ab, das mit Äther gewaschen und nach 1-stdg. Trocknen in einem Vakuum-Exsiccator analysiert wurde.

0.3335 g Sbst.: 0.4444 g AgCl + AgBr. —  $C_{21}H_{14}Cl_2Br_2$ . Ber. Cl + Br 46.5. Gef. Cl + Br 46.6.

Dieses Dibromid geht beim Zersetzen in der Wärme unter Abspaltung von Bromwasserstoff sehr leicht in die Monobromverbindung über. Die Darstellung der letzteren gelingt jedoch am leichtesten, wenn man 3 ccm Brom zu einer gut gekühlten Lösung von 20 g 9-Benzyl-1.5-dichlor-anthracen in 150 ccm Schwefelkohlenstoff hinzugibt. Das Brom wird hierbei rasch aufgenommen, und beim 1- oder 2-stdg. Aufbewahren des Gemisches bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt sich dann Bromwasserstoff. Hiernach wird der größere Teil des Schwefelkohlenstoffs durch Abdestillieren entfernt und der Rückstand mit Äther verdünnt. Der sich hierbei ergebende, krystallische, feste Körper ist nach dem Waschen mit Äther für die meisten Zwecke bereits genügend rein; er läßt sich jedoch aus einem Gemisch von Benzol mit leichtem Petroläther umkristallisieren und bildet dann ganz schwach hellgelbe Nadeln, die bei  $184^{\circ}$  schmelzen.

0.2352 g Sbst.: 0.2685 g AgCl + AgBr. —  $C_{21}H_{18}Cl_2Br$ . Ber. Cl + Br 36.3. Gef. Cl + Br 36.3.

Diese Bromverbindung wurde nach 3-stdg. Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff von gewöhnlicher Temperatur unverändert zurückgehalten.

### Die Reihe der farblosen Derivate (VII).

Bei der Darstellung dieser Reihe von Verbindungen muß, z. B. durch Zufügen von Calciumcarbonat, dafür gesorgt werden, daß die Lösung nicht sauer wird.

#### 1.5-Dichlor-11-oxy-9,10-benzyliden-9,10-dihydro-anthracen (VII, R = H).

5 g der obigen Bromverbindung und 1 g  $\text{CaCO}_3$  wurden mit 60 ccm Aceton und 15 ccm Wasser 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde die siedende Lösung filtriert und noch heiß mit etwas Wasser verdünnt. Beim Abkühlen schied sich ein farbloses Produkt aus, das mit ein wenig Alkohol gewaschen und schließlich aus Toluol umkristallisiert wurde. Es bildete hiernach farblose Prismen, die bei  $205-207^\circ$  schmolzen; bei nochmaligem Umkristallisieren änderte sich dieser Schmelzpunkt nicht mehr.

0.2962 g Sbst.: 0.2428 g  $\text{AgCl}$ . —  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{OCl}_2$ . Ber. Cl 20.1. Gef. Cl 20.3.

Das gleiche Hydroxylderivat entstand, als das S. 2364 beschriebene Pyridiniumbromid  $\frac{1}{2}$  Stde. mit Wasser gekocht wurde.

Das zugehörige Phenyl-urethan bildete sich bei 4-stdg. Kochen von 2 g der Hydroxyverbindung mit 2 g Phenylisocyanat in 25 ccm trockenem Benzol. Nach dem Abdestillieren von ungefähr 20 ccm des Benzols wurde niedrigsiedender Petroläther hinzugefügt und der hierbei ausfallende feste Stoff aus Alkohol und dann aus Petroläther umkristallisiert. Farblose, glitzernde Krystalle, die bei  $104-106^\circ$  unter Gasentwicklung schmelzen.

0.6563 g Sbst.: 15.5 ccm N ( $15^\circ$ , 744 mm). —  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NCl}_2$ . Ber. N 2.96. Gef. N 2.71.

Bei 5-stdg. Kochen mit salzaurem Hydroxylamin und essigsaurem Natrium in Alkohol, sowie bei 6-stdg. Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak auf dem Wasserbade und bei 3-tägigem Stehen mit ätherischer Diazo-methan-Lösung wurde das Hydroxylderivat unverändert zurück erhalten.

#### 1.5-Dichlor-11-acetoxy-9,10-benzyliden-9,10-dihydro-anthracen (VII, R = $\text{CO.CH}_3$ ).

1. 3 g der Hydroxyverbindung wurden in 12 ccm Pyridin gelöst und diese Lösung dann 1 Stde. mit 4 ccm Acetanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen schieden sich farblose, glänzende Krystalle ab, die nach aufeinander folgendem Waschen mit Pyridin, Alkohol und Äther bei  $100^\circ$  getrocknet wurden. Die Verbindung schmolz alsdann bei  $247-248^\circ$ .

0.3112 g Sbst.: 0.2263 g  $\text{AgCl}$ . —  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 18.0. Gef. Cl 18.0.

Wegen der Leichtigkeit, mit welcher das Acetat sich in Berührung mit Säuren isomerisiert (vergl. unten), ist die soeben beschriebene Darstellung nach dem Pyridin-Verfahren die einzige Methode, nach welcher es aus der Hydroxyverbindung gewonnen werden kann.

2. 8 g der Bromverbindung wurden einige Minuten mit 8 g Kaliumacetat und 50 ccm Eisessig gekocht. Die entstandene Lösung wurde dann so rasch wie möglich abgekühlt, mit viel Wasser verdünnt, der hierbei als unlöslich ausfallende Anteil mit Wasser gewaschen und mit siedendem Aceton extrahiert. Der hierbei ungelöst bleibende, farblose Stoff erwies sich als mit obigem Acetat identisch.

Für das Gelingen dieses Darstellungs-Verfahrens ist es wesentlich, daß nur so kurze Zeit wie irgend möglich erhitzt wird und die Ionisation der Essigsäure dadurch auf ein

Minimum reduziert wird, daß man die Lösung mit Natrium- oder Kaliumacetat gesättigt erhält. Läßt man diese Vorsichtsmaßregel außer acht, so tritt Isomerisation ein, und man erhält das weiter unten beschriebene gelbe Isomere.

**1.5-Dichlor-11-methoxy-9,10-benzyliden-9,10-dihydro-anthracen**  
(VII, R = CH<sub>3</sub>).

10 g der Bromverbindung und 2 g Ca-Carbonat wurden mit 150 ccm Methylalkohol 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und dann die noch heiße Lösung filtriert. Der Rückstand auf dem Filter wurde zwecks Entfernung des CaCO<sub>3</sub> mit kalter, sehr stark verdünnter Salzsäure behandelt und dann nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkristallisiert. Das so erhaltene Produkt bildete farblose Nadeln, die bei 167° schmolzen.

0.3087 g Sbst.: 0.2379 g AgCl. — C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 19.3. Gef. Cl 19.1.

Das bei dieser Darstellungsmethode erhaltene methylalkoholische Filtrat setzte beim Abkühlen 4.5 g schneeweisser Krystalle ab, die unscharf bei 115—130° schmolzen, aber beim Umlösen aus Alkohol und dann aus Petroläther ziemlich erheblich weniger als 1 g der obigen Methoxyverbindung ergaben.

Als die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff behandelt wurde, trat, worauf die Entwicklung von etwas Bromwasserstoff hinwies, in geringem Ausmaße Bromierung ein, doch ließ sich keine definierte Substanz aus dem Produkt isolieren.

Die gleiche Methoxyverbindung bildete sich auch, als das auf S. 2364 beschriebene Pyridiniumbromid 1 Stde. mit Methylalkohol gekocht wurde.

**1.5-Dichlor-11-äthoxy-9,10-benzyliden-9,10-dihydro-anthracen**  
(VII, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt etwas leichter als die des oben beschriebenen Methoxyderivates; sie wurde mit 90% Ausbeute erhalten, als wir 20 g der Bromverbindung 1 Stde. mit 4 g Ca-Carbonat und 200 ccm Äthylalkohol kochten. Nach dem Erkalten wurde der abgeschiedene Niederschlag gesammelt, zur Entfernung des Ca-Carbonats mit kalter, sehr verdünnter Salzsäure behandelt und dann gründlich mit Wasser ausgewaschen. Das so erhaltene Rohprodukt ist für die meisten Zwecke rein genug; für die Analyse wurde es jedoch aus Alkohol, in welchem es nur ziemlich schwer löslich ist, umkristallisiert. Die Äthoxyverbindung war dann schneeweiss und schmolz bei 190°.

0.2356 g Sbst.: 0.1762 g AgCl. — C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 18.6. Gef. Cl 18.5.

Als das auf S. 2364 beschriebene Pyridiniumbromid 1 Stde. mit Alkohol gekocht wurde, entstand das gleiche Äthoxyderivat.

**Die Reihe der gelben Derivate (I).**

**1.5-Dichlor- $\omega$ -oxy-9-benzyl-anthracen** (I, R = H).

1. 5 g der Bromverbindung wurden 2 Stdn. mit 60 ccm Aceton und 15 ccm Wasser gekocht, jedoch ohne Zusatz von Calciumcarbonat. Beim Abkühlen fiel dann ein wenig lösliches Nebenprodukt (Schmp. 240—260°) aus, das durch Abfiltrieren entfernt wurde. Als das Filtrat hierauf mit Wasser verdünnt wurde, schied sich ein öliges Produkt aus, das wir in Alkohol aufnahmen. Beim Erkalten dieser Lösung fielen noch kleine Mengen des erwähnten Nebenproduktes aus, das wiederum durch Abfiltrieren entfernt wurde. Das

Filtrat wurde dann mit Wasser verdünnt und die sich hierbei ergebende harzige Masse aus einem Gemisch von Benzol mit Petroläther umkristallisiert. So erhielten wir hellgelbe Blättchen, die sowohl für sich als im Gemisch mit dem bei der Hydrolyse des weiter unten beschriebenen Acetats entstehenden Produkt bei 155° schmolzen.

2. 3.7 g des gelben Acetats (s. u.) wurden 1 Stde. mit 50 ccm 10-proz. alkohol. Kalilauge gekocht; die abgekühlte Lösung wurde mit Wasser verdünnt und das sich hierbei abscheidende Harz zunächst aus einem Gemisch von Benzol mit Petroläther und dann aus absol. Alkohol umkristallisiert.

0.3135 g Sbst.: 0.2545 g AgCl. — C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 20.1. Gef. Cl 20.1.

3. 2 g der farblosen Hydroxylverbindung (s. S. 2360) wurden 4 Stdn. mit 20 ccm Aceton + 2 ccm 2-n. Schwefelsäure gekocht. Nach dem Erkalten ließen sich geringe Mengen eines unlöslichen Nebenproduktes durch Abfiltrieren entfernen, dann wurde das Aceton-Filtrat mit Wasser verdünnt und der harzige Niederschlag wie oben unter 1. beschrieben gereinigt.

Als diese Hydroxylverbindung in siedendem Toluol einige Minuten mit Bromwasserstoff-Gas behandelt wurde, bildete sich die ursprüngliche Bromverbindung zurück. Genau verhielt sich die S. 2360 beschriebene farblose Hydroxylverbindung; dies ist zweifellos auf ihre durch die Säure bewirkte Isomerisation zurückzuführen.

Versuche zur Darstellung eines Phenyl-urethans blieben erfolglos: Nach 2-stdg. Kochen mit Phenylisocyanat in Benzol-Lösung wurde die Hydroxylverbindung unverändert wieder erhalten. Ebenfalls unverändert blieb letztere, als sie 4 Tage mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung in Berührung gelassen wurde.

#### 1.5-Dichlor- $\omega$ -acetoxy-9-benzyl-anthracen (I, R = CO.CH<sub>3</sub>).

1. 30 g Bromverbindung wurden mit 25 g wasser-freiem Na-Aacetat und 250 ccm Eisessig 1 Stde. gekocht. Nach dem Verdünnen mit etwas Wasser wurde die Lösung abgekühlt und der hierbei entstehende Niederschlag zunächst 2-mal aus Eisessig und hiernach 1-mal aus einem Gemisch von Alkohol mit Pyridin umkristallisiert. Das Acetyl-derivat bildete dann gelbe Nadeln vom Schmp. 187—188°.

0.2038 g Sbst.: 0.5202 g CO<sub>2</sub>, 0.0773 g H<sub>2</sub>O. — 0.2464 g Sbst.: 0.1797 g AgCl. C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 69.9, H 4.05, Cl 18.0. Gef. C 69.6, H 4.21, Cl 18.0.

2. Die obige gelbe Hydroxylverbindung ließ sich sowohl durch 1/2-stdg. Kochen mit 20 Tln. Eisessig als — bei weitem besser — durch Erhitzen mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade acetylieren. Nach der Reinigung erwies sich das so erhaltene Acetyl-derivat in jeder Hinsicht mit dem oben beschriebenen identisch (gef. Cl 17.9).

3. Das farblose Acetat (S. 2360) ging bei 1-stdg. Kochen mit 50 Tln. Eisessig in das gelbe Isomere über.

4. Das gelbe Acetat bildete sich auch, als die farblose Hydroxylverbindung (S. 2360) 30 Min. mit 20 Tln. Eisessig gekocht wurde.

#### 1.5-Dichlor- $\omega$ -methoxy-9-benzyl-anthracen (I, R = CH<sub>3</sub>).

1. 5 g der Bromverbindung wurden 1 Stde. mit 100 ccm Methyl-alkohol am Rückflußkühler gekocht, dann wurde ungefähr die Hälfte des Alkohols abdestilliert und die übrig gebliebene Lösung abgekühlt. Die hierbei ausfallenden Krystalle wurden zunächst aus Alkohol und dann aus einem

Gemisch von Essigester mit Alkohol umkristallisiert. Sie bildeten hiernach lange, grünlichgelbe Nadeln, die bei  $156-157^{\circ}$  schmolzen und in Lösung violett fluorescierten.

0.1966 g Sbst.: 0.5194 g  $\text{CO}_2$ , 0.0803 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{OCl}_2$ . Ber. C 71.9, H 4.36. Gef. C 72.0, H 4.53.

2. Mit dem voranstehend beschriebenen identischen Produkte wurden erhalten, als die farblose Methoxyverbindung (S. 2361), ferner die farblose (S. 2360) und die gelbe Hydroxylverbindung (s. o.) 1 Stde. auf dem Wasserbade mit 20–30 Tln. Methylalkohol gekocht wurden, der einige Tropfen konz. Salzsäure enthielt.

### 1.5-Dichlor- $\omega$ -äthoxy-9-benzyl-anthracen (VII, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ).

1. 10 g der Bromverbindung wurden 1 Stde. mit 250 ccm Äthylalkohol gekocht. Beim Erkalten fielen kleine Mengen des farblosen Äthoxy-Derivates (S. 2361) aus, während das mit Wasser verdünnte alkoholische Filtrat einen gelben Stoff abschied, der nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol und dann aus wässrigem Aceton grünlichgelbe Nadeln vom Schmp.  $113^{\circ}$  bildete.

0.2870 g Sbst.: 0.2158 g  $\text{AgCl}$ . —  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{OCl}_2$ . Ber. Cl 18.6. Gef. Cl 18.6.

2. Das gleiche Produkt wurde erhalten, als je 1 g der farblosen (S. 2360) oder der oben beschriebenen gelben Hydroxylverbindung mit 30 ccm Äthylalkohol + 2 ccm konz. Schwefelsäure erwärmt wurde. In beiden Fällen schied sich das gelbe Äthoxyderivat nach geringem Verdünnen der Lösung beim Abkühlen aus und ließ sich durch Umkristallisieren reinigen.

### 1.5-Dichlor-9-brom-anthracen (III).

Eine Lösung von 7 g des obigen gelben Methoxyderivates in 30 ccm Schwefelkohlenstoff wurde in einer Kältemischung abgekühlt und dann mit 0.5 ccm Brom behandelt. Das Halogen wurde ohne Entwicklung von Bromwasserstoff rasch aufgenommen; als dann nach  $1/2$  Stde. Petroläther hinzugefügt wurde, schieden sich 5 g eines festen Körpers ab, der so rasch wie möglich aus einem warmen Gemisch von Benzol mit Petroläther umgelöst wurde. Das so erhaltene, farblose Krystallpulver, das sich beim Erhitzen zersetzte, ist zweifellos ein Dibromid (II), obwohl die Halogen-Bestimmung wie bei der Unbeständigkeit der Substanz kaum anders zu erwarten war, nicht ungewöhnlich zu niedrige Zahlen ergab.

0.3386 g Sbst.: 0.4180 g  $\text{AgCl} + \text{AgBr}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{OCl}_2\text{Br}_2$ . Ber. Cl + Br 43.8. Gef. Cl + Br 43.1.

Wird dieses Dibromid 1 oder 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, so färbt es sich gelb und riecht nach Benzaldehyd; die Zersetzung wird jedoch am besten in der Weise durchgeführt, daß man 4.4 g Dibromid 30 Min. mit 20 ccm Benzol kocht, dann das Benzol abdestilliert und den Rückstand mit Alkohol wäscht. Man gewinnt auf diesem Wege 2.3 g eines gelben, festen Körpers vom Schmp.  $157^{\circ}$ , der sich beim Umlösen aus Gemischen von Benzol mit Petroläther oder Alkohol in flockige, gelbe Nadeln verwandelt, die bei  $158-159^{\circ}$  flüssig werden und sich beim Kochen mit Pyridin nicht verändern.

0.2020 g Sbst.: 0.3802 g  $\text{CO}_2$ , 0.0420 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2952 g Sbst.: 0.4316 g  $\text{AgCl} + \text{AgBr}$ .  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{Br}$ . Ber. C 51.5, H 2.17, Cl + Br 46.3. Gef. C 51.3, H 2.31, Cl + Br 46.6.

### Einwirkung von Basen auf die Bromverbindung.

1.5 - Dichlor - II - diäthylamino - 9.10 - benzyliden - 9.10 - dihydro-anthracen (XIV, R und R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

2 g der Bromverbindung wurden mit 19 ccm Chloroform und 0.5 ccm Diäthylamin 1/2 Stde. gekocht; dann wurde das Chloroform abdestilliert. Der teigige Rückstand erstarrte, nachdem er einige Tage in Berührung mit Alkohol gestanden hatte; er wurde zunächst aus einem Gemisch von Pyridin mit Alkohol und dann aus Alkohol allein umkristallisiert. Farblose Krystalle, Schmp. 125°.

0.2508 g Sbst.: 0.1758 g AgCl. — C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 17.4. Gef. Cl 17.3.

1.5 - Dichlor - II - piperidino - 9.10 - benzyliden - 9.10 - dihydro-anthracen (XIV, R, R' = > C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>).

Als 2 g der Bromverbindung zu 10 ccm Chloroform hinzugefügt wurden, die 2 ccm Piperidin enthielten, erwärmt sich das Gemisch, und die Bromverbindung ging in Lösung. Nach dem Entfernen des Chloroforms durch Abdestillieren wurde der Rückstand mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und schließlich aus einer großen Menge Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 171—172°.

0.2620 g Sbst.: 0.1804 g AgCl. — C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 16.9. Gef. Cl 17.0.

1.5 - Dichlor - II - anilino - 9.10 - benzyliden - 9.10 - dihydro-anthracen (XIV, R = H, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

2 g Bromverbindung wurden 15 Min. auf dem Wasserbade mit 7 ccm Anilin erwärmt; dann wurde Alkohol zugegeben, der sich abscheidende, feste Körper nacheinander mit Alkohol und Wasser gewaschen und schließlich aus viel Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln, die bei 162° schmelzen.

0.2482 g Sbst.: 0.1646 g AgCl. — C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 16.6. Gef. Cl 16.4.

Dieses Anilinoderivat erlitt beim Kochen mit ein wenig Salzsäure enthaltendem Eisessig eine Veränderung, ging hierbei aber nicht in ein gelbes Isomeres über.

1.5 - Dichlor - II - [dimethylamino - phenyl] - 9.10 - benzyliden - 9.10 - dihydro-anthracen (XVI).

1 g der Bromverbindung wurde mit 3 ccm N-Dimethyl-anilin 30 Min. auf dem Wasserbade erhitzt, dann wurde mit Alkohol verdünnt und der sich ausscheidende, halbfeste Niederschlag 2-mal aus einem Gemisch von Pyridin mit Alkohol umkristallisiert. Die Verbindung war dann nahezu farblos und schmolz bei 237—238°.

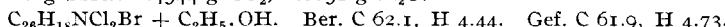
0.2124 g Sbst.: 0.1321 g AgCl. — C<sub>29</sub>H<sub>23</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 15.6. Gef. Cl 15.4.

1.5 - Dichlor - 9.10 - benzyliden - 9.10 - dihydro - anthracen - II - pyridiniumbromid (XV).

2 g der Bromverbindung gingen beim Suspendieren in 10 ccm Pyridin langsam in Lösung. Nach 4-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Lösung mit wasser-freiem Äther verdünnt und die Ausscheidung nach dem Waschen mit absol. Äther aus einem wasser-freien Gemisch von Alkohol und Äther umkristallisiert. Das Bromid stellte hiernach ein farbloses Krystall-

pulver dar, das bei 190—193° unt. Zers. schmolz. Das Vorhandensein von Krystall-Alkohol ließ sich mittels der Jodoform-Probe nachweisen.

0.2001 g Sbst.: 0.4544 g CO<sub>2</sub>, 0.0851 g H<sub>2</sub>O.



Ber. C 62.1, H 4.44. Gef. C 61.9, H 4.73.

### Einwirkung von Stickstoffdioxyd.

In allen Fällen wurde ein Überschuß an Stickstoffdioxyd, das durch Erhitzen von Bleinitrat gewonnen war, in eine Suspension bzw. Lösung der betr. Substanz in trocknem, mittels einer Kältemischung gekühltem Chloroform eingeleitet. Nachdem das Gemisch dann 30—60 Min. in der Kältemischung gestanden hatte, wurde ein großer Überschuß an Petroläther hinzugefügt. Das Reaktionsprodukt schied sich hierbei gewöhnlich in teigiger Form ab, erstarrte aber bald; es wurde gesammelt und dann mit Petroläther ausgewaschen.

1.5-Dichlor-9-benzyl-anthracen: Das Rohprodukt wurde 3-mal aus einem Gemisch von Chloroform mit Petroläther umkristallisiert. Die entstandene Dinitroverbindung:

0.4195 g Sbst.: 23.3 ccm N (16°, 767 mm). — C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. N 6.52. Gef. N 6.53, bildete dann ein schneeweißes Pulver, das unter heftiger Zersetzung bei 177° schmolz. Als diese Verbindung 2 Stdn. mit Pyridin in Berührung geblieben war, dann die Lösung mit wäßrigem Alkohol verdünnt und der hierbei ausfallende Niederschlag zunächst aus Alkohol und hiernach aus Eisessig umkristallisiert wurde, entstand als gelbes, mikro-kristallinisches Pulver vom Schmp. 176° eine Mononitro-Verbindung:

0.7203 g Sbst.: 21.8 ccm N (14°, 768 mm). — C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. N 3.66. Gef. N 3.60.

Brom- und farblose Äthoxyverbindung: Als die Bromverbindung mit Stickstoffdioxyd behandelt wurde, spaltete sich sofort Brom ab. Proben des rohen Trinitroderivates, das hierbei, wie auch aus der Äthoxyverbindung entstand, wurden aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther umgelöst; sie hielten dann aber, wie die Carbylamin-Probe erkennen ließ, noch immer außerordentlich hartnäckig Chloroform zurück und gaben ausnahmslos zu niedrige Stickstoff-Zahlen (gef. N 8.45, 8.40, 8.58). Die für die Analysen bestimmten Substanzen wurden demgemäß durch rasches Umkristallisieren aus einem warmem Gemisch von Aceton und Alkohol gereinigt.

0.2998 g Sbst.: 22.3 ccm N (17°, 769 mm). — C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. N 8.86. Gef. N 8.74.

Die aus den obengenannten beiden Ausgangsmaterialien gewonnenen Produkte bildeten übereinstimmend schneeweisse Pulver, die unter heftiger Zersetzung bei 168° schmolzen. Dieser Schmelzpunkt hängt in gewissem Grade von der Schnelligkeit des Erhitzens ab, bei gleichartiger Ausführung der Bestimmung schmolzen die Produkte jedoch sowohl für sich allein als im Gemisch miteinander bei der gleichen Temperatur.

Die obige Trinitroverbindung lieferte mit kaltem Pyridin eine gelbe Lösung. Das aus dieser durch wasser-haltigen Alkohol fällbare Dinitroderivat besaß nur ein sehr geringes Krystallisationsvermögen; es wurde aus einem Gemisch von Chloroform mit Petroläther als gelbes Pulver gewonnen, das unter heftiger Zersetzung bei 157° schmolz und sich innerhalb weniger Minuten dunkel färbte, als es diffusen Tageslicht ausgesetzt wurde.

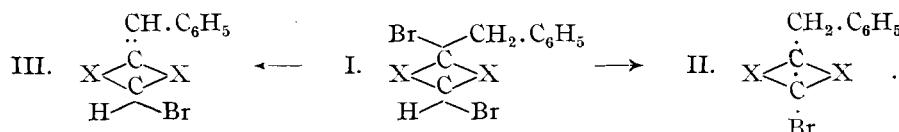
0.3878 g Sbst.: 21.3 ccm N (14°, 740 mm). — C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. N 6.59. Gef. N 6.29.

Gelbe Methoxyverbindung: Das rohe Dinitroderivat wurde beim Umlösen aus einem Gemisch von Chloroform mit Petroläther als schneeweisses Krystallpulver erhalten, das unter heftiger Zersetzung bei 170° schmolz. 0.4118 g Sbst.: 21.0 ccm N (13°, 750 mm). — C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. N 6.10. Gef. N 5.99. Diese Dinitroverbindung wurde fast unverändert zurück erhalten, als sie 1 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur in Pyridin gelöst geblieben war. Eine Mononitroverbindung entstand jedoch, als wir das Dinitroderivat mit 10 Tln. Pyridin 30 Min. auf dem Wasserbade erwärmten und die sich hierbei ergebende, tiefrote Lösung über Nacht bei Zimmer-Temperatur aufbewahrten. Aus ihr ließ sich dann durch Zufügen von verd. Alkohol ein fester Körper ausfällen, der nach dem Umlösen aus wasser-haltigem Alkohol ein gelbes Krystallpulver vom Schmp. 145° bildete. 0.5170 g Sbst.: 15.0 ccm N (13°, 753 mm). — C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. N 3.40. Gef. N 3.40.

#### 416. James Wilfred Cook: Über isomere Derivate des 1.5-Dichlor-9-benzyl-anthracens.

[Aus dem Sir John Cass Technical Institute, London.]  
(Eingegangen am 15. September 1927.)

Wie ich dargelegt habe<sup>1)</sup>, läßt sich mit Hilfe von Betrachtungen über die Affinitäts-Verteilung auf Grundlage der Wernerschen Valenz-Theorie eine folgerichtige Erklärung bezüglich der Additions-Erscheinungen gewinnen, die man beim Anthracen und dessen Derivaten beobachtet, und gleichzeitig auch die außerordentliche Reaktionsfähigkeit der *meso*-Substituenten in zahlreichen Abkömmlingen des 9,10-Dihydro-anthracens erklären. Auf dieser Basis stand zu erwarten, daß das 9-Benzyl-anthracen *meso*-Additionsprodukte von nur mäßiger Beständigkeit liefern würde, von welchen dann auch einige von mir bereits beschrieben worden sind<sup>2)</sup>. Obgleich das Dibromid I (X = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) nicht als solches isoliert werden konnte, ließ sich doch der Beweis für dessen vorübergehende Existenz erbringen, denn die alsbald nach der Bildung einsetzende Abspaltung von Bromwasserstoff führte zum 10-Brom-9-benzyl-anthracen (II):



Zahlreiche Versuche, die in den hiesigen Laboratorien ausgeführt worden sind, haben dann gelehrt, daß die 1,5-Dichlor-anthracen-Derivate den chlor-freien Verbindungen ganz analog sind und der Haupteinfluß der  $\alpha$ -Chlor-Atome darin besteht, daß sie bei den *meso*-Additionsprodukten die Tendenz verringern, durch Transannular-Abspaltungen sich wieder in Anthracen-Derivate zurück zu verwandeln. Das aus dem 1,5-Dichlor-9-benzyl-anthracen erhaltene und in der voranstehenden Arbeit beschriebene Dibromid dürfte nach meiner Auffassung eine der Formel I analoge Struktur

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 1926, 1282.

<sup>2)</sup> ibid. 1926, 2160.