

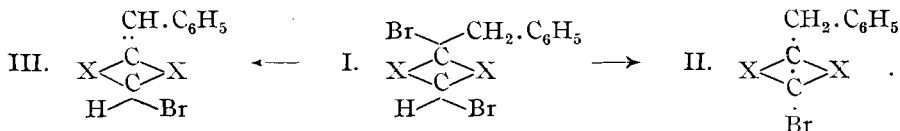
Gelbe Methoxyverbindung: Das rohe Dinitroderivat wurde beim Umlösen aus einem Gemisch von Chloroform mit Petroläther als schneeweißes Krystallpulver erhalten, das unter heftiger Zersetzung bei 170° schmolz. 0.4118 g Sbst.: 21.0 ccm N (13°, 750 mm). —  $C_{22}H_{16}O_5N_2Cl_2$ . Ber. N 6.10. Gef. N 5.99. Diese Dinitroverbindung wurde fast unverändert zurückerhalten, 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 Schnmp. 145° bildete. 0.5170 g Sbst.: 15.0 ccm N (13°, 753 mm). —  $C_{22}H_{15}O_3NCl_2$ . 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 ( $X = C_6H_4$ ) 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.

( $X = C_6H_5Cl$ ) besitzen, da die Abspaltung von Bromwasserstoff zu der Benzylidenverbindung III ( $X = C_6H_5Cl$ ) führt. Die Reaktivität des Bromatoms in dieser Monobromverbindung stimmt in jeder Hinsicht mit der bekannten Beweglichkeit des Halogens bei den 10-Brom-Derivaten des 9,10-Dihydro-anthracens überein.

Diese Deutung der Einwirkung von Brom auf das 1,5-Dichlor-9-benzyl-anthracen erscheint mir einfacher als die von Barnett und Matthews (S. 2356) gegebene und hat den Vorteil, daß sie die Reaktion als im Typus denjenigen ähnlich erscheinen läßt, die man bei anderen Additionen an Derivate des Dichlor-benzyl-anthracens antrifft. So muß 9,10-Addition des Broms bei der gelben Methoxyverbindung (S. 2354) ohne weiteres erwartet werden, ferner kann man sich von dem Verhalten des Dinitro-Derivates aus dem Dichlor-benzyl-anthracen kaum anders Rechenschaft ablegen, als auf der Basis einer 9,10-Addition des Stickstoffdioxydes. Weiterhin macht die hier gegebene Interpretation die Annahme einer tautomeren Umwandlung in eine endocyclische Phase entbehrlich, für welche sich überdies überhaupt kein experimenteller Beweis hat erbringen lassen, und außerdem erfordert meine Deutung des Reaktionsverlaufes auch nicht die weitere Annahme einer Wanderung von Wasserstoffatomen in die Seitenringe, falls man der Reaktivität des Bromatoms in der Monobromverbindung (S. 2356) Rechnung tragen will. Denn es ist kein Beweis dafür vorhanden, daß die von Schroeter entdeckte Wanderung solcher Atome reversibler Natur ist, wie man dies bei dem hier in Frage stehenden Vorgang annehmen müßte.

Aus Gründen, die Barnett und Matthews in der voranstehenden Abhandlung dargelegt haben, muß es als sicher erscheinen, daß die farblose Reihe von Derivaten aus der Bromverbindung durch direkten Austausch hervorgeht, und daß diese farblosen Verbindungen dementsprechend die Strukturformel IV ( $R = OH, OCH_3, OC_2H_5, O.CO.CH_3$  oder  $NRR'$ ) haben müssen; die isomeren gelben Verbindungen wären dann durch Formel V auszudrücken, in Übereinstimmung mit den Beweisen, die sich auf S. 2354 finden<sup>3)</sup>.

Die Gründe, auf welche hin die Formel IV meines Erachtens der von Barnett und Matthews angenommenen endocyclischen Struktur vorgezogen werden muß, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Substituenten in der farblosen Reihe von Verbindungen besitzen die große Reaktionsfähigkeit, welche für Substituenten in der 10-Stellung bei den 9,10-Derivaten des Dichlor-anthracens charakteristisch ist. So läßt sich z. B. die farblose Hydroxylverbindung (IV,  $R = OH$ ) durch kurzes Kochen mit chlorwasserstoff-haltigem Methylalkohol methylieren und durch ebenfalls nur kurzes Kochen mit Eisessig acetylieren. Außerdem ist die Pyridinium-Gruppe in dem Pyridin-Salz (IV,  $R = NC_5H_5.Br$ ) ganz ungewöhnlich labil und wird bereits unter sehr milden Bedingungen von ihrem Platz verdrängt.

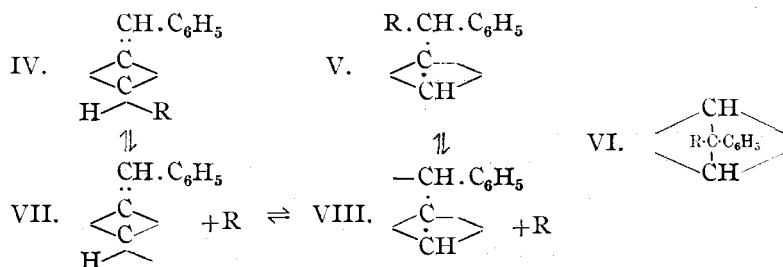
2. Betrachtungen über die Verteilung der Affinität des Kohlenstoffatoms, das die Gruppe R in den  $\omega$ -Formeln (V) und bei der endocyclischen Struktur (VI) trägt, müssen zu der Ansicht führen, daß im letzteren Fall mehr Affinität zum Neutralisieren derjenigen in der Gruppe R zur Verfügung

<sup>3)</sup> Es liegt ein reichhaltiges experimentelles Material vor, auf Grund dessen jede der vier, noch übrigbleibenden Strukturformeln verworfen werden muß, die sich auf Basis der Transannular-tautomerie für die Hydroxylverbindung ableiten lassen.

steht, und daß infolgedessen die Verbindungen der farblosen Reihe eine abgeschwächte Aktivität zeigen sollten, falls die endocyclische Konstitution die richtige wäre. In Wirklichkeit ist aber das Umgekehrte der Fall; denn, obwohl die der Formel V entsprechenden Derivate die Endprodukte der Einwirkung von Essigsäure oder von Methylalkohol bei Gegenwart von Salzsäure auf die farblose Hydroxylverbindung sind, so sind doch die Ausbenten beträchtlich höher und die Produkte reiner, als wenn die gelbe Hydroxylverbindung einer entsprechenden Behandlung unterzogen wird. Dies weist, beiläufig bemerkt, darauf hin, daß der Ersatz des Hydroxyls dem Übergang von der farblosen zur gelben Reihe voraufgehen muß.

3. Ich sehe mich ferner völlig außerstande, eine endocyclische Struktur der farblosen Reihen mit der Tatsache in Einklang zu bringen, daß die farblose Hydroxylverbindung mit Leichtigkeit ein Phenyl-urethan liefert, während die gelbe Hydroxylverbindung vom Phenylisocyanat nicht angegriffen wird. Dieses Verhalten wird jedoch erklärlich, wenn man für die farblose Verbindung die Formel IV ( $R = OH$ ) annimmt; die Nichtbildung eines Phenyl-urethans durch die gelbe Hydroxylverbindung ist dann einer sterischen Hinderung zuzuschreiben. Zur Unterstützung dieser Anschauungsweise sei an den Fall *symm. o, o'-Dibenzyl-benzpinakols*<sup>4)</sup> erinnert, das ebenfalls nicht mit Phenylisocyanat reagiert, während bereits gezeigt worden ist<sup>5)</sup>, daß bei den Derivaten aus dem 1.5-Dichlor-9-methyl-anthracen sowohl die farblosen als auch die gelben Hydroxylverbindungen Phenyl-urethane bilden.

Es bleibt dann nur noch die leichte Umwandelbarkeit der zu den farblosen Reihen gehörenden Verbindungen in ihre gelben Isomeren zu besprechen. Diese Umwandlung vollzieht sich nach Ansicht des Verfassers in 3 Etappen: a) Dissoziation in freie Radikale (VII), b) Umlagerung des Radikals VII in die stabilere Form VIII und c) Verknüpfung der Gruppe R mit dem neu entstandenen Radikal<sup>6)</sup>:



Diese Auffassung der Valenz-Isomerisation ist im wesentlichen nicht neu; vielmehr ist bereits schon früher angenommen worden, daß sie bei der Oxydation des Anthranols zum Dianthron<sup>7)</sup> eine Rolle spielt.

<sup>4)</sup> Barnett, Cook und Nixon, Journ. chem. Soc. London **1927**, 509.

<sup>5)</sup> Barnett, Cook und Matthews, B. **59**, 2865 [1926].

<sup>6)</sup> Falls diese Interpretation für die Umwandlung der farblosen Verbindungen in ihre gelben Isomeren zutrifft, so muß es auch begreiflich erscheinen, daß durch Vereinigung der freien Radikale (VII oder VIII) bimolekulare Verbindungen entstehen. Hierin dürfte die Erklärung für die gleichzeitige Entstehung von hochschmelzenden und wenig löslichen Nebenprodukten bei der Umwandlung der farblosen Hydroxylverbindung in das Isomere (vergl. S. 2362) liegen.

<sup>7)</sup> Barnett, Cook und Matthews, Journ. chem. Soc. London **123**, 1994 [1923].

Nimmt man für die Dissoziation einen ionen-artigen Charakter an, so läßt sich die Funktion des Wasserstoff-Ions als eines die Umwandlung hervorrufoenden Faktors leicht verstehen, denn die Dissoziation muß durch die Abspaltung der negativen R-Ionen erleichtert werden. Die Umlagerung des Radikals dürfte reversibler Natur sein — dies erfordert die Bildung ein und derselben Bromverbindung bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf beide Hydroxylverbindungen —, und das Endprodukt muß dann das weniger aktive Isomere sein, d. h. dasjenige, welches die geringere Tendenz zur Dissoziation<sup>8)</sup> aufweist. Wie schon erwähnt, steht diese Folgerung mit den Tatsachen im Einklang.

Da es hierfür zurzeit noch an genügenden experimentellen Unterlagen fehlt, beabsichtige ich nicht, über die Gründe zu spekulieren, weshalb die Monobromverbindung (III) nur in einer Form existiert<sup>9)</sup>. Dieser Fall scheint jedoch in gewissem Sinne ähnlich wie bei den stereoisomeren 1.5-Dichlor-9.10-dihydro-anthrachinolen<sup>10)</sup> zu liegen, die sich bei der Behandlung mit Halogenwasserstoffsäuren in das gleiche Dihaloid verwandeln. Eine 3-Kohlenstoff-Wanderung von Halogen unter dem Einfluß von Wasserstoff-Ionen ist bereits früher von Hantzsch<sup>11)</sup> und Conrad<sup>12)</sup> bei den Halogen-Derivaten des Acetessigesters beobachtet worden.

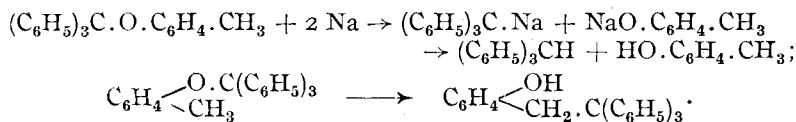
Trotz zahlreicher Versuche ist es leider bisher nicht möglich gewesen, mit Hilfe anderer Methoden solche Verbindungen zu synthetisieren, denen ganz zweifellos die Formel IV zuzusprechen wäre.

#### 417. Paul Schorigin: Über einige Tolyläther und über ihre Umsetzungen mit metallischem Natrium.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 13. September 1927.)

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß der *o*-Tolyl-triphenylmethyl-äther bei der Einwirkung von Natrium (bei 100°) eine Zersetzung und eine Phenol-Umlagerung erleidet, wobei der Triphenylmethyl-Rest in die Seitenkette wandert:



Ferner wurde an einigen Toly1-benzyl-äthern<sup>2)</sup> bereits festgestellt, daß diese Umlagerungsfähigkeit durch die in *o*-Stellung befindliche Seitenkette

<sup>8)</sup> Wie leicht ersichtlich, gehören beide Radikale zum Diphenyl-methyl-Typus.

<sup>9)</sup> Eine oberflächliche Prüfung der Einwirkung reduzierender Mittel auf die Bromverbindung hat eine gewisse Tendenz zur Spaltung in Brom und ein freies Radikal erkennen lassen; denn es ergaben sich bei der Reduktion hochschmelzende und wenig lösliche Produkte, die wahrscheinlich (vergl. Anm. <sup>6)</sup>) auch in diesem Fall durch Vereinigung zweier solcher Radikale entstanden sind.

<sup>10)</sup> Barnett, Cook und Matthews, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 728 [1925].

<sup>11)</sup> B. **27**, 355 [1894].

<sup>12)</sup> B. **29**, 1042 [1896].

<sup>1)</sup> B. **59**, 2510 [1926].

<sup>2)</sup> B. **58**, 2028 [1925].