

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die von Staudinger und Heuer beobachteten Einflüsse der Capillaren-Länge auf die scheinbare Zähigkeit von abnormen Kolloidlösungen teils durch die Art der Darstellung der Versuchs-Ergebnisse bedingt sind, teils sich durch eine nähere Betrachtung der Strömungsvorgänge auf bekannte Tatsachen zurückführen lassen. Eine Überschlagsrechnung unterstützt die angestellten Erörterungen. Die Einführung besonderer Hypothesen ist unnötig.

**487. Edward de Barry Barnett und John Laurence Wiltshire: Über *ms*-Alkyl-anthracene und „Transannular-tautomerie“ (VII. Mitteil.).**

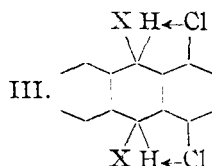
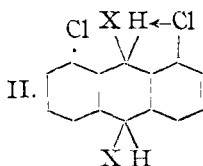
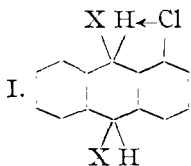
[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1929.)

Der tiefgehende Einfluß  $\alpha$ -ständiger Chlor-Atome auf die Eigenschaften von Substituenten, die am *meso*-Kohlenstoff-Atom des Anthracen-Kernes haften, im besonderen auf die Beständigkeit von Derivaten des 9,10-Dihydroanthracens, wurde zuerst von Liebermann und Beudet<sup>1)</sup> beobachtet und ist in den letzten Jahren eingehender von Barnett und seinen Mitarbeitern<sup>2)</sup> untersucht worden, jedoch ohne daß dadurch eine Erklärung für das Phänomen zutage gefördert worden wäre.

Die zunehmende Kenntnis der Elektronen-Struktur organischer Verbindungen ermöglicht es uns jetzt, eine Erklärung zu geben. Da jedoch der Gegenstand viel komplizierter ist, als es auf den ersten Blick scheinen mag, so geben wir diese Erklärung unter Vorbehalt, und sie muß als ein Versuch angesehen werden, bis mehr experimentelles Material vorliegt.

Es wird allgemein angenommen, daß die ungeteilten (nur einem Kern angehörenden) Elektronen eines Atoms dazu befähigt sind, unter geeigneten Bedingungen eine koordinierte Bindung mit einem Wasserstoffatom einzugehen. Zur Benennung eines solchen, durch eine koordinierte Bindung zwischen zwei Atomen desselben Moleküls entstandenen Ringes ist von Morgan und Drew<sup>3)</sup> die Bezeichnung „chelate“ (Krebsschere) (von  $\chi\eta\lambda\gamma$ ) vorgeschlagen worden. Bei einem 1-Chlor-9,10-dihydro-anthracen-Derivat der allgemeinen Formel I läßt sich annehmen, daß die Nachbarschaft des Chlor-Atoms in 1-Stellung zu dem *meso*-Wasserstoff-Atom zu der Bildung einer solchen koordinierten Bindung führt, da das *meso*-Wasserstoff-Atom auf diese Weise fester gebunden und infolgedessen weniger dazu geneigt ist, sich unter Bildung der Brücken-Bindung als HX abzuspalten. Es läßt sich



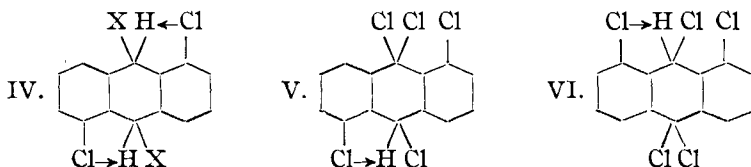
<sup>1)</sup> B. **47**, 1011 [1914].

<sup>2)</sup> B. **58**, 976 [1925]. **59**, 670, 2863 [1926], **60**, 2353 [1927], **61**, 314 [1928], **62**, 423, 1969 [1929]; Journ. chem. Soc. London **1927**, 1724, **1928**, 566; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 530 [1924]. **44**, 728, 818, 894 [1925], **45**, 68, 558 [1926].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London **117**, 1457 [1920].

deshalb voraussagen, daß die Dihalogenide des 1-Chlor-anthracens (I, X = Hlg) beständiger sein müssen als die Halogenide des Anthracens oder des 2-Chlor-anthracens, was auch wirklich mit den Tatsachen übereinstimmt.

Bei den 1.8-Dichlor-anthracen-dihalogeniden (II, X = Hlg) sollte die Gegenwart eines nicht scheren-artig gebundenen H-Atoms in 10-Stellung zu ähnlichen Eigenschaften führen, wie sie beim Monochlor-derivat zutage getreten sind. Bei den Dihalogeniden der 1.4- und 1.5-Dichlor-anthracene (III und IV, X = Hlg) jedoch müßte die scheren-artige Bindung wahrscheinlich beider *meso*-Wasserstoff-Atome zu einer hochgradigen Stabilität führen, und die Wiederherstellung des „Brücke“ müßte fast ausschließlich unter Abspaltung von Halogen und nicht von Halogenwasserstoff zustandekommen.



Diese Voraussagen stimmen alle mit den Tatsachen überein; ferner ist bekannt, daß das sehr unbeständige Anthracen-dibromid sich hauptsächlich unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und nur zum ganz geringen Teil unter Verlust von Brom zersetzt<sup>4)</sup>. Das stabilere 1-Chlor-anthracen-dibromid und 1.8-Dichlor-anthracen-dibromid dagegen spalten leicht sowohl Brom, wie Bromwasserstoffsäure ab, und die bemerkenswert stabilen Dibromide des 1.4- und 1.5-Dichlor-anthracens verlieren nur Brom.

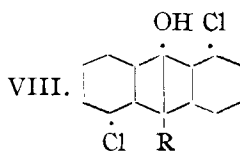
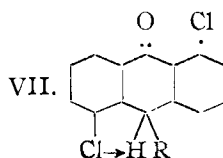
Bei den Dinitroverbindungen, die sich durch Addition von NO<sub>2</sub> an die „Brücken“-Bindung im Anthracen und den *Bz*-Chlor-anthracenen (I bis IV, X = NO<sub>2</sub>) bilden, besteht die stabilisierende Wirkung des  $\alpha$ -Chlor-Atoms nicht oder ist nur sehr schwach<sup>5)</sup>, eine Tatsache, die wahrscheinlich der ungesättigten Natur der Nitrogruppe zuzuschreiben ist, welche die Bildung der koordinierten Bindung verhindert, oder sie zum mindesten schwächt. Natürlich muß auch bei allen erwähnten Verbindungen die Möglichkeit einer geometrischen Isomerie vom *cis-trans*-Typus in Betracht gezogen werden, die wahrscheinlich den Verlauf der Zersetzung beeinflußt. In diesem Zusammenhang ist es deshalb von Interesse, daß 1.5.9-Trichlor-anthracen-dichlorid (V) und 1.8.10-Trichlor-anthracen-dichlorid (VI), wenn sie mit Xylol oder Cymol erhitzt werden, Chlor und nicht Chlorwasserstoff abspalten, obwohl in beiden Fällen ein *meso*-Chloratom in derselben Ebene mit einem *meso*-Wasserstoff-Atom liegen muß<sup>6)</sup>.

<sup>4)</sup> Barnett und Cook, Journ. chem. Soc. London **125**, 1084 [1924].

<sup>5)</sup> Barnett, Journ. chem. Soc. London **127**, 2040 [1925].

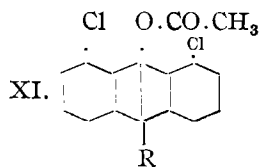
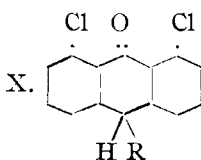
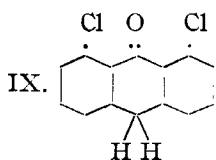
<sup>6)</sup> Das verschiedene Verhalten dieser Verbindungen beim Erhitzen mit Xylol oder Cymol und beim Erhitzen für sich allein (Barnett, Cook und Matthews, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 68 [1926]) ist wahrscheinlich der Tatsache zuzuschreiben, daß in ersterem Falle das frei gewordene Chlor-Atom sofort mit dem Lösungsmittel reagiert (das in sehr großem Überschuß anwesend ist), in letzterem Fall dagegen den Anthracen-Kern angreift.

Beim Anthron ließe sich der Einfluß einer koordinierten Bindung zwischen einem der *meso*-Wasserstoff-Atome und einem  $\alpha$ -Chlor-Atom auf die mehr oder weniger große Leichtigkeit der Enol-Bildung erwarten<sup>7)</sup>. So müßte in der 1.5-Dichlor-Reihe die scheren-artige Bindung des einzigen beweglichen Wasserstoff-Atoms in einem Anthron der allgemeinen Formel VII die Schwierigkeit der Enolisierung zu dem Anthranol (VIII) erheblich steigern, und gerade das hat man schon beim 1.5-Dichlor-9-methyl-, -9-benzyl- und -9-phenyl-anthron beobachtet, als man versuchte, die Acetate oder die Methyläther dieser Anthranole darzustellen<sup>8)</sup>.



Hier übt wiederum der ungesättigte Zustand einen schwächenden Einfluß auf die koordinierte Bindung aus; dies ergibt sich daraus, daß 1.5-Dichlor-10-phenyl-anthron (VII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) zwar ein Acetat, jedoch keinen Methyläther liefert.

Wenn die Schwierigkeit der Enolisierung obiger Anthrone wirklich der Tatsache zuzuschreiben ist, daß das bewegliche Wasserstoff-Atom durch scheren-artige Bindung mit dem Chlor-Atom unbeweglich wird, so müßten in den 1.8-Dichlor-Reihen die Derivate der beiden isomeren Anthrone verschiedenes Verhalten zeigen, denn beim 1.8-Dichlor-9-anthron (IX) ist für die Chlor-Atome keine Möglichkeit einer scheren-artigen Bindung gegeben, deshalb müssen sowohl das Anthron selbst, als auch seine Monoalkyl-Verbindungen (X) sich leicht enolisieren und z. B. das Acetat des Anthranols (XI) liefern.



Beim isomeren 4.5-Dichlor-9-anthron (XII) ist eine scheren-artige Bindung beider *meso*-Wasserstoff-Atome möglich, obwohl die dadurch entstehende spiro-cyclische Struktur nicht sehr wahrscheinlich ist<sup>9)</sup>. Wenigstens

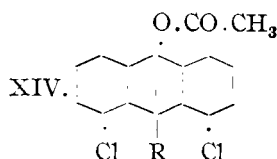
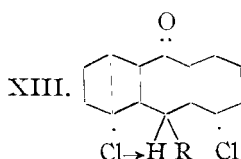
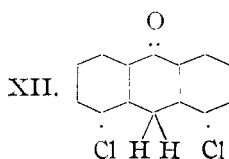
7) Die Möglichkeit einer transannularen scheren-artigen Struktur

muß bei Anthronen vom nebenstehenden Typus in Betracht gezogen werden.

8) Barnett, Cook und Matthews, B. 58, 976 [1925]; Barnett und Cook, B. 61, 314 [1928]; Journ. chem. Soc. London 1928, 566.

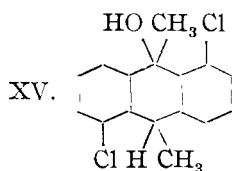
9) Zur Zeit herrscht etwas Unsicherheit über die ebene Lagerung des Anthracen-Komplexes (Schlenk, A. 463, 165 [1928]); Bergmann und Mark, B. 62, 750 [1929]), und eine nicht-ebene Struktur kann, abgesehen von anderen Ursachen, die scheren-artige Bindung beider *meso*-Wasserstoff-Atome verhindern.

ein Wasserstoff-Atom jedoch könnte eine koordinierte Bindung eingehen, und bei den Monoalkyl-Derivaten (XIII) würde dies die Enolisierung sehr stark erschweren.



Die dargelegten Voraussagen sind experimentell geprüft worden, und es ergab sich, daß beide Anthrone IX und XII die bekannte rote Färbung mit Alkali zeigen, und daß beide nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode die entsprechenden Anthranylacetate liefern (XI und XIV, R = H). Bei den Benzyl-anthronen (X und XIII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>) indessen liegen die Dinge ganz anders. Das Isomere ohne scheren-artige Bindung (X) verhält sich normal und gibt sofort eine weinrote Färbung mit alkoholischem Alkali und liefert auch mit Pyridin und Acetanhydrid ein normales gelbes Acetat, während das Isomere mit scheren-artiger Bindung (XIII) beim Kochen mit alkoholischem Alkali überhaupt keine Färbung zeigt und bei Versuchen, das Acetat darzustellen, unverändert wiedergewonnen wird. Das verschiedene Verhalten der beiden Isomeren beim Erwärmen mit alkoholischem Alkali ist sehr auffallend und bildet einen ausgezeichneten Vorlesungsversuch.

Falls die oben skizzierte Annahme der koordinierten Bindung zwischen  $\alpha$ -Chlor- und *meso*-Wasserstoff-Atomen richtig ist, so müßte die Wirkung auch bei den durch Einwirkung von Grignardschen Lösungen auf Anthrone erhaltenen Dihydro-anthranolen in ihren Eigenschaften zu bemerken sein, doch tritt in diesen Fällen eine Komplikation hinzu, nämlich die Möglichkeit der scheren-artigen Bindung mit dem Hydroxyl-Wasserstoff oder mit einem der Wasserstoff-Atome in der Alkylgruppe, falls eine solche vorhanden ist. So ist z. B. bei dem Dihydro-anthranol (XV) aus 1,5-Dichlor-10-methyl-anthron und Methyl-magnesiumjodid wenigstens auf 4 verschiedene Weisen scherenförmige Ringbildung möglich<sup>10)</sup>, nämlich:

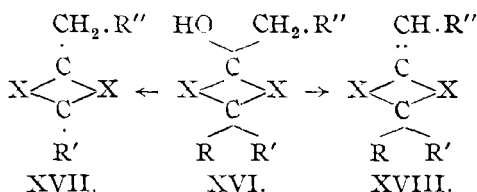


1) Chlor-Atom in 5 mit Wasserstoff in 10, 2) Chlor-Atom in 5 mit einem Wasserstoff-Atom der Methylgruppe in 10, 3) Chlor-Atom in 1 mit dem Hydroxyl-Wasserstoff in 9, 4) Chlor-Atom in 1 mit einem Wasserstoff-Atom der Methylgruppe in 9. Von diesen Möglichkeiten würde die erste die Bildung eines fünfgliedrigen Scherenringes, die anderen die Bildung eines sechsgliedrigen Ringes bewirken, und man kann vorläufig nicht voraussagen, welcher Ring der stabilere sein wird; tatsächlich würde auch die Stabilität der Ringe zweifellos noch von anderen Gruppen im Molekül stark beeinflußt werden können. Bei der Kompliziertheit des Problems ist kaum zu erwarten, daß die Hypothese der koordinierten Bindungen befähigt sein wird, die Eigenschaften eines  $\alpha$ -Chlor-dihydro-anthranols mit einiger Sicherheit vorherzusagen, aber eine Durchsicht der

<sup>10)</sup> Dazu kommt die Möglichkeit der koordinierten Bindung zwischen dem Sauerstoff-Atom der Hydroxylgruppe und entweder dem Wasserstoff-Atom in 10-Stellung oder einem Wasserstoff der Methylgruppe in dieser Stellung, die nicht ausgeschlossen ist.

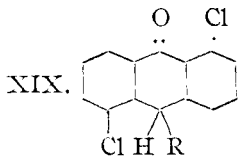
schon veröffentlichten Resultate und der im experimentellen Teil dieser Arbeit enthaltenen Ergebnisse lehrt, daß alles in allem die Annahme einer scherenartigen Bindung dadurch eine starke Stütze findet. Um Raum zu sparen, sei hier nur noch der Fall der Bildung eines fünfgliedrigen Ringes betrachtet. Die anderen Möglichkeiten üben zweifellos einen beträchtlichen Einfluß aus, können aber erst nutzbringend diskutiert werden, wenn mehr experimentelles Material zusammengetragen sein wird.

Die Dihydro-anthranole (XVI), bei denen keine Substituenten im Benzolring vorhanden sind, sind gewöhnlich ziemlich unbeständige Verbindungen<sup>11)</sup>, die sehr leicht transannulare Wasser-Abspaltung unter Bildung der Anthracene (XVII) erleiden; sogar dann, wenn das für diese Reaktion nötige *meso*-Wasserstoff-Atom nicht vorhanden ist, findet leicht Dehydratation unter Bildung eines Alkylidenderivates (XVIII) statt<sup>12)</sup>:



Es ist bemerkenswert, daß bis heute kein Beispiel für die Bildung eines Alkylidenderivates bekannt ist, bei dem das zur transannularen Wasser-Abspaltung nötige Wasserstoff-Atom zur Verfügung steht.

In Gegenwart von  $\alpha$ -Chlor-Atomen findet eine transannulare Wasser-Abspaltung, soweit bekannt ist, auch immer dann statt, wenn zwei Wasserstoff-Atome in 10-Stellung vorhanden sind (XVI, R und R' = H). Falls sich jedoch nur ein Wasserstoff-Atom in 10 befindet (XVI, R = H), besteht die Reaktion in der Mehrzahl der Fälle, die bis heute untersucht sind, in der Bildung eines Alkylidenderivates. Dies läßt sich gut erklären, wenn man als richtig unterstellt, daß dieses Wasserstoff-Atom durch eine koordinierte Bindung mit dem Chlor-Atom inaktiv geworden ist; aber die äußerst geringen Ausbeuten, die gewöhnlich erhalten werden, wenn ein 1.5-Dichlor-10-alkyl-anthron (XIX) mit einer Grignard-Lösung behandelt wird, zeigen, daß in diesem Fall irgend ein anderer Faktor einen starken Einfluß auf die Reaktion ausübt.

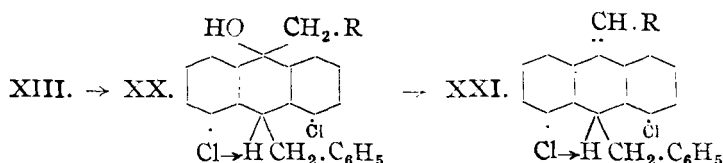


Eine Bestätigung der soeben dargelegten Anschauung könnte durch eine Untersuchung der isomeren Dihydro-anthranole erreicht werden, in denen entweder nur ein  $\alpha$ -Chlor-Atom zugegen ist, oder zwei solcher Atome in 1.8-Stellung vorhanden sind. Eine Arbeit über die Monochlorverbindung ist gegenwärtig im Gange, obgleich sich beträchtliche Schwierigkeiten bei der Darstellung geeigneter Alkyl- und Arylderivate ergeben haben. Im experimentellen Teil dieser Arbeit folgt ein Bericht über eine kürzlich

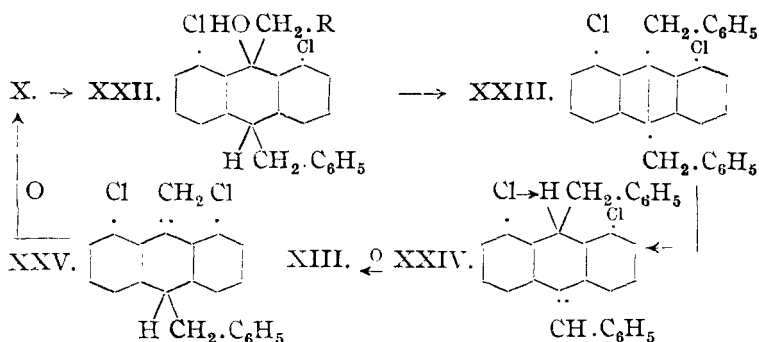
<sup>11)</sup> Transannulare koordinierte Bindung zwischen einem Atom, z. B. einem Sauerstoff-Atom, in *meso*-Stellung und einem Atom, z. B. einem Hydroxyl-Wasserstoff, in  $\beta$ -Stellung ist kürzlich von Perkin und Story (Journ. chem. Soc. London 1929, 1408) angenommen worden.

<sup>12)</sup> Transannulare Abspaltung von R.OH ist ebenfalls bekannt; diese Reaktion wird in einer späteren Mitteilung behandelt werden.

vollendete Untersuchung einiger 1,8-Dichlor-anthrone, die Anspruch darauf hat, im ganzen die Anschauung zu stützen, daß eine scheren-artige Bindung zwischen einem *meso*-Wasserstoff-Atom und einem  $\alpha$ -Chlor-Atom besteht. So ergibt sich, wenn 4,5-Dichlor-9-anthron (XII) mit Benzylchlorid und Ätzkali behandelt wird, 4,5-Dichlor-10-benzyl-anthron (XIII,  $R = C_6H_5 \cdot CH_2$ ). Dieses reagiert mit Benzyl-magnesiumchlorid unter Bildung eines Dihydro-anthranols (XX,  $R = C_6H_5$ ), das unter Verlust von Wasser das Alkylidenderivat (XXI,  $R = C_6H_5$ ) liefert. Ganz ähnliche Verbindungen ( $R = H$ ) erhält man, wenn Methyl-magnesiumjodid anstatt Benzyl-magnesiumchlorid angewandt wird. In keinem dieser Fälle wurde transannulare Wasser-Abspaltung bemerkt.



Ganz ebenso liefert 1,8-Dichlor-9-anthron (IX) eine Benzylverbindung (X,  $R = C_6H_5 \cdot CH_2$ ), aus der durch Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid ein Dihydro-anthranol (XXII,  $R = C_6H_5$ ) erhalten wird. Das *meso*-Wasserstoff-Atom in diesem ist indessen nicht scheren-artig gebunden, so daß man erwarten durfte, daß transannulare Wasser-Abspaltung unter Bildung von 1,8-Dichlor-9,10-dibenzyl-anthracen (XXIII) stattfinden würde. In der Tat erfolgt diese Reaktion offenbar, da Behandlung mit Essigsäure und Salzsäure unter milden Reaktionsbedingungen zur Bildung eines gelben, fluoreszierenden Niederschlages führt, der aber nicht rein erhalten werden konnte, wegen der Leichtigkeit, mit der transannulare Wanderung eines Wasserstoff-Atoms unter Bildung einer farblosen, nicht fluoreszierenden Alkylidenverbindung erfolgt, für die durch ihre Oxydation zu 4,5-Dichlor-10-benzyl-9-anthron (XIII,  $R = C_6H_5 \cdot CH_2$ ) die Formel XXIV bewiesen wurde.



Unerwarteterweise wurde beim Dihydro-anthranol (XXII,  $R = H$ ), das durch Anwendung von Methyl-magnesiumjodid statt Benzyl-magnesiumchlorid erhalten wurde, kein Anzeichen von transannularer Wasser-Abspaltung bemerkt, sondern es lieferte im Gegenteil ein Alkylidenderivat, dem wegen seiner Oxydation zu 1,8-Dichlor-9-anthron (X) Formel XXV

zugeschrieben werden muß. Hieraus ergibt sich, daß noch irgend ein Faktor, der von der Natur des R abhängt, die Reaktion beeinflußt.

Alle erwähnten Dihydro-anthranole zeigen entschieden eine größere Stabilität, als sie sonst solche Verbindungen beim Fehlen eines  $\alpha$ -Chlor-Atoms aufweisen; so lassen sie sich sämtlich im Dampfschrank trocknen, ohne eine Dehydratation zu erleiden. Bei den Verbindungen der Formel XX war diese größere Stabilität dagegen wegen der scheren-artigen Bindung des *meso*-Wasserstoff-Atoms zu erwarten, aber dieser Bindungstyp fehlt in den Verbindungen der Formel XXII. Die Stabilität könnte hier einem sterischen Effekt oder irgend einer anderen koordinierten Bindung zugeschrieben werden, aber da noch eine Menge weiterer Tatsachen ihrer Erklärung harrt, kann über diesen Punkt zur Zeit noch nicht diskutiert werden.

Nach dem jetzigen Stand unserer Erfahrung scheint mithin die Gegenwart eines oder mehrerer  $\alpha$ -Chlor-Atome einen sehr unregelmäßigen Einfluß auf die Einwirkung eines Alkylhalogenides auf ein Anthron in alkalischer Lösung auszuüben. Es sind Untersuchungen im Gange, die weitere Aufklärung über diesen Punkt bringen sollen.

### Beschreibung der Versuche.

1.8-Dichlor-9-anthranyl-acetat (XI, R = H) wurde durch 1-stdg. Erhitzen von 5 g 1.8-Dichlor-anthron (IX) mit 5 ccm Acetanhydrid und 10 ccm Pyridin auf dem Wasserbade dargestellt. Es schied sich aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in gelben Krystallen ab und schmolz bei 186°.

0.1514 g Sbst.: 0.3499 g CO<sub>2</sub>, 0.0492 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 62.9, H 3.30. Gef. C 63.0, H 3.60.

4.5-Dichlor-9-anthranyl-acetat (XIV) wurde aus 4.5-Dichlor-anthron (XII) auf dieselbe Weise wie das obige Acetat dargestellt. Nach dem Umlösen aus Alkohol und aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther bildet es gelbe Krystalle, die bei 163° schmelzen.

0.1526 g Sbst.: 0.3516 g CO<sub>2</sub>, 0.0450 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 62.9, H 3.30. Gef. C 62.8, H 3.20.

1.8-Dichlor-10-methyl-9-anthron (X, R = CH<sub>3</sub>): 10 g 1.8-Dichlor-9-anthron wurden 6 Stdn. mit 10 ccm Methyljodid und 15 g Ätzkali in 50 ccm Wasser im geschlossenen Gefäß auf 100° erhitzt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig und aus Benzol wurde ein farblores Produkt erhalten, das bei 204° schmolz und mit alkohol. Alkali eine rote Färbung gab.

0.1594 g Sbst.: 0.3795 g CO<sub>2</sub>, 0.0538 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 65.0, H 3.61. Gef. C 64.9, H 3.75.

Ein Versuch, die entsprechende Verbindung aus 4.5-Dichlor-9-anthron darzustellen, lieferte nur eine gelbe Substanz, die wahrscheinlich der Anthranyl-methyl-äther war, aber nicht näher untersucht wurde.

1.8-Dichlor-10-methyl-9-anthranyl-acetat (XI, R = CH<sub>3</sub>) wurde aus dem obigen Anthron nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode hergestellt und schied sich aus Benzol in gelben Krystallen ab, die bei 210° schmolzen.

0.1519 g Sbst.: 0.3554 g CO<sub>2</sub>, 0.0515 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 63.9, H 3.76. Gef. C 63.8, H 3.77.

1.8-Dichlor-10-benzyl-9-anthron (X,  $R = C_6H_5 \cdot CH_2$ ): 5 g 1.8-Dichlor-9-anthron und 10 ccm Benzylchlorid wurden 1 Stde. unter Rückfluß mit 7 g Ätzkali und 30 ccm Wasser gekocht. Das Produkt wurde nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und dann zunächst aus Eisessig, darauf aus Benzol umkrystallisiert. Es schmolz hiernach bei  $218^\circ$ , war schneeweiß und gab mit alkohol. Alkali eine weinrote Färbung.

0.1402 g Sbst.: 0.3667 g  $CO_2$ , 0.0521 g  $H_2O$ .

$C_{21}H_{14}OCl_2$ . Ber. C 71.4, H 3.97. Gef. C 71.3, H 4.13.

1.8-Dichlor-10-benzyl-9-anthranyl-acetat (XI,  $R = C_6H_5 \cdot CH_2$ ) wurde aus dem obigen Anthron nach der üblichen Pyridin-Acetanhydrid-Methode gewonnen. Aus Benzol gelbe Krystalle, Schmp.  $176^\circ$ .

0.1475 g Sbst.: 0.3778 g  $CO_2$ , 0.0548 g  $H_2O$ .

$C_{23}H_{16}O_2Cl_2$ . Ber. C 69.9, H 4.05. Gef. C 69.9, H 4.12.

4.5-Dichlor-10-benzyl-9-anthron (XIII,  $R = C_6H_5 \cdot CH_2$ ) wurde aus 4.5-Dichlor-9-anthron, Benzylchlorid und Ätzkali in derselben Weise wie die oben beschriebene isomere Verbindung hergestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig und aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther war die Verbindung schneeweiß und schmolz bei  $148^\circ$ . Sie gab beim Kochen mit alkohol. Alkali keine Färbung.

0.1531 g Sbst.: 0.4008 g  $CO_2$ , 0.0562 g  $H_2O$ .

$C_{21}H_{14}OCl_2$ . Ber. C 71.4, H 3.97. Gef. C 71.4, H 4.08.

Diese Verbindung wurde nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade mit Pyridin und Acetanhydrid unverändert wiedergewonnen.

1.8-Dichlor-9-methyl-10-benzyl-9,10-dihydro-anthranol-9 (XXII,  $R = H$ ): 7 g 1.8-Dichlor-10-benzyl-9-anthron wurden in einer Kältemischung zu einer Lösung von Methyl-magnesiumjodid hinzugefügt, die in der üblichen Weise aus 1.4 g (3 Mol.) Magnesium hergestellt war. Die Lösung blieb über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen; sie wurde dann in ein Gemisch von Eis und festem Ammoniumchlorid gegossen und die ausgewaschene ätherische Lösung zur Trockne gedampft. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol schmolz das farblose Produkt bei  $119^\circ$ .

0.1449 g Sbst.: 0.3804 g  $CO_2$ , 0.0650 g  $H_2O$ .

$C_{22}H_{18}OCl_2$ . Ber. C 71.6, H 4.88. Gef. C 71.6, H 4.98.

1.8-Dichlor-9-methylen-10-benzyl-9,10-dihydro-anthracen (XXV): Das obige Dihydro-anthranol wurde 30 Min. auf dem Wasserbade mit Essigsäure, der ein wenig konz. Salzsäure zugefügt worden war, erhitzt. Nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äthylacetat und Methanol war das Produkt farblos und schmolz bei  $116^\circ$ .

0.1523 g Sbst.: 0.4194 g  $CO_2$ , 0.0628 g  $H_2O$ .

$C_{22}H_{16}Cl_2$ . Ber. C 75.2, H 4.56. Gef. C 75.1, H 4.58.

Als 2.4 g der Verbindung in 24 ccm Eisessig gelöst und auf dem Wasserbade durch langsames Zufügen einer konz. wäßrigen Lösung von 2 g Chromtrioxyd oxydiert wurden, entstand ein farbloses Produkt, das durch direkten Vergleich mit einer authentischen Probe als 1.8-Dichlor-10-benzyl-9-anthron identifiziert wurde. Auch das daraus dargestellte Acetat wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe als 1.8-Dichlor-10-benzyl-9-anthranyl-acetat identifiziert.

Die Methylenverbindung wurde nach 3-stdg. Kochen mit salzsäurehaltigem Eisessig unverändert wiedergewonnen.

4.5-Dichlor-9-methyl-10-benzyl-9,10-dihydro-anthranol-9 (XX, R = H) wurde aus 4.5-Dichlor-10-benzyl-9-anthron und Methylmagnesiumjodid in derselben Weise wie das oben beschriebene Isomere gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol war es völlig farblos und schmolz bei 141°.

0.1389 g Subst.: 0.3648 g CO<sub>2</sub>, 0.0635 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 71.5, H 4.88. Gef. C 71.6, H 5.08.

4.5-Dichlor-9-methylen-10-benzyl-9,10-dihydro-anthracen (XXI, R = H), wurde aus dem obigen Dihydro-anthranol durch 30 Min. langes Erhitzen mit salzsäurehaltigem Eisessig auf dem Wasserbade erhalten. Das farblose Produkt wurde aus Methanol und aus Äthylacetat umkrystallisiert und schmolz dann bei 114°.

0.1542 g Subst.: 0.4246 g CO<sub>2</sub>, 0.0631 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 75.2, H 4.56. Gef. C 75.1, H 4.55.

1.8-Dichlor-9,10-dibenzyl-9,10-dihydro-9-anthranol (XXII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) wurde in der üblichen Weise aus 1.8-Dichlor-10-benzyl-anthron und Benzylmagnesiumchlorid (3 Mol.) hergestellt. Es ist nur wenig löslich in Äther; der Hauptteil der Ausbeute wurde nach dem Aufgießen auf Eis und festes Ammoniumchlorid durch direktes Filtrieren erhalten, der Rest durch Abdampfen der ausgewaschenen ätherischen Lösung gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol war die Verbindung schneeweiß und schmolz bei 195° zu einer gelben Flüssigkeit.

0.1449 g Subst.: 0.3999 g CO<sub>2</sub>, 0.0653 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 75.5, H 4.94. Gef. C 75.3, H 5.01.

Als das obige Dihydro-anthranol bei 50° mit salzsäurehaltigem Eisessig erhitzt wurde, entstand ein gelber, fluoreszierender Niederschlag, der nicht gereinigt werden konnte. 30 Min. langes Erhitzen auf dem Wasserbade mit Eisessig und Salzsäure führte zu einer farblosen Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Aceton und Methanol bei 151° schmolz. Der Misch-Schmp. mit einer Probe von 4.5-Dichlor-9-benzyliden-10-benzyl-9,10-dihydro-anthracen, das wie unten beschrieben hergestellt wurde, war derselbe. Die Struktur und Identität dieser Benzylidenverbindung wurde ferner durch Oxydation von 0.5 g in 10 ccm Eisessig auf dem Wasserbade durch langsames Zufügen von einer konz. wäßrigen Lösung von 0.25 g Chromtrioxyd bewiesen. Nach 15 Min. langem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Lösung etwas verdünnt und abgekühlt; die hierbei ausfallenden, farblosen Krystalle wurden erst mit verd. Schwefelsäure, dann mit verd. Ammoniak ausgewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Produkt für sich und im Gemisch mit einer authentischen Probe von 4.5-Dichlor-10-benzyl-anthron bei 148°; mit alkohol. Alkali entstand keine Färbung.

4.5-Dichlor-9,10-dibenzyl-9,10-dihydro-anthranol-9 (XX, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) wurde aus 4.5-Dichlor-10-benzyl-anthron und Benzylmagnesiumchlorid (3 Mol.) in derselben Weise wie die oben beschriebene isomere 1.8-Dichlor-Verbindung hergestellt. Dies Dihydro-anthranol ist indessen leicht löslich in Äther, so daß die ganze Ausbeute durch Verdampfen der ausgewaschenen ätherischen Lösung gewonnen werden konnte. Nach

dem Auswaschen des Rohproduktes mit Methanol wurde das Produkt aus Benzol umkrystallisiert; es bildete dann farblose Krystalle, die bei  $191^{\circ}$  zu einer gleichfalls farblosen Flüssigkeit schmolzen.

0.1464 g Sbst.: 0.4058 g  $\text{CO}_2$ , 0.0650 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{OCl}_2$ . Ber. C 75.5, H 4.93. Gef. C 75.6, H 4.93.

4.5 - Dichlor - 9 - benzyliden - 10 - benzyl - 9.10 - dihydro - anthracen (XXI,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) wurde durch 30 Min. langes Erhitzen des obigen Dihydro-anthranols auf dem Wasserbade mit salzsäure-haltigem Eisessig erhalten. Es kam aus einem Gemisch von Aceton und Methanol in farblosen Krystallen heraus, die bei  $151^{\circ}$  schmolzen.

0.1474 g Sbst.: 0.4256 g  $\text{CO}_2$ , 0.0630 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Cl}_2$ . Ber. C 78.7, H 4.68. Gef. C 78.7, H 4.75.

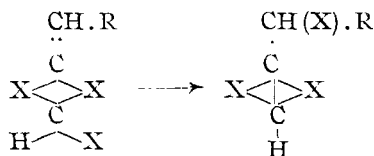
Der eine von uns (E. de Barry Barnett) möchte auch an dieser Stelle den Imperial Chemical Industries Ltd. seinen Dank aussprechen für die finanzielle Unterstützung, durch die ein Teil der Kosten dieser Untersuchung bestritten werden konnte, sowie für das überlassene 1.8-Dichlor-anthrachinon.

#### 488. Edward de Barry Barnett und John Laurence Wiltshire: Über *ms*-Alkyl-anthracene und „Transannular-tautomerie“ (VIII. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 14. Oktober 1929.)

Die transannulare Umwandlung vom Typus:



ist bis jetzt nur bei solchen Verbindungen beobachtet worden, die wenigstens ein  $\alpha$ -Chlor-Atom im Anthracen-Komplex enthalten<sup>1)</sup>. Es war deshalb interessant, zu untersuchen, ob die Anwesenheit eines Chlor-Atoms im Kern der Benzylgruppe ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  in den obigen Formeln) irgendwelche Wirkung ausüben würde. Zu diesem Zweck wurde das 4'-Chlor-9-benzyl-anthracen durch Einwirkung von *p*-Chlorbenzyl-magnesiumchlorid auf Anthron und nachfolgende Dehydratation des entstandenen Dihydro-anthranols (I) dargestellt. Bei der Bromierung verhielt sich diese Verbindung wie Benzyl-anthracen und lieferte eine gelbe

<sup>1)</sup> Barnett, Cook und Matthews, B. **59**, 2863 [1926], **60**, 2353 [1927]; Barnett und Goodway, B. **62**, 423 [1929]; Barnett und Wiltshire, B. **62**, 1969 [1929]; Cook, B. **60**, 2366 [1927]; Journ. chem. Soc. London **1928**, 2798.