

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

0.1464 g Subst.: 0.4058 g CO_2 , 0.0650 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{OCl}_2$. 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° schmolzen.

0.1474 g Subst.: 0.4256 g CO_2 , 0.0630 g H_2O .

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

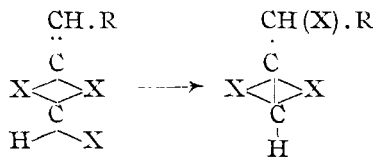
Der eine von uns (E. de Barry Barnett) möchte auch an dieser Stelle den Imperial Chemical Industries Ltd. seinen Dank aussprechen für die finanzielle Unterstützung, durch die ein Teil der Kosten dieser Untersuchung bestritten werden konnte, sowie für das überlassene 1.8-Dichlor-anthrachinon.

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.)

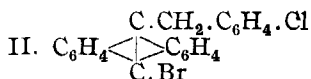
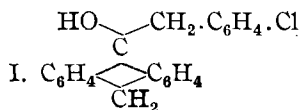
Die transannulare Umwandlung vom Typus:



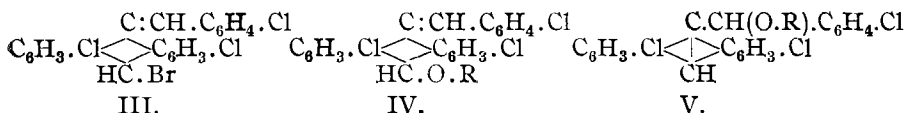
ist bis jetzt nur bei solchen Verbindungen beobachtet worden, die wenigstens ein α -Chlor-Atom im Anthracen-Komplex enthalten¹⁾. Es war deshalb interessant, zu untersuchen, ob die Anwesenheit eines Chlor-Atoms im Kern der Benzylgruppe ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ in den obigen Formeln) irgendwelche 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

¹⁾ 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.

Bromverbindung mit einem nicht reaktionsfähigen Brom-Atom, die offenbar 4'-Chlor-10-brom-9-benzyl-anthracen (II) ist.

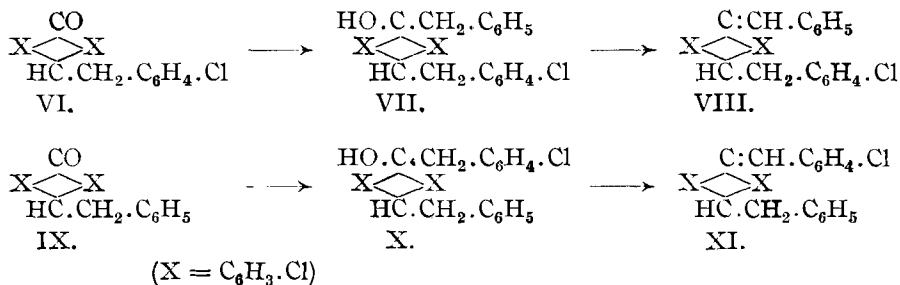


Das entsprechende 1.5.4'-Trichlor-Derivat, das in derselben Weise aus 1.5-Dichlor-anthron erhalten wurde, ergab dagegen eine Monobrom-Verbindung (III) mit reaktionsfähigem Brom-Atom. Diese lieferte in neutraler Lösung eine farblose Acetoxy-Verbindung und auch farblose Alkoxy-Verbindungen (IV), die unter dem Einfluß von Säuren in gelbe Isomere (V) übergingen.



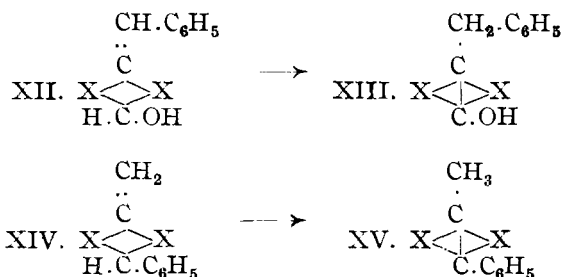
Die Anwesenheit eines Chlor-Atoms in der Benzyl-Gruppe scheint also keinen Einfluß auf die Wanderungs-Tendenz der Gruppe in 10-Stellung nach der ω -Stellung zu haben.

Im Hinblick auf die interessante Umwandlung von 1.8-Dichlor-9.10-dibenzyl-anthracen in ein Alkyliden-Derivat durch transannulare Wanderung eines Wasserstoff-Atoms (vergl. die voranstehende Arbeit) interessierte es uns, festzustellen, ob zwei Alkyliden-Derivate mit fast genau gleicher Struktur sich intramolekular umlagern können. Zu diesem Zweck wurde 1.5.4'-Trichlor-10-benzyl-anthron (VI) aus 1.5-Dichlor-anthron und *p*-Chlorbenzylchlorid in alkalischer Lösung hergestellt und das Dihydro-anthranol (VII), das aus ihm durch Behandlung mit Benzylmagnesiumchlorid entsteht, unter Wasser-Abspaltung in das Alkyliden-Derivat (VIII) überführt. Hierauf wurde die isomere Alkyliden-Verbindung (XI) in derselben Weise aus 1.5-Dichlor-10-benzyl-anthron und *p*-Chlorbenzylmagnesiumchlorid und Wasser-Abspaltung aus dem Dihydro-anthranol (X) hergestellt.

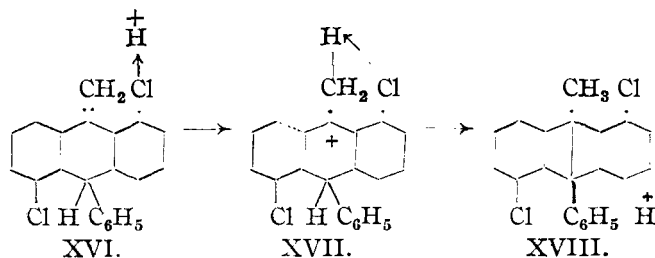


Bei diesen beiden, einander sehr ähnlichen Isomeren war — vielleicht wegen der koordinierten Bindung des *meso*-Wasserstoff-Atoms mit einem Chlor-Atom und wegen des Fehlens einer ungesättigten Gruppe, die diese koordinierte Bindung hätte schwächen können — kein Anzeichen für eine innermolekulare Umlagerung zu bemerken.

In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung²⁾ haben wir die Aufmerksamkeit auf die Tatsache gelenkt, daß, während beim 1.5-Dichlor-10-oxy-9-benzyliden-9.10-dihydro-anthranol (XII) die Wanderung des Wasserstoff-Atoms durch Alkali bewirkt wurde, diese Wanderung beim 1.5-Dichlor-10-phenyl-9-methylen-9.10-dihydro-anthracen (XIV) unter dem Einfluß von Säuren erfolgte; die offenbar große Ähnlichkeit dieser beiden Reaktionen wurde dann als Beweis gegen die Ionen-Natur dieser Umwandlung angeführt.



Trotz der Ähnlichkeit der beiden Reaktionen folgt daraus aber natürlich nicht, daß bei beiden der Reaktions-Mechanismus der gleiche ist, und es war deshalb interessant, dem Mechanismus nachzuforschen, mit dessen Hilfe das Wasserstoff-Ion die letztere Reaktion zu stande bringt. Es erscheint wenigstens als möglich, daß in erster Phase koordinierte Bindung eines Wasserstoff-Ions mit dem Chlor-Atom in 1 (XVI) erfolgt, wodurch das koordiniert gebundene Ion der Methylengruppe nahe genug bleibt, um einen Anteil von den Paaren mehreren Kernen angehöriger Elektronen, die die Doppelbindung bilden (XVII), an sich zu binden. Die entstehende positive Ladung in 9 führt zur Bildung der „Brücken“-Bindung und Abstoßung des *m*-80-Wasserstoff-Atoms als Ion. Nach dieser Hypothese würde die erste Phase der umgekehrten Umwandlung in einer koordinierten Bindung eines Wasserstoff-Ions mit dem Chlor-Atom in 5 bestehen. Durch einen sehr ähnlichen Mechanismus läßt sich die Umwandlung von 1.8-Dichlor-9.10-dibenzyl-anthracen in ein Alkyliden-Derivat erklären (s. voranstehende Arbeit). Im vorliegenden Beispiel ist indessen kein Chlor-Atom in 4 oder 5 vorhanden, mit dem ein Wasserstoff-Ion die koordinierte Bindung eingehen könnte, so daß die umgekehrte Umwandlung nicht stattfinden kann, was in der Tat der Fall zu sein scheint.



²⁾ Barnett und Wiltshire, B. 62, 1969 [1929].

Beschreibung der Versuche.

4'-Chlor-9-benzyl-anthracen (I): Anthron (2 Mol.) wurde zu in einer Kältemischung gekühltem *p*-Chlorbenzyl-magnesiumchlorid (3 Mol.) hinzugefügt. Nachdem das Ganze über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen geblieben war, wurde alles auf eine Mischung von Eis und festem Ammoniumchlorid gegossen und die gewaschene ätherische Lösung zur Trockne gedampft. Das auf diese Weise erhaltene rohe Dihydro-anthranol wurde nicht gereinigt, sondern sofort durch Erhitzen mit salzsäure-haltiger Essigsäure auf dem Wasserbade dehydriert. Das entstandene 4'-Chlor-9-benzyl-anthracen wurde aus etwas Aceton enthaltendem Alkohol und hiernach aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umgelöst. Es bildet gelbe Krystalle, die bei 129° schmelzen.

0.1500 g Sbst.: 0.4596 g CO₂, 0.0689 g H₂O.

C₂₁H₁₅Cl. Ber. C 83.3, H 4.96. Gef. C 83.5, H 5.10.

4'-Chlor-10-brom-9-benzyl-anthracen (II): Wenn 1.3 g (1 Mol.) Brom zu 2.2 g 4'-Chlor-9-benzyl-anthracen in Schwefelkohlenstoff-Lösung hinzugegeben wurden, so erfolgte die Bromierung in einer Kältemischung sehr langsam, schneller bei gewöhnlicher Temperatur. Als die Bromwasserstoff-Entwicklung aufgehört hatte, wurde die Hauptmenge des Schwefelkohlenstoffs durch Destillation entfernt und Petroläther zugefügt. Das entstandene Produkt schied sich aus Benzol in glitzernden, gelben Krystallen aus, die bei 199° schmolzen.

0.1516 g Sbst.: 0.3668 g CO₂, 0.0515 g H₂O.

C₂₁H₁₄ClBr. Ber. C 66.1, H 3.50. Gef. C 66.0, H 3.77.

Die Bromverbindung wurde nach 3-stdg. Kochen mit Piperidin in Chloroform-Lösung unverändert wieder erhalten.

1.5.4'-Trichlor-9-benzyl-anthracen wurde aus 1.5-Dichlor-anthron und *p*-Chlorbenzyl-magnesiumchlorid in derselben Weise wie die obige Monochlorverbindung hergestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Aceton und Methanol und dann aus Benzol bildet sie seidige gelbe Nadeln, die bei 175° schmolzen.

0.1621 g Sbst.: 0.4034 g CO₂, 0.0532 g H₂O.

C₂₁H₁₃Cl₃. Ber. C 67.8, H 3.50. Gef. C 67.9, H 3.65.

1.5.4'-Trichlor-10-brom-9-benzyliden-9,10-dihydro-anthracen (III): 1.5.4'-Trichlor-9-benzyl-anthracen wurde in Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom (1 Mol.) behandelt und die Lösung eingedampft, sobald die Entwicklung von Bromwasserstoff aufgehört hatte. Das erhaltene harzige Produkt, das bei der Behandlung mit Petroläther erstarrte, wurde aus Benzol umkrystallisiert. So wurden blaßgelbe Nadeln erhalten, die bei 175° nach vorherigem Sintern schmolzen. Das im Vakuum-Exsiccator getrocknete Produkt enthielt Krystall-Benzol, das beim Trocknen bei 100° abgegeben wurde.

0.1568 g Sbst. (im Exsiccator getrocknet): 0.3371 g CO₂, 0.0440 g H₂O.

(C₂₁H₁₂Cl₃Br)₂ + C₆H₆. Ber. C 58.5, H 3.06. Gef. C 58.6, H 3.10.

0.1540 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3159 g CO₂, 0.0385 g H₂O.

C₂₁H₁₂Cl₃Br. Ber. C 55.9, H 2.66. Gef. C 55.9, H 2.77.

1.5.4'-Trichlor-10-methoxy-9-benzyliden-9,10-dihydro-anthracen (IV, R = CH₃): 4 g der obigen Bromverbindung und 2 g Calciumcarbonat wurden mit 100 ccm Methanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht,

die Lösung dann verdünnt und abgekühlt. Nachdem das Calciumchlorid aus dem Niederschlag durch Auswaschen mit kalter, sehr verdünnter Salzsäure entfernt worden war, wurde der Rückstand aus wäßrigem Aceton umgelöst. Schneeweiße Krystalle, Schmp. 192°.

0.1540 g Sbst.: 0.3710 g CO₂, 0.0542 g H₂O.

C₂₂H₁₅OCl₃. Ber. C 65.7, H 3.74. Gef. C 65.7, H 3.91.

1.5.4'-Trichlor-10-äthoxy-9-benzyliden-9.10-dihydro-anthracen (IV, R = C₂H₅) wurde in derselben Weise wie die obige Methoxyverbindung hergestellt und schied sich aus Aceton und aus Benzol in farblosen Krystallen ab, die bei 219° schmolzen.

0.1520 g Sbst.: 0.3703 g CO₂, 0.0573 g H₂O.

C₂₃H₁₇OCl₃. Ber. C 66.5, H 4.09. Gef. C 66.5, H 4.19.

1.5.4'-Trichlor-10-acetoxy-9-benzyliden-9.10-dihydro-anthracen (IV, R = CO.CH₃): 5 g der obigen Bromverbindung wurden zu einer kochenden Lösung von 25 g wasser-freiem K-Acetat in 50 ccm Eisessig gefügt, das Ganze 4 Min. gekocht, dann so schnell wie möglich abgekühlt und mit viel Wasser verdünnt. Der Niederschlag war nach dem Umkrystallisieren aus Äthylacetat und aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther farblos und schmolz bei 240°.

0.1503 g Sbst.: 0.3545 g CO₂, 0.0488 g H₂O.

C₂₃H₁₃O₂Cl₃. Ber. C 64.3, H 3.41. Gef. C 64.3, H 3.62.

1.5.4'-Trichlor-ω-methoxy-9-benzyl-anthracen (V, R = CH₃): Wenn die eben beschriebene farblose Methoxyverbindung mit 100 Tln. Methanol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gekocht wurde, löste sie sich langsam auf, und aus der heißen Lösung schieden sich grüngelbe Krystalle aus. Nach 2 Stdn. wurde das Ganze abgekühlt und der Niederschlag zuerst aus einem Gemisch von Aceton und Methanol, dann aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Grünlichgelbe, glitzernde Krystalle, die bei 174° schmolzen. Dasselbe Produkt wurde erhalten, als die beschriebenen Äthoxy- und Acetoxy-Verbindungen anstatt der Methoxy-Verbindung umgesetzt wurden.

0.1522 g Sbst.: 0.3669 g CO₂, 0.0535 g H₂O.

C₂₃H₁₅OCl₃. Ber. C 65.7, H 3.74. Gef. C 65.7, H 3.92.

1.5.4'-Trichlor-10-benzyl-anthron (VI): 5.2 g 1.5-Dichlor-anthron und 5.2 g *p*-Chlor-benzylchlorid wurden 1 Stde. unter Rückfluß mit einer Lösung von 10 g Ätzkali in 30 ccm Wasser gekocht. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther krystallisierte das Produkt aus Alkohol und aus Benzol in farblosen Nadeln, die bei 184° schmolzen.

0.1420 g Sbst.: 0.3386 g CO₂, 0.0428 g H₂O.

C₂₁H₁₃OCl₃. Ber. C 65.0, H 3.35. Gef. C 65.0, H 3.36.

Dieses Anthron wurde nach 2-stdg. Kochen mit Pyridin und Acetanhydrid auf dem Wasserbade unverändert wiedergewonnen.

1.5-Dichlor-9-benzyl-10-[4'-chlor-benzyl]-9.10-dihydro-anthranol-9 (VII) wurde durch Behandeln von 1.5.4'-Trichlor-10-benzyl-anthron mit Benzyl-magnesiumchlorid (3 Mol.) in einer Kältemischung erhalten. Über Nacht wurde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann auf Eis und festes Ammoniumchlorid gegossen. Die ausgewaschene

ätherische Lösung wurde zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Methanol ausgewaschen, zuerst aus wäßrigem Aceton und dann aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Das farblose Produkt schmolz bei 155°, doch hing der Schmelzpunkt etwas von der Schnelligkeit des Erhitzens ab.

0.1484 g Subst.: 0.3808 g CO₂, 0.0629 g H₂O.

C₂₈H₂₁OCl₃. Ber. C 70.1, H 4.38. Gef. C 70.0, H 4.72.

1.5-Dichlor-9-benzyliden-10-[4'-chlor-benzyl]-9.10-dihydro-anthracen (VIII): Die Wasser-Abspaltung aus obigem Dihydro-anthranol erfolgte durch 30 Min. langes Erhitzen mit salzsäure-haltiger Essigsäure auf dem Wasserbade. Das farblose Produkt wurde aus einem Gemisch von Aceton und Methanol umkrystallisiert und schmolz dann bei 168°. Es wurde nach 4-stdg. Kochen mit Salz- und Essigsäure unverändert wiedergewonnen.

0.1394 g Subst.: 0.3716 g CO₂, 0.0565 g H₂O.

C₂₈H₁₉Cl₃. Ber. C 72.8, H 4.12. Gef. C 72.7, H 4.40.

1.5-Dichlor-9-[4'-chlor-benzyl]-10-benzyl-9.10-dihydro-anthranol-9 (X) wurde in der üblichen Weise aus 1.5-Dichlor-10-benzyl-anthron (IX) und *p*-Chlorbenzyl-magnesiumchlorid (3 Mol.) erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton und aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther war es farblos und schmolz bei 194°.

0.1422 g Subst.: 0.3638 g CO₂, 0.0590 g H₂O.

C₂₈H₂₁OCl₃. Ber. C 70.1, H 4.38. Gef. C 69.8, H 4.61.

1.5-Dichlor-9-[4'-chlor-benzyliden]-10-benzyl-9.10-dihydro-anthracen (XI): Das beschriebene Dihydro-anthranol wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbade mit Essigsäure und Salzsäure nur sehr langsam dehydratisiert, nach 30 Min. langem Kochen jedoch war die Wasser-Abspaltung beendet. Das farblose Produkt schmolz nach dem Umlösen aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther bei 226°. Nach 4-stdg. Erhitzen mit salzsäure-haltigem Eisessig wurde die Verbindung unverändert wiedergewonnen.

0.1290 g Subst.: 0.3443 g CO₂, 0.0513 g H₂O.

C₂₈H₁₉Cl₃. Ber. C 72.8, H 4.12. Gef. C 72.8, H 4.41.

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