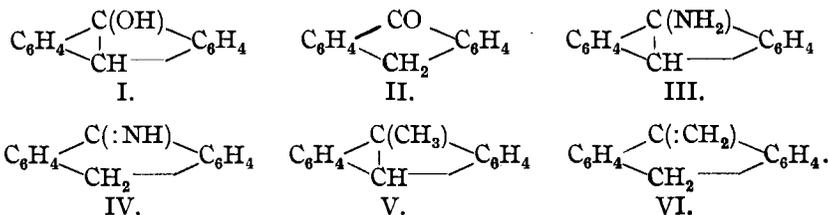


232. Edward de Barry Barnett und Marcus Aurelius Matthews:
Über Alkyl-anthracene und »Transannular-Tautomerie«.

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

(Eingegangen am 5. Mai 1926.)

Die Untersuchungen von K. H. Meyer¹⁾ und seinen Mitarbeitern haben gezeigt, daß bei den *meso*-Oxy-anthracenen oder *meso*-Anthranolen das Wasserstoff-Atom der Hydroxylgruppe quer über den Ring hinweg zu wandern vermag, so daß Anthranol (I) und Anthron (II) als tautomere Stoffe zu betrachten sind. Diese beiden Isomeren sind als solche isolierbar, lassen sich aber gegenseitig in einander überführen.



Ganz den gleichen Typus von Tautomerie weisen die *meso*-Anthramine auf, denn das 9-Amino-anthracen zeigt Eigenschaften, die teils der Amino-(III), teils der Imino-Form (IV) entsprechen²⁾. Diesen beiden Fällen ist als charakteristisches Merkmal gemeinsam, daß die Wanderung des beweglichen Wasserstoff-Atoms quer über den Ring hinweg vor sich geht; es dürfte deshalb angezeigt sein, diese besondere Art tautomerer Umwandlungen unter dem allgemeinen Begriff „Transannular-Tautomerie“ zusammenzufassen³⁾.

Ein Vergleich der Phenole und Amine der Benzol- und Naphthalin-Reihe mit den Anthranolen und Anthraminen läßt nun ohne weiteres erkennen, daß die Tendenz zu „transannularer Tautomerisation“ bei den letzteren Verbindungen um vieles stärker ausgeprägt ist als bei den ersteren. Es war dementsprechend von vornherein nicht ganz unwahrscheinlich, daß sich eine ähnliche Umwandlung auch bei den *meso*-Alkyl-anthracenen, z. B. dem 9-Methyl-anthracen, wiederfinden würde, welches dann teils nach V, teils nach VI (als 9-Methylen-9,10-dihydro-anthracen oder Anthron-methid) reagieren müßte. Andeutungen hierfür finden sich bereits in der Literatur, denn K. H. Meyer und Schlösser⁴⁾ haben gezeigt, daß der *ms*-Methyl-anthranol-methyläther (VII) ohne Schwierigkeit mit Brom reagiert, und zwar unter Bildung einer Dibrom-Verbindung, welche die Formel VIII haben

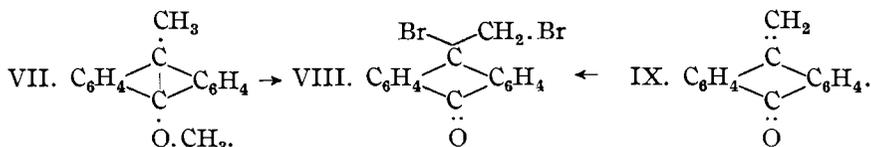
¹⁾ A. 379, 37 [1911], 396, 133 [1913].

²⁾ Kaufler und Suchanek, B. 40, 518 [1907]; K. H. Meyer und Schlösser, B. 46, 29 [1913].

³⁾ Der Name „Catannular-Tautomerie“ (von *catena* = Kette und *annulus* = Ring) wäre dann analog ein passender Ausdruck zur Kennzeichnung von solchen tautomeren Umwandlungen, bei welchen es sich um Schließung bzw. Öffnung eines Ringes handelt, d. h. um solche Fälle, in welchen das eine Tautomere eine Verbindung mit offener Kette, das andere aber eine cyclisch gebaute Substanz ist.

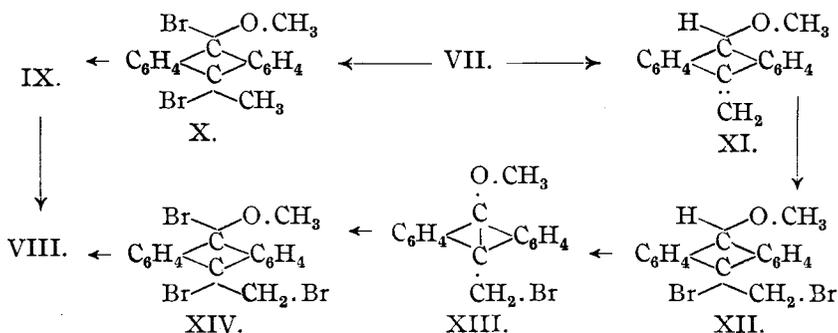
⁴⁾ A. 420, 131 [1920].

muß, da sie sich auch durch Anlagern von Brom an das *ms*-Methylen-anthron (IX) gewinnen läßt:



Es hat nun als außerordentlich unwahrscheinlich zu gelten, daß unter den eingehaltenen experimentellen Bedingungen eine direkte Substitution eines Wasserstoff-Atoms der Methylgruppe eingetreten sein sollte, zumal die Tendenz zum Eintritt einer solchen Substitution von dem Vorhandensein einer „Brücken-Bindung“ abhängig zu sein scheint, da sie sofort wieder verschwindet, sobald diese „Brücken-Bindung“ aufgehoben wird. So fanden Meyer und Schlösser (l. c.), daß das 9.9-Dimethyl-anthron sich gegen Brom als sehr beständig erweist; wir selbst haben eine ganz ähnliche Beobachtung beim 9.9-Dibenzyl-anthron gemacht, und noch viele andere Beispiele dieser Art ließen sich anführen.

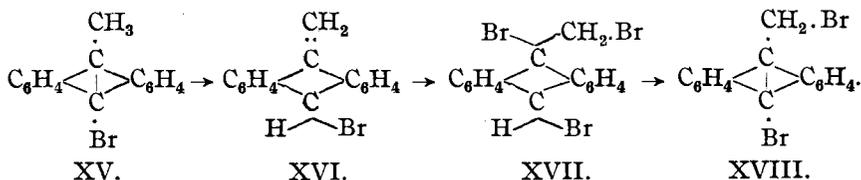
Wenn nun eine direkte Substitution als ausgeschaltet gelten darf, so gibt es doch noch zwei andere Möglichkeiten zur Erklärung des Mechanismus, der die Entstehung der Dibrom-Verbindung VIII bei der Bromierung des *ms*-Methyl-anthranol-methyläthers (VII) bewirken könnte, nämlich: 1. Anlagerung des Broms an die „Brücken-Bindung“ unter Bildung von X, Abspaltung von Methylbromid und Bromwasserstoff unter Entstehung von *ms*-Methylen-anthron (IX) und Addition von Brom an letzteres, 2. „transannulare Tautomerisation“ von VII unter Bildung von XI, Anlagerung von Brom (XII), Verlust von Bromwasserstoff (XIII), erneute Addition von Brom (XIV) und Abspaltung von Methylbromid unter Entstehung von VIII:



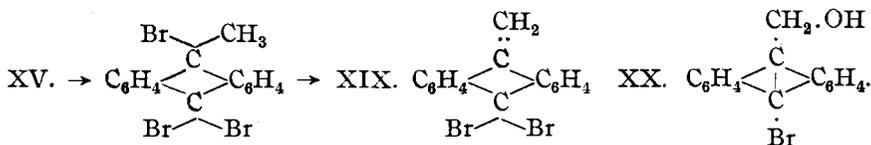
Bisher hatte es sich als unmöglich erwiesen, festzustellen, welche Reihe von Reaktionen sich hier in Wirklichkeit abspielt, oder ob — was auch möglich erscheint — etwa beide gleichzeitig vorsichgehen; eine Untersuchung über die Einwirkung des Broms auf die *meso*-Alkyl-anthracene hat aber den definitiven Nachweis für die Annahme erbracht, daß diese Verbindungen dazu befähigt sind, eine transannulare Veränderung zu erleiden.

Alle diese *meso*-Alkyl-anthracene reagieren außerordentlich leicht mit Brom. Handelt es sich um die Methyl-Verbindung, so entsteht als erstes Produkt das 9-Methyl-10-brom-anthracen (XV), bei welchem sich die

Stellung des Bromatoms im mittleren Ring aus der Unfähigkeit der Verbindung ergibt, sich mit Pyridin unter Bildung eines quaternären Salzes zu vereinigen. Die weitere Einwirkung des Broms führt dann zu einer Dibrom-Verbindung; da letztere bei der Oxydation Anthrachinon und bei der Behandlung mit Pyridin ein Monopyridiniumsalz liefert, so ist ihr die Formel XVIII zuzusprechen:



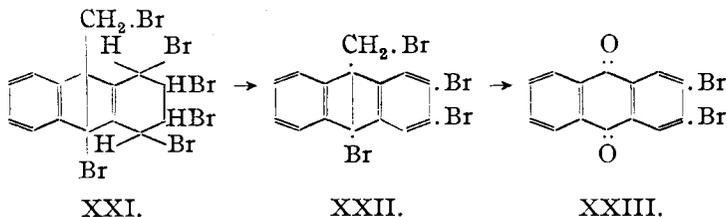
Weil nun ein direkter Ersatz eines Wasserstoff-Atoms der Methylgruppe unter den innegehaltenen experimentellen Bedingungen so unwahrscheinlich ist, daß er praktisch als ausgeschlossen gelten darf, so bleibt nur als einziger Weg, auf welchem XV sich in XVIII umwandeln könnte, eine transannulare Tautomerisation (XVI) übrig, der dann eine Addition von Brom (XVII) und eine Abspaltung von Bromwasserstoff folgen müßte; denn falls die Einwirkung des Broms auf das Methyl-brom-anthracen (XV) in einer Addition an die „Brücke“ bestehen würde, so müßte das isolierte Produkt der Brom-Substitution sich auf dem wie folgt zu skizzierenden Wege bilden und die Formel XIX besitzen:



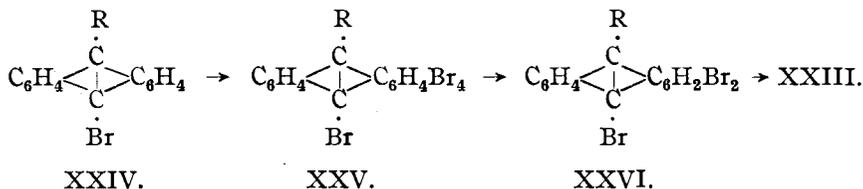
Eine Verbindung von dieser Struktur sollte indessen leicht Brom an der doppelten Bindung addieren (vergl. Methylen-anthron) und bei der Hydrolyse auch in Methylen-anthron übergehen, während in Wirklichkeit die erhaltene Substanz keine dieser Reaktionen zeigt. Außerdem würde die Formel XIX nicht leicht die Bildung eines Monopyridiniumsalzes erklären und ferner dafür keine Erläuterung abgeben, warum die Behandlung mit Natriumacetat zum Ersatz nur eines Bromatoms durch die Acetoxygruppe führt und die daran anschließende Verseifung den bromierten Alkohol XX liefert. Dagegen stehen diese Umsetzungen in vollem Einklang mit der Formel XVIII.

Bei weiterer Einwirkung des Broms auf das Brommethyl-brom-anthracen (XVIII) lagert sich das Halogen dann an einen der Benzolringe an unter Bildung eines Tetrabromides (XXI), dessen Konstitution sich aus der Umwandlung erschließen ließ, die es bei der Einwirkung von alkohol. Kali erlitt. Hierbei entstand ein (nicht rein erhaltenes) Produkt, welches jedoch vermutlich die Formel XXII besitzt, da es bei der Oxydation das gut bekannte 2.3-Dibrom-anthrachinon⁵⁾ lieferte:

⁵⁾ K. H. Meyer und Zahn, A. 396, 174 [1913]; Battegay und Claudin, Bl. Soc. Ind. Mulhouse 86, 632 [1920]; Grandmougin, C. r. 173, 839 [1921].



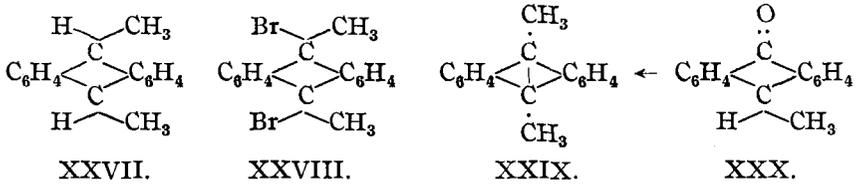
Die anderen, von uns untersuchten *meso*-Alkyl-anthracene — das Äthyl-, *i*-Propyl- und *i*-Amyl-Derivat — unterscheiden sich hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Brom etwas vom 9-Methyl-anthracen und lieferten keine Anhaltspunkte dafür, daß auch bei ihnen die Transannular-Tautomerie vorkommt. In allen diesen Fällen bestand das erste Produkt der Reaktion mit Brom in einem 9-Alkyl-10-brom-anthracen (XXIV); die weitere Einwirkung des Broms führte dann zur Aufnahme von 4 Atomen des Halogens in einem der Seitenringe unter Bildung eines Tetrabromides XXV, aus welchem bei der Einwirkung von alkohol. Kali die 9-Alkyl-2.3.10-tribrom-anthracene (XXVI) gewonnen wurden, deren Oxydation wiederum das 2.3-Dibrom-anthraquinon ergab und damit den Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Formel lieferte:



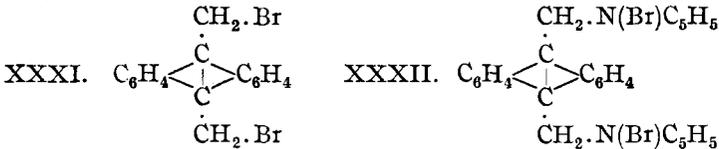
Anschütz⁶⁾ hat durch Kondensation von Benzol mit Brom-äthylen oder mit Äthylidendichlorid bzw. -dibromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in geringer Ausbeute einen Kohlenwasserstoff erhalten, der bei 181° schmolz und den er als 9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-anthracen (XXVII) beschrieb. Beim Behandeln dieser Verbindung mit Brom wurden zwei Wasserstoff-Atome ersetzt unter Entstehung einer Dibrom-Verbindung, welcher Anschütz die Formel XXVIII zusprach. Der relativ hohe Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffes, sowie die Tatsache, daß er ein Pikrat bildet, gaben uns Veranlassung, an seiner Auffassung als Dihydro-anthracen-Derivat zu zweifeln, im besonderen, da von Scholl und Seer⁷⁾ nachgewiesen worden ist, daß Aluminiumchlorid eine Dehydrogenisation des Dihydro-anthracens zuwege bringt. Zwecks Aufklärung dieses Punktes unternahmen wir die Synthese des 9.10-Dimethyl-anthracens (XXIX) durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf 9-Methyl-anthron (XXX); wir gelangten hierbei zu einem Produkt, das in jeder Hinsicht mit der von Anschütz für seine Substanz gegebenen Beschreibung übereinstimmte, und das auch ein dunkelrotes Pikrat vom gleichen Schmelzpunkt, wie ihn Anschütz angibt, lieferte.

⁶⁾ A. 235, 305 [1886].

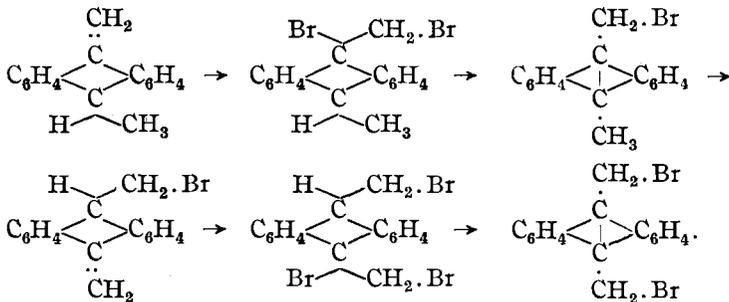
⁷⁾ B. 55, 330 [1922].



Das von Anschutz erhaltene und in der Literatur als „Dimethyl-dihydro-anthracen“ beschriebene Produkt ist demgemäß in Wirklichkeit das 9.10-Dimethyl-anthracen, und es läßt sich auch kein begründeter Zweifel in der Hinsicht geltend machen, daß die von Anschutz aus Toluol, Äthylendichlorid und Aluminiumchlorid gewonnenen Tetramethyl-Derivate ganz analog Tetramethyl-anthracene und nicht etwa Tetramethyl-dihydro-anthracene gewesen sind. Da das Dimethyl-Derivat von Anschutz mit 2 Mol. Brom unter Entwicklung von 2 Mol. Bromwasserstoff reagiert, so folgt hieraus, daß die entstandene Dibrom-Verbindung nicht die Formel XXVIII haben kann, da sie sich alsdann additionell aus Dimethyl-anthracen gebildet haben müßte. Die Tatsache, daß die Dibrom-Verbindung bei der Oxydation Anthrachinon liefert und mit Pyridin ein Dipyridiniumsalz (XXXII) bildet, zeigt, daß sie das ω, ω' -Dibrom-9.10-dimethyl-anthracen (XXXI) sein muß.

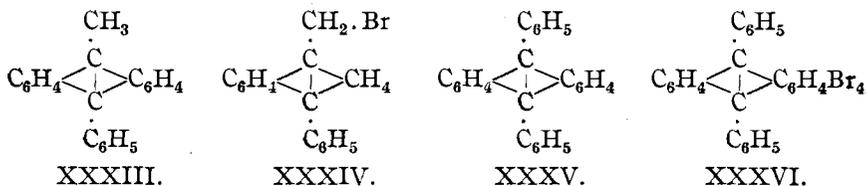


Auch hierbei wieder deutet die Leichtigkeit, mit welcher die Methyl-Wasserstoffatome ersetzt werden, darauf hin, daß die Substitution auf dem Wege einer transannularen Tautomerisation zustande kommt, an welche sich dann eine Addition von Brom und eine Abspaltung von Bromwasserstoff anschließen:



Die ω, ω' -Dibrom-Verbindung erweist sich als stabil gegen Brom und liefert selbst bei verlängerter Einwirkung des Halogens kein Tetrabromid. Die oben skizzierte Reihe von Reaktionen kann nicht im Stadium des Monobrom-Derivates aufgehalten werden, da, wenn man nur 1 Mol. Brom in Anwendung bringt, ein Gemisch von Dibrom-Verbindung und unverändertem Dimethyl-anthracen erhalten wird.

Auch wenn man auf das 9-Methyl-10-phenyl-anthracen (XXXIII) Brom zur Einwirkung bringt, wird ein Wasserstoff-Atom der Methylgruppe durch das Halogen ersetzt; die weitere Einwirkung des Broms auf die so entstandene ω -Monobrom-Verbindung (XXXIV) führt dann ausschließlich zu harzigen Produkten. Beim 9,10-Diphenyl-anthracen (XXXV) ergibt die Einwirkung des Broms ein Tetrabromid, welches wahrscheinlich die Formel XXXVI besitzt. Eingehender soll das Verhalten der *ms*-Diaryl-anthracene jedoch erst in einer späteren Mitteilung beschrieben werden, die sich gleichzeitig auch mit den Eigenschaften solcher *ms*-Alkyl-anthracene beschäftigen wird, welche in den Seitenringen Substituenten enthalten.



Es ist unwahrscheinlich, daß der im Voranstehenden behandelte Typus von Tautomerisationen auf die Anthracen-Reihe beschränkt sein sollte; vielmehr hat es zum mindesten als möglich zu gelten, daß die Substitution in der Seitenkette, welche eintritt, wenn man Toluol oder ähnliche Verbindungen mit Halogen bei hoher Temperatur oder unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht behandelt, auch in solchen Fällen auf die experimentellen Bedingungen zurückzuführen ist, die eine transannulare Tautomerisation begünstigen.

Beschreibung der Versuche.

9-Methyl-10-brom-anthracen (XV).

1.6 g Brom, gelöst in 5 ccm Schwefelkohlenstoff, werden langsam zu einer Lösung von 2.2 g 9-Methyl-anthracen in 5 ccm Schwefelkohlenstoff hinzugefügt, wobei man das Ganze in einer Kältemischung abkühlt. Der ausgeschiedene gelbe, feste Körper wurde zunächst aus Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisiert, wobei er sich in glitzernde, gelbe Nadeln verwandelte, die bei 173° schmolzen.

0.1777 g Sbst.: 0.1228 g AgBr. — $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Br}$. Ber. Br 29.5. Gef. Br 29.4.

ω ,10-Dibrom-9-methyl-anthracen (XVIII): Die Bromierung wurde genau wie eben beschrieben durchgeführt, nur kam die doppelte Menge Halogen in Anwendung. Das Produkt wurde aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert und bildete dann gelbe, lange Nadeln vom Schmp. 200°.

0.1120 g Sbst.: 0.1194 g AgBr. — $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Br}_2$. Ber. Br 45.6. Gef. Br 45.4.

Beim Kochen der Dibromverbindung mit Pyridin entstand ein Pyridinium-Salz, das nach dem Waschen mit Pyridin und Äther bei 232° unter Zersetzung schmolz und ohne weitere Reinigung analysiert wurde.

0.1313 g Sbst.: 0.1140 g AgBr. — $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NBr}_2$. Ber. Br 37.3. Gef. Br 36.9.

ω -Acetoxy-9-methyl-10-brom-anthracen: 5 g obiger Dibrom-Verbindung wurden am Rückflußkühler 30 Min. mit 5 g wasserfreiem Natriumacetat und 40 ccm Eisessig gekocht. Der sich beim Abkühlen ausscheidende

feste Stoff wurde 2-mal aus Eisessig umkrystallisiert und bildete dann gelbe Nadeln vom Schmp. 167°.

0.1528 g Sbst.: 0.0873 g AgBr. — $C_{17}H_{13}O_2Br$. Ber. Br 24.3. Gef. Br 24.3.

ω -Oxy-9-methyl-10-brom-anthracen (XX): 2 g der Acetyl-Verbindung wurden unter Rückfluß 40 Min. mit der gleichen Menge Ätzkali gekocht, die in 25 ccm Alkohol gelöst war. Der beim Erkalten ausfallende Niederschlag wurde 2-mal aus Benzol umkrystallisiert, worin er sich nur sehr wenig löslich erwies, und bildete dann schwach gelbe Nadeln, die sich bei 200° dunkel färbten und sich bei 220° in eine rote Flüssigkeit verwandelten.

0.2496 g Sbst.: 0.1638 g AgBr. — $C_{18}H_{11}OBr$. Ber. Br 27.9. Gef. Br 27.9.

ω , 10-Dibrom-9-methyl-anthracen-tetrabromid (XXI): 2 g 9-Methyl-anthracen wurden in 15 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und dann 2 ccm (4 Mol.) Brom hinzugegeben. Der beim Stehen des Gemisches über Nacht ausgeschiedene feste Körper wurde gesammelt und dann aus einem Gemisch von Benzol und Leichtbenzin umkrystallisiert. Hiernach bildete er farblose Nadeln, die bei 140° unter Zersetzung schmolzen.

0.2077 g Sbst.: 0.3496 g AgBr. — $C_{15}H_{10}Br_6$. Ber. Br 71.6. Gef. Br 71.6.

Durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali verwandelte sich das Tetrabromid in eine braune Substanz, die nicht gereinigt werden konnte, sich aber bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in 2,3-Dibrom-anthrachinon verwandelte, das durch direkten Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert wurde.

9-Äthyl-10-brom-anthracen (XXIV).

2.4 g, entsprechend 1 Mol., Brom wurden mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und dann mit einer Lösung von 9-Äthyl-anthracen in dem gleichen Solvens vermischt, wobei man das Ganze in einer Kältemischung abkühlte. Nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb eine teigige Masse, die aus Alkohol umkrystallisiert wurde und dann gelbe, bei 104° schmelzende Nadeln bildete.

0.2104 g Sbst.: 0.1312 g AgBr. — $C_{16}H_{13}Br$. Ber. Br 28.1. Gef. Br 28.1.

9-Äthyl-10-brom-anthracen-tetrabromid (XXV): 3 ccm (= 4 Mol.) Brom wurden zu einer Lösung von 9-Äthyl-anthracen in 20 ccm Schwefelkohlenstoff hinzugefügt. Nach 3-stdg. Stehen hatte sich ein fester Körper ausgeschieden, den wir aus einem Gemisch von Benzol und Leichtbenzin umkrystallisierten. Er bildete dann farblose Nadeln und schmolz unter Gasentwicklung bei 177°.

0.2834 g Sbst.: 0.4407 g AgBr. — $C_{16}H_{13}Br_5$. Ber. Br 66.1. Gef. Br 66.1.

9-Äthyl-2,3,10-tribrom-anthracen (XXVI): 4 g des eben erwähnten Tetrabromides wurden mit 5 g Ätzkali, das in 30 ccm Alkohol gelöst war, 30 Min. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der feste Körper zunächst aus Pyridin und dann aus Eisessig umkrystallisiert, wonach er gelbe Nadeln bildete, die bei 169° schmolzen.

0.2531 g Sbst.: 0.3220 g AgBr. — $C_{16}H_{11}Br_3$. Ber. Br 54.2. Gef. Br 54.1.

Die Oxydation mit Chromsäure ergab 2,3-Dibrom-anthrachinon.

9-*i*-Propyl-anthracen.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde durch Einwirkung von überschüssigem *i*-Propylmagnesiumbromid auf in Äther suspendiertes Anthron gewonnen⁸⁾. Nachdem das Einwirkungsprodukt in der üblichen Weise mit verd. Salzsäure zersetzt worden war, stellte es sich als das Beste heraus, das unverändert gebliebene Anthron durch Abkühlen der ätherischen Lösung in einer Kältemischung und dann durch Abfiltrieren zu entfernen. Eine Wiederholung dieser Operation genügte, um auch den Rest des Anthrons praktisch vollständig zu beseitigen. Die Reinigung des Reaktionsproduktes wurde schließlich durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol vervollständigt. Das *ms-i*-Propyl-anthracen war hiernach — abgesehen von einer blauen Fluoreszenz — völlig farblos und verflüssigte sich bei 76⁰.

0.1540 g Sbst.: 0.5220 g CO₂, 0.1025 g H₂O.

C₁₇H₁₆. Ber. C 92.7, H 7.3. Gef. C 92.5, H 7.4.

9-*i*-Propyl-10-brom-anthracen (XXIV): Die Bromierung wurde genau so, wie es bei der Äthyl-Verbindung beschrieben ist, durchgeführt; hierbei wurde jedoch beobachtet, daß trotzdem das Brom unverzüglich aufgenommen wurde, Bromwasserstoff erst zur Entwicklung gelangte, nachdem die Lösung aus der Kältemischung herausgenommen worden war. Gelbliche Tafeln aus Alkohol; Schmp. 97⁰.

0.2704 g Sbst.: 0.1703 g AgBr. — C₁₇H₁₆Br. Ber. Br 26.8. Gef. Br 26.8.

9-*i*-Propyl-10-brom-anthracen-tetrabromid (XXV) wurde genau wie die entsprechende Äthyl-Verbindung dargestellt. Farblose Nadeln, die bei 163⁰ schmelzen und sich zersetzen.

0.2211 g Sbst.: 0.3355 g AgBr. — C₁₇H₁₆Br₄. Ber. Br 64.6. Gef. Br 64.6.

9-*i*-Propyl-2.3.10-tribrom-anthracen (XXVI) entstand aus dem soeben beschriebenen Tetrabromid beim Kochen mit alkohol. Kali. Gelbe Nadeln aus Pyridin oder Eisessig; Schmp. 210⁰.

0.2676 g Sbst.: 0.3296 g AgBr. — C₁₇H₁₃Br₃. Ber. Br 52.5. Gef. Br 52.4.

Geht bei der Oxydation in 2.3-Dibrom-anthrachinon über.

9-*i*-Amyl-10-brom-anthracen-tetrabromid (XXV)

wurde aus *ms-i*-Amyl-anthracen und Brom (3 Mol.) in Schwefelkohlenstoff erhalten. Farblose Nadeln aus Benzol + Leichtbenzin; schmilzt unt. Zers. bei 162⁰.

0.1650 g Sbst.: 0.2405 g AgBr. — C₁₉H₁₉Br₅. Ber. Br 61.8. Gef. Br 62.0.

9-*i*-Amyl-2.3.10-tribrom-anthracen (XXVI) bildet sich beim Kochen des Tetrabromides mit alkohol. Kali. Seidige, lange Nadeln aus Eisessig oder Pyridin; Schmp. 121⁰.

0.2118 g Sbst.: 0.2479 g AgBr. — C₁₉H₁₇Br₃. Ber. Br 49.5. Gef. Br 49.8.

⁸⁾ vergl. Krollpfeiffer und Branscheid, B. 56, 1617 [1923]; Sieglitz und Marx, B. 56, 1619 [1923].

9.10-Dimethyl-anthracen (XXIX).

10.5 g in 50 ccm Äther gelöstes 9-Methyl-anthron wurden zu einer ätherischen Lösung von Methylmagnesiumjodid hinzugefügt, die aus 3.6 g Magnesium und 9.6 ccm Methyljodid bereitet worden war; dann wurde das Ganze 1 Stde. am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Nachdem hiernach in der üblichen Weise mit verd. Salzsäure zersetzt worden war, wurde der Äther durch Destillieren mit Dampf entfernt und der hinterbliebene feste Rückstand aus Pyridin umkrystallisiert. Das Produkt (7.5 g) bildete gelbe, bei 181° schmelzende Nadeln; dieser Schmelzpunkt änderte sich bei weiterem Umlösen aus Eisessig oder Benzol nicht mehr.

0.2056 g Sbst.: 0.7000 g CO₂, 0.1292 g H₂O.

C₁₆H₁₄. Ber. C 93.2, H 6.8. Gef. C 92.9, H 7.0.

Beim Zufügen von Pikrinsäure zu einer konz. Lösung des Kohlenwasserstoffes in Benzol wurde ein violett-rotes Pikrat erhalten, das bei 175—176° unt. Zers. schmolz. Anschütz (l. c.) hat 172—174° angegeben.

ω,ω'-Dibrom-9.10-dimethyl-anthracen (XXXI): Entstand aus 0.5 ccm (2 Mol.) Brom zu einer eiskalten Lösung bzw. Suspension von 1 g *m*,8-Dimethyl-anthracen in 25 ccm Schwefelkohlenstoff hinzugefügt wurden. Hierbei setzte sofort eine Entwicklung von Bromwasserstoff ein, und es schieden sich gelbe Nadeln ab, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 315° dunkel färbten, aber nicht verflüssigten.

0.2683 g Sbst.: 0.2761 g AgBr. — C₁₆H₁₂Br₂. Ber. Br 43.9. Gef. Br 43.8.

Als dieses Dibrom-Derivat 3 Stdn. mit Pyridin in Berührung geblieben war, hatte es sich in ein Dipyridiniumsalz (XXXII) verwandelt, das nach dem Umlösen aus einem Gemisch von Alkohol und Äther gelbliche Nadeln bildete, die sich beim Erhitzen zersetzten, ohne zu schmelzen.

0.2878 g Sbst.: 0.2076 g AgBr. — C₂₆H₂₂N₂Br₂. Ber. Br 30.6. Gef. Br 30.7.

Das Pikrat ist sehr wenig löslich in Wasser und schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei 247° unt. Zers., nachdem es sich bereits vorher dunkel gefärbt hat.

0.2585 g Sbst.: 30.7 ccm N (14°, 747 mm). — C₃₈H₂₈O₁₄N₈. Ber. N 13.6. Gef. N 13.7.

9-Methyl-10-phenyl-anthracen (XXXIII).

a) Eine Lösung von 4.5 g 9-Methyl-anthron in 40 ccm Äther wurde zu einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid hinzugegeben, die aus 1.8 g Magnesium und 8.3 ccm Brom-benzol dargestellt worden war. Nach 1½-stdg. Kochen am Rückflußkühler wurde das Produkt in gewohnter Weise mit verd. Salzsäure zersetzt und der Äther zusammen mit dem Diphenyl und anderen Nebenprodukten durch Destillieren mit Wasserdampf entfernt. Der so gewonnene teigige Körper wurde zunächst aus etwas Acetanhydrid enthaltendem Eisessig und dann aus einem Gemisch von Äthylalkohol und Methyl-äthyl-keton umkrystallisiert. Er bildete dann blaßgelbe Tafeln, die bei 112° schmolzen.

0.1589 g Sbst.: 0.5457 g CO₂, 0.0868 g H₂O.

C₂₁H₁₈. Ber. C 94.0, H 6.0. Gef. C 93.7, H 6.1.

b) 6.5 g 9-Phenyl-anthron wurden, suspendiert in trockenem Äther, zu einer ätherischen Lösung von Methylmagnesiumjodid hinzugefügt,

die aus 1.8 g Magnesium und 4.8 ccm Methyljodid bereitet worden war. Nach 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen wurde das Produkt wie oben beschrieben aufgearbeitet.

Die Reinigung des Produktes aus dem 9-Phenyl-anthron ist sehr viel mühsamer als die des Rohmaterials aus dem 9-Methyl-anthron.

ω -Brom-9-methyl-10-phenyl-anthracen (XXXIV): Brom (1 Mol.) wurde zu *ms*-Methyl-phenyl-anthracen hinzugegeben, das in Schwefelkohlenstoff gelöst war. Nach 24-stdg. Stehen wurde die Lösung eingeeengt und der sich beim Erkalten ausscheidende feste Körper aus Benzol + Leichtbenzin umkrystallisiert. Er stellte dann gelbe Nadeln dar, die bei 177 $^{\circ}$ schmolzen.

0.2099 g Sbst.: 0.1141 g AgBr. — C₂₁H₁₈Br. Ber. Br 23.1. Gef. Br 23.1.

9.10-Diphenyl-anthracen (XXV).

Dieser Kohlenwasserstoff wurde durch Zufügen von 9 g 9-Phenyl-anthron zu einer ätherischen Phenylmagnesiumbromid-Lösung aus 2.4 g Magnesium und 11 ccm Brom-benzol dargestellt. Das Gemisch wurde 1 Stde. im Sieden erhalten und dann mit Salzsäure wie üblich zersetzt. Hiernach wurde mit Wasserdampf destilliert, um Diphenyl und andere Nebenprodukte zu entfernen, und dann das zuvor getrocknete Rohmaterial $\frac{1}{2}$ Stde. mit Pyridin und Acetanhydrid gekocht. Die sich hiernach beim Abkühlen ausscheidenden Krystalle wurden aus Benzol umgelöst. So ergaben sich 6.8 g eines bei 241—243 $^{\circ}$ schmelzenden Materials.

9.10-Diphenyl-anthracen-tetrabromid (XXXVI): Eine Lösung von *ms*-Diphenyl-anthracen in Schwefelkohlenstoff wurde mit Brom (3 Mol.) versetzt und blieb dann über Nacht sich selbst überlassen. Hierbei entwickelte sich kein Bromwasserstoff. Der Schwefelkohlenstoff wurde hiernach durch Abdestillieren entfernt und der hinterbleibende Rückstand aus einem Gemisch von Benzol mit Leichtbenzin umkrystallisiert. Er bildete dann farblose Krystalle, die unter Gasentwicklung bei 160 $^{\circ}$ schmolzen.

0.1968 g Sbst.: 0.2267 g AgBr. — C₂₆H₁₈Br₄. Ber. Br 49.2. Gef. Br 49.0.

Zum Schluß möchte der eine von den Verfassern dieser Abhandlung (M. A. Matthews) dem Department of Scientific and Industrial Research auch an dieser Stelle seinen Dank für eine Beihilfe aussprechen, die es ihm ermöglicht hat, an dieser Untersuchung Teil zu nehmen.

London, The Sir John Cass Technical Institute.

233. Jean Piccard: Radikale und meri-chinoide Verbindungen.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., U. S. A., N $^{\circ}$. 6]
(Eingegangen am 21. April 1926.)

Allgemeiner Teil.

Vor zehn Jahren hat Hantzsch eine Theorie entwickelt¹⁾, nach welcher in *meri*-chinoiden Salzen nicht chinhydron-artige Verbindungen²⁾ vorliegen, sondern monomolekulare Substanzen, d. h. Radikale. Hantzsch stützte diese Annahme auf seine spektroskopischen Untersuchungen und auf die

¹⁾ B. 49, 519 [1916].

²⁾ Willstätter und Piccard, B. 41, 1458 [1908].