

Zur Rückverwandlung in Meso-hämin löst man in siedendem Chloroform und gießt in heißen Eisessig, oder man krystallisiert direkt aus Eisessig um. Man erhält kleine Kryställchen, die in der Auslöschungsschiefe ( $34-36^{\circ}$ ), sowie in der elementaren Zusammensetzung mit Meso-hämin übereinstimmen und sich wie dieses in Chloroform nur spurenweise, in 2-n. Soda aber spielend lösen.

12.993 mg Sbst.: 1.600 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . —  $\text{C}_{94}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeCl}$ . Ber. Fe 8.52. Gef. Fe 8.65.

#### 7. Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Meso-porphyrin.

1.00 g salzsaures Meso-porphyrin wurde in 8 ccm Pyridin und 25 ccm Chloroform gelöst und in 45 ccm Essigsäure-anhydrid eingetragen. Über Sonntag hatten sich prächtige, violettrote Stäbchen von freiem Meso-porphyrin abgeschieden, deren Menge sich beim Einengen der Mutterlauge im Vakuum noch vermehrte.

3.668 mg Sbst. (aus Essigsäure-anhydrid umkryst.): 0.327 ccm N ( $23^{\circ}$ , 728 mm).

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4$  (566.3). Ber. N 9.89. Gef. N 9.85.

0.1 g Meso-porphyrin-Diäthylester<sup>4)</sup> wurde in gleicher Weise wie das Dichlorhydrat mit Essigsäure-anhydrid in Chloroform behandelt. Beim Einengen im Vakuum fielen abgeschrägte Stäbchen aus, die nach Krystallform, Schmelzpunkt ( $204.5^{\circ}$  bis  $205^{\circ}$ ) und Misch-Schmp. ( $204.75-205.25^{\circ}$ ) unverändertes Ausgangsmaterial darstellten.

#### 8. Allo-Mangan-Mesohämin.

1.00 g Mangan-(Chlor)-Mesohämin<sup>18)</sup> wurde aus 50 ccm Essigsäure-anhydrid, worin es sich in der Hitze leicht löst, umkrystallisiert. Wir erhielten 0.9 g feine Stäbchen, deren Auslöschungsschiefe etwa  $45^{\circ}$  betrug.

3.044 mg Sbst.: 0.246 ccm N ( $24^{\circ}$ , 730 mm). — 3.271 mg Sbst.: 0.384 mg  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

$\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{MnCl}$  (654.7). Ber. N 8.56, Mn 8.39. Gef. N 8.71, Mn 8.45.

Der erhaltene Mangankomplex ist im Gegensatz zum Ausgangsmaterial sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, unlöslich in kalter 2-n. Soda. Beim Kochen tritt nach einigen Minuten Lösung ein.

### 50. Edward de Barry Barnett und James Wilfred Cook: Über meso-Alkyl-anthracene und „Transannular-tautomerie“ (IV. Mitteilung.).

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

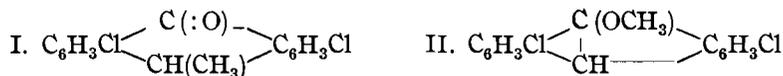
(Eingegangen am 20. Dezember 1927.)

In einer Reihe von früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> haben wir die besonderen Eigenschaften gewisser meso-Alkyl-anthracene ihrer Fähigkeit zugeschrieben, in der tautomeren Methylen-Form zu reagieren. Bisher stand aber noch ein direkter Beweis dafür aus, daß in diesen Verbindungen tatsächlich die „Transannular“-Wanderung eines Wasserstoffatoms stattfindet. Dieser Beweis hat sich nunmehr durch die Darstellung des 9-Methyl-10-phenyl-1.5-dichloranthracens (VII) und seine leichte Umwandlung in 9-Methylen-10-phe-

<sup>1)</sup> B. 59, 1429, 2863 [1926], 60, 2353 [1927].

nyl-1.5-dichlor-9.10-dihydro-anthracen(VIII) erbringen lassen. Hiermit ist gleichzeitig unwiderlegbar erwiesen, daß sich der bei der „Transannular-tautomerie“ angenommene Typus von Isomerisationen zum mindesten in gewissen Fällen realisieren läßt.

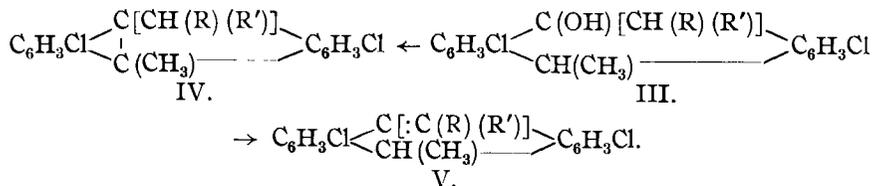
Wenn 1.5-Dichlor-anthron mit Methyljodid und Ätzkali im offenen Gefäß erhitzt wird, tritt keine Reaktion ein; führt man aber den Versuch im geschlossenen Rohr bei 100° aus, so erhält man ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen 9-Methyl-1.5-dichlor-anthron (I) und 1.5-Dichloranthranyl-methyl-äther (II). In dieser Hinsicht unterscheidet sich das Dichlor-Derivat vom Anthron selbst<sup>2)</sup>, das unter ähnlichen Bedingungen vorwiegend 9.9-Dimethyl-anthron und 9-Methylanthranyl-methyl-äther liefert.



Das Vorhandensein der Methylgruppe im Methyl-dichlor-anthron (I) hindert die Umwandlung in die Enol-(Anthranol-) Form; das Methyl-dichlor-anthron ist wie die entsprechenden Phenyl-, Benzyl- und Äthoxyverbindungen vollkommen farblos, obwohl es mit alkoholischen Alkalien rot gefärbte Lösungen gibt. Wie schon die zu seiner Darstellung verwendete Methode erwarten läßt, kann es nicht durch die übliche Behandlung mit Toluol-*p*-sulfonsäure-methylester und Ätzkali in alkoholischer Lösung in den Methyl-dichlor-anthranyl-methyl-äther umgewandelt werden; es verhält sich hierbei mithin analog wie das Phenyl-dichlor-anthron<sup>3)</sup>.

Durch langes Kochen mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin-Lösung geht es zwar in ein gelbes Acetat über, doch vollzieht sich diese Reaktion mit äußerster Langsamkeit, so daß selbst nach 9-stdg. Dauer des Versuchs, wie die Analyse des gereinigten Produktes zeigte, noch beträchtliche Mengen unveränderten Anthrons vorhanden waren. Es scheint eine ziemlich allgemein gültige Regel zu sein, daß bei Derivaten des 1.5-Dichlor-anthrons das Vorhandensein eines Substituenten am *meso*-Kohlenstoffatom die Bildung von Abkömmlingen des entsprechenden Anthranols verhindert.

Behandelt man das Methyl-dichlor-anthron mit Grignard-Lösungen, so erhält man Dihydro-anthranole vom Typus III, obwohl nicht immer in reinem Zustande. Denn solche Anthranole gehen unter Abspaltung von Wasser augenscheinlich leicht in Methyl-alkyl-anthracene (IV) oder in die mit diesen isomeren Alkyliden-*ms*-dihydro-anthracene (V) über:



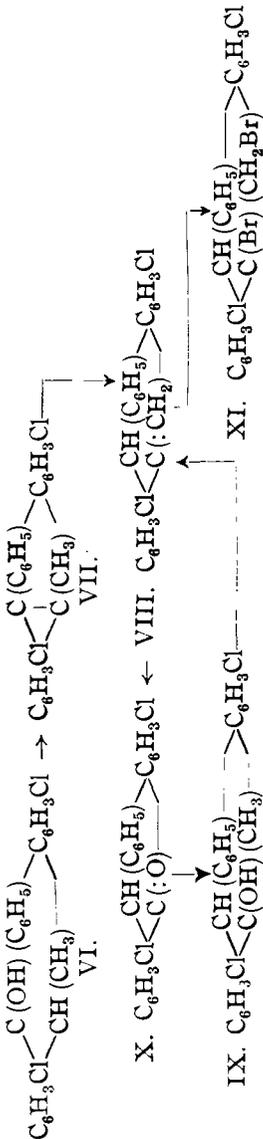
<sup>2)</sup> Hallgarten, B. 21, 2508 [1888]; K. H. Meyer und Schlosser, A. 420, 113 [1920]; Barnett und Cook, Journ. chem. Soc. London 123, 2640 [1923].

<sup>3)</sup> Barnett und Matthews, B. 59, 670 [1926].

Da die mit Methyl-MgJ (R und R' = H), Äthyl-MgBr (R = CH<sub>3</sub>, R' = H), Isopropyl-MgBr (R und R' = CH<sub>3</sub>) und Benzyl-MgCl (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = H) entstehenden Produkte bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff in Eisessig-Lösung vollständig farblose, nicht fluoreszierende Substanzen liefern, scheint die Wasser-Abspaltung unter Bildung von Alkyliden-Derivaten leichter ein-

zutreten als die transannulare Dehydratation, die zu Dialkyl-anthracenen führen würde, obwohl es auch möglich ist, daß zunächst die Dialkyl-anthracene entstehen, die sich dann isomerisieren. Der wirkliche Reaktionsverlauf ist im allgemeinen durchaus nicht einfach, im besonderen drückt das gleichzeitige Auftreten großer Mengen von harzigen Nebenprodukten die Ausbeuten häufig außerordentlich stark herab. Es mag in diesem Zusammenhang daran erinnert werden, daß bereits beim 1,5-Dichlor-anthron<sup>4)</sup> und 9-Phenyl-1,5-dichlor-anthron<sup>5)</sup>, sowie allgemein eine zunehmende Neigung zur Bildung solcher harzigen Nebenprodukte festzustellen war, je höher man in der homologen Reihe emporsteigt, denn befriedigende Resultate werden nur mit Methyl-MgJ, Phenyl-MgBr und Benzyl-MgCl erhalten.

Wird das 9-Methyl-1,5-dichlor-anthron mit Phenyl-MgBr behandelt, so bildet sich ein gut krystallisiertes Dihydro-anthranol (VI). Bei diesem besteht keine Möglichkeit, unter Wasser-Abspaltung ein Alkyliden-Derivat zu liefern; es war aber zu erwarten, daß es transannular Wasser verlieren und so das 9-Methyl-10-phenyl-1,5-dichlor-anthracen (VII) ergeben würde. Das ist in der Tat auch der Fall, aber das zunächst entstehende, grünlich-gelbe Anthracen-Derivat erleidet bei fortgesetzter Behandlung mit chlorwasserstoffhaltigem Eisessig auf dem Wasserbade eine Isomerisation und verwandelt sich hierbei in eine vollständig farblose, nicht-fluoreszierende Substanz, welche das Methylen-Derivat VIII sein muß, das schon früher<sup>6)</sup> durch Abspaltung von Wasser aus dem Dihydro-anthranol IX gewonnen worden war, das seinerseits bei der Einwirkung von Methyl-MgJ auf *ms*-Phenyl-1,5-dichlor-anthron (X) entstand. Die für dieses Methylen-Derivat angenommene Konstitution ließ sich dann weiterhin durch den fast quantitativen Verlauf der Oxydation zu *ms*-Phenyl-1,5-dichlor-anthron (X), sowie durch die große Leichtigkeit sicherstellen, mit welcher es sich mit 1 Mol. Brom zu dem Dibromid XI verbindet.



<sup>4)</sup> Barnett, Cook und Matthews, B. 59, 2863 [1926].

<sup>5)</sup> Barnett, Cook und Wiltshire, Journ. chem. Soc. London 1927, 1724.

<sup>6)</sup> Barnett, Cook und Wiltshire, l. c.

### Beschreibung der Versuche.

#### 9-Methyl-1.5-dichlor-anthron (I).

10 g 1.5-Dichlor-anthron wurden im geschlossenen Rohr mit 10 ccm Methyljodid und einer Lösung von 15 g Ätzkali in 50 ccm Wasser so lange auf 100° erhitzt, bis (nach ungefähr 8 Stdn.) die anfangs fast schwarze Farbe der Lösung in gelb übergegangen war. Das ausgewaschene Produkt wurde zunächst aus Eisessig und dann aus Toluol umkrystallisiert. Es bildete schließlich ein schneeweißes Krystallpulver, das bei 184° schmolz und beim Kochen mit alkoholischem Kali eine rote Lösung ergab. Die Ausbeute stellte sich auf 5 g.

0.2213 g Sbst.: 0.2266 g AgCl. —  $C_{15}H_{10}OCl_2$ . Ber. Cl 25.6. Gef. Cl 25.3.

Als die Eisessig-Mutterlaugen von der obigen Darstellung auf ein kleines Volumen eingengt und dann abgekühlt wurden, ergab sich ein gelber, krystallinischer Stoff, der nach mehrfachem Umlösen aus Methylalkohol sowohl für sich, als auch in Mischung mit einer authentischen Probe von 1.5-Dichloranthranyl-methyl-äther bei 105° schmolz. Es war jedoch schwer, die Substanz völlig frei von Methyl-dichlor-anthron zu erhalten.

Wurden 5 g des obigen Methyl-dichlor-anthrone am Rückflußkühler 9 Stdn mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid und 15 ccm Pyridin gekocht, so entstand ein dunkel gefärbtes Produkt, das nach dem Umlösen aus Eisessig und Essigester gelbe Nadeln bildete, die bei 136—166° schmolzen. Augenscheinlich handelte es sich um ein Gemisch von unverändertem Methyl-dichlor-anthron mit dem entsprechenden Anthranylacetat (gef. Cl 23.6, ber. Cl 22.3).

#### 9-Methyl-10-methylen-1.5-dichlor-9.10-dihydro-anthracen (V, R und R' = H).

5.5 g des obigen Methyl-dichlor-anthrone wurden zu einer Lösung von Methyl-MgJ hinzugefügt, die aus 1.5 g Magnesium und 5 ccm Methyljodid dargestellt worden war. Nach 1-stdg. Stehen in einer Kältemischung und anschließendem 4-stdg. Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur wurde das Ganze auf ein Gemisch von Eis und festem Salmiak ausgegossen. Die ausgewaschene Äther-Lösung wurde zur Trockne verdampft und das hierbei hinterbleibende Öl 1 Stde. auf dem Wasserbade mit Eisessig erhitzt, der einige Tropfen Salzsäure enthielt. Das Produkt wurde aus Aceton und Essigester umgelöst; es bildete dann ein schneeweißes Krystallpulver, das bei 143° schmolz.

0.2061 g Sbst.: 0.2136 g AgCl. —  $C_{16}H_{12}Cl_2$ . Ber. Cl 25.8. Gef. Cl 25.6.

#### 9-Methyl-10-äthyliden-1.5-dichlor-9.10-dihydro-anthracen (V, R = H, R' = CH<sub>3</sub>).

Diese Verbindung wurde in ganz analoger Weise, wie das oben beschriebene Methylen-Derivat, dargestellt, da sich aber gleichzeitig erhebliche Mengen harziger Nebenprodukte bildeten, so war die Ausbeute sehr gering. Nach dem Umlösen aus Eisessig und Essigester erschien das Produkt vollkommen weiß und schmolz bei 153°.

0.2101 g Sbst.: 0.2105 g AgCl. —  $C_{17}H_{14}Cl_2$ . Ber. Cl 24.6. Gef. Cl 24.8.

#### 9-Methyl-10-isopropyliden-1.5-dichlor-9.10-dihydro-anthracen (V, R und R' = CH<sub>3</sub>).

Wurde ebenfalls genau so, wie das Methylen-Derivat dargestellt; da aber auch in diesem Fall wieder große Mengen harziger Nebenprodukte auftraten, wurden aus 5.5 g

Methyl-dichlor-anthron nur 0.5 g der Isopropyliden-Verbindung erzielt. Letztere war nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Essigester schneeweiß und schmolz bei 134°.

0.1980 g Sbst.: 0.1886 g AgCl. —  $C_{18}H_{16}Cl_2$ . Ber. Cl 23.6. Gef. Cl 23.4.

9-Methyl-10-benzyliden-1.5-dichlor-9.10-dihydro-anthracen  
(V, R = H, R' =  $C_6H_5$ ).

Ebenso, wie das Methylen-Derivat dargestellt; war nach dem Umkrystallisieren aus Essigester völlig weiß und schmolz bei 165°.

0.2006 g Sbst.: 0.5549 g  $CO_2$ , 0.0838 g  $H_2O$ .  
 $C_{22}H_{16}Cl_2$ . Ber. C 75.2, H 4.56. Gef. C 75.3, H 4.64.

9-Methyl-10-phenyl-1.5-dichlor-9.10-dihydro-anthranol-10 (VI).

5.5 g Methyl-dichlor-anthron wurden zu einer Lösung von Phenyl-MgBr hinzugegeben, die aus 1.5 g Magnesium und 7 ccm Brom-benzol hergestellt war. Nach 1-stdg. Stehen in der Kältemischung und 4-stdg. Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Ganze auf ein Gemisch von Eis und festem Salmiak ausgegossen; dann wurde die ausgewaschene und filtrierte, ätherische Lösung zur Trockne verdampft. Das hinterbleibende Öl erstarrte beim Zufügen von Methylalkohol. Nach dem Umkrystallisieren aus wasser-haltigem Aceton war die Verbindung schneeweiß und schmolz bei 144°.

0.2233 g Sbst.: 0.1782 g AgCl. —  $C_{21}H_{16}OCl_2$ . Ber. Cl 20.0. Gef. Cl 19.75.

9-Methyl-10-phenyl-1.5-dichlor-anthracen (VII).

2 g des Dihydro-anthranols VI wurden 20—30 Min. mit 75 ccm Eisessig, 25 ccm Wasser und 1 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Der sich beim Abkühlen ausscheidende feste Stoff wurde aus schwach wasser-haltigem Aceton umgelöst. Hierbei ergaben sich 1.5 g grünlichgelber Krystalle vom Schmp. 104°, der sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderte.

0.1933 g Sbst.: 0.1633 g AgCl. —  $C_{21}H_{14}Cl_2$ . Ber. Cl 20.9. Gef. Cl 21.0.

Umwandlung des 9-Methyl-10-phenyl-1.5-dichlor-anthracens (VII) in 9-Methylen-10-phenyl-1.5-dichlor-9.10-dihydro-anthracen (VIII)?

1.5 g Methyl-phenyl-dichlor-anthracen wurden 3 Stdn. mit 15 ccm Eisessig und 1 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich dann ein fester Körper ab, der aus Aceton und Essigester umkrystallisiert wurde. Er war hiernach schneeweiß und schmolz sowohl für sich, als auch im Gemisch mit einer authentischen Probe Methylen-phenyl-dichlor-dihydro-anthracen bei 151°.

?) Bei der Korrektur hinzugefügte Notiz: Daß die hier beschriebene Wanderung des Wasserstoffatoms reversibel ist, wurde folgendermaßen bewiesen: Es wurden 2 g der Methylenverbindung (VIII) 5 Stdn. mit einer Mischung von 20 ccm Eisessig und 2 ccm konz. Salzsäure gekocht. Das Filtrat von den beim Abkühlen ausgefallenen Krystallen wurde mit Wasser verdünnt und der ausgeschiedene Niederschlag mehrmals erst aus wäßrigem Aceton und dann aus Methylalkohol umkrystallisiert. Das sich so ergebende 9-Methyl-10-phenyl-1.5-dichlor-anthracen (VII) wurde durch direkten Vergleich mit einer authentischen Probe desselben Körpers identifiziert

Oxydation des 9-Methylen-10-phenyl-1,5-dichlor-9,10-dihydro-anthracens (VIII) zu 9-Phenyl-1,5-dichlor-anthron (X).

3 g der Methylen-Verbindung wurden in heißem Eisessig aufgenommen und unter langsamem Zufügen einer Lösung von 3,5 g Chromsäure in wasserhaltiger Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Bereits aus der noch heißen Lösung schieden sich farblose Krystalle ab; diese wurden nach dem Erkalten gesammelt, ausgewaschen und aus Toluol umgelöst. Das gereinigte Produkt schmolz bei 247° und wurde durch direkten Vergleich mit einer authentischen Probe als 9-Phenyl-1,5-dichlor-anthron identifiziert.

9-Methyl-10-phenyl-1,5-dichlor- $\omega$ , 9-dibrom-9,10-dihydro-anthracen (XI).

Eine Lösung von 3,5 g des Methylen-phenyl-dichlor-dihydro-anthracens (VIII) in 10 ccm Schwefelkohlenstoff wurde in einer Kältemischung abgekühlt; dann wurden 1,6 g Brom, gelöst in 5 ccm Schwefelkohlenstoff, langsam hinzugefügt. Das Brom wurde sehr schnell aufgenommen, und es schied sich ein fester Körper ab, der nach dem Verdünnen des CS<sub>2</sub> mit leichtem Petroläther gesammelt und 2-mal so rasch wie möglich aus einem warmen Gemisch von Benzol und niedrigsiedendem Petroläther umgelöst wurde. Das sich so ergebende, schwach gelbliche Krystallpulver färbte sich beim Erhitzen tiefgelb und schmolz dann bei 122°. Seine Lösung in Benzol wurde beim Kochen sofort gelb.

0,2143 g Sbst.: 0,2836 g AgCl + AgBr.

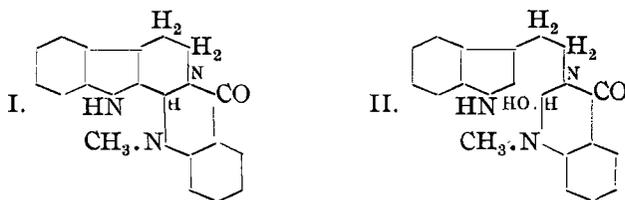
C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Cl + Br 46,5. Gef. Cl + Br 46,2.

## 51. Yasuhiko Asahina und Tatsuo Ohta: Eine Synthese des Evodiamins.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 9. Januar 1928.)

Durch eine Reihe von Abbauprobieren<sup>1)</sup> wurde festgestellt, daß dem Evodiamin, einem krystallinischen Alkaloid in den Früchten von *Evodia rutaecarpa* Hook. fil. et Thoms., die Konstitution I zukommt. Die basischen



Eigenschaften des Evodiamins sind so schwach, daß es mit Säuren keine Salze liefert. Durch Erhitzen mit verd., alkohol. Salzsäure läßt sich die Bindung zwischen dem Indol- ( $\alpha$ -Stellung) und Chinazolin-Kern des Alkaloids

<sup>1)</sup> Asahina und Mitarbeiter, *Acta Phytochim.* **1**, 67; *C.* **1923**, III 248; Asahina *Journ. Pharmac. Soc. Japan* Nr. 503, Jan. 1924, 1; *Abstracts Journ. chem. Soc. London* **1924**, I 665.