

wieder erscheinen. Man sieht, daß das Ergebnis der Verseifung von der angewandten Laugen-Konzentration unabhängig ist und in weiter Annäherung (4%) durch die Gleichung:  $S_4N_4 + 6NaOH + 3H_2O = Na_2S_2O_3 + 2Na_2SO_3 + 4NH_3$  wiedergegeben werden kann. Die ihr entsprechende Formel:  $2Na_2S_2O_4 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2NaHSO_3$  ist mit einer Genauigkeit von 3% durch K. und E. Jellinek (l. c.) als richtig erwiesen worden.

Bei der vorliegenden Untersuchung, die fortgesetzt wird, erfreute ich mich des steten fördernden Interesses von Hrn. Prof. O. Hönigschmid und der tätigen Mithilfe bei Versuchen durch Hrn. Dr. Hermann Holch. Ebenso bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung von Mitteln zum Studium des Schwefelstickstoffes und seiner Derivate zu großem Danke verpflichtet.

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

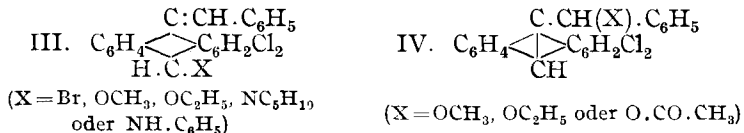
[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London, England.]

(Eingegangen am 15. Juni 1929.)

Barnett und seine Mitarbeiter<sup>1)</sup> zeigten, daß die *ms*-Alkylderivate des 1,5-Dichlor-anthracens bei der Bromierung reaktionsfähige Monobromverbindungen ergeben, die ohne Zweifel in der Hauptsache aus Verbindungen mit Alkylden-Struktur bestehen (I, X = Br). Von diesen leitet sich eine Reihe „farbloser“ Derivate ab (I, X = OH, O.CO.CH<sub>3</sub>, O.R etc.), die jedoch bei der Behandlung mit Säuren in gelbe Isomere (II) übergehen:



Ein ähnliches Verhalten wurde von Cook<sup>2)</sup> bei den Monobrom-Derivaten des 1-Chlor- und 4-Chlor-9-benzyl-anthracens beobachtet, und es hat sich jetzt gezeigt, daß sowohl das „farbloser“, wie das „gelber“ Isomere aus dem Monobrom-Derivat des 1,4-Dichlor-9-benzyl-anthracens erhalten werden kann, obgleich in diesem Fall die Umwandlung mit so großer Leichtigkeit vonstatten geht, daß nur die Methoxy- und Äthoxy-Verbindungen sowohl in der „farbloser“ (III), wie in der „gelber“ (IV) Form gewonnen werden konnten:



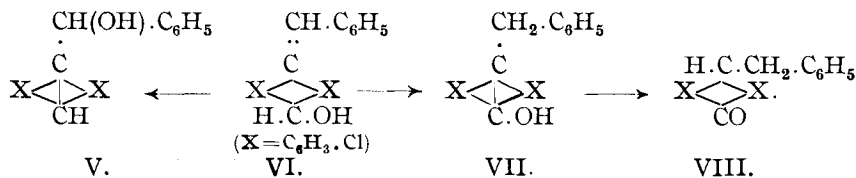
Die Isomerisation ist von Cook<sup>3)</sup> einer Ionisierung von X zugeschrieben worden, der ein Übergang der positiven Ladung des Kations vom *ms*- zum  $\omega$ -Kohlenstoffatom folgt („Elektromerrie“). Als Stütze dieser Hypothese

<sup>1)</sup> B. 59, 1429, 2863 [1926], 60, 2353 [1927], 61, 314 [1928], 62, 423 [1929].

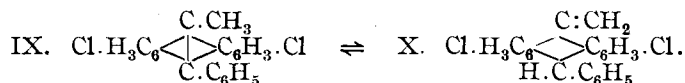
<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 1928, 2798.

<sup>3)</sup> B. 60, 2366 [1927].

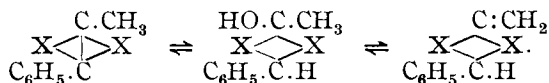
haben sowohl Cook, wie Ingold<sup>4)</sup> die Tatsache besonders hervorgehoben, daß diese Wanderung durch ein Ion mit entgegengesetzter Ladung zu der des wandernden Ions katalytisch beeinflußt wird. So wird bei der oben erwähnten Umwandlung die Wanderung von X, als negatives Ion, durch das positive H-Ion katalytisch beschleunigt. Beim 1,5-Dichlor-10-oxy-9-benzyliden-9,10-dihydro-anthracen (VI) zeigte Cook<sup>5)</sup>, daß die Hydroxylgruppe unter dem Einfluß des H-Ions wandert unter Bildung der  $\omega$ -Oxy-Verbindung (V), daß aber das H-Atom unter dem Einfluß des Hydroxyl-Ions wandert, wobei sich das Anthranol (VII) bildet (als tautomeres Anthron [VIII] isoliert):



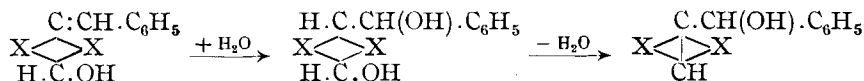
Bei dieser Beweisführung lassen Cook und Ingold außer acht, daß bei der reversiblen Umwandlung des 1,5-Dichlor-9-methyl-10-phenyl-anthracens (IX) in das entsprechende Methylen-Derivat (X) die Wanderung des H-Atoms unter dem Einfluß von H-Ionen erfolgt<sup>6)</sup>:



Diese Umlagerung scheint ganz analog der oben erwähnten zu sein; wäre sie eine Ionen-Wanderung und erforderte den katalytischen Einfluß eines Ions mit entgegengesetzter Ladung zu der der wandernden Gruppe, so sähe man sich zu der ungerechtfertigten Annahme gezwungen, daß in diesem Fall das H-Atom als negatives Ion wirkt. Dem gegenüber ist aber mit Nachdruck darauf hinzuweisen, daß in diesem Fall die Isomerisation durch abwechselnde Addition und Wiederabspaltung, etwa folgendermaßen zustande kommt:



Eine ähnliche Erklärung könnte auch auf die Umwandlung der „farblösen“ in die „gelben“ Reihen von Isomeren Anwendung finden; z. B.:



und in der Tat können die meisten, wenn nicht alle Umlagerungen, die der „Prototropie“ und „Anionotropie“ zugeschrieben werden, ähnlich erklärt werden, obwohl bis jetzt wenig oder gar kein entscheidendes experimentelles Beweismaterial weder für noch gegen die Annahme eines solchen

4) Annual Reports chem. Soc. London 1928, 130.

5) Journ. chem. Soc. London 1928, 2798.

6) Barnett und Cook, B. 61, 314 [1928].

Reaktions-Mechanismus vorhanden ist. Unter diesen Umständen ziehen die Autoren es vor, sich auf den Bericht über die Isomerisation zu beschränken und jede Diskussion über molekulare oder Ionen-Natur derselben bis zu einer Zeit zu unterlassen, wo mehr experimentelles Material vorliegt, um eine theoretische Diskussion darüber nutzbringend zu gestalten. Die Umlagerung in die Isomeren wird offenbar stark durch die  $\alpha$ -Chlor-Atome beeinflusst, und wir hoffen, in Kürze einige Versuche veröffentlichen zu können, die darauf hindeuten, auf welche Weise diese Chlor-Atome ihren Einfluß ausüben.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1.4-Dichlor-anthron.

1.4-Dichlor-anthron ist früher schon von Eckert und Tomaschek<sup>7)</sup> beschrieben worden, obschon das von diesen Autoren erhaltene Produkt recht unrein gewesen zu sein scheint. Die reine Substanz wird nach einer der folgenden Methoden erhalten: a) 50 g 1.4-Dichlor-anthrachinon und 100 g Zinn werden unter Rückfluß mit 1200 ccm Eisessig gekocht; im Verlauf von 2 Stdn. werden dann 100 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt. Nach weiterem 4-stdg. Kochen wird die Lösung filtriert und das beim Abkühlen ausfallende Anthron aus Eisessig umkrystallisiert. b) 50 g 1.4-Dichlor-anthrachinon werden in 500 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und innerhalb von 2 Stdn. durch sehr langsames Hinzufügen von 30 g Aluminium-Pulver reduziert. Der Kolben muß während der Reaktion mit Wasser gekühlt werden. Wenn die Lösung hellgelb geworden ist, wird sie in sehr viel Wasser gegossen, das 1.4-Dichlor-anthron gesammelt und umkrystallisiert. Es bildet hellgelbe Krystalle, die bei 148° schmelzen.

Die zur Analyse verwandte Probe wurde aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert.

0.2047 g Sbst.: 0.4774 g CO<sub>2</sub>, 0.0599 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 63.8, H 3.04. Gef. C 63.6, H 3.25.

#### 1.4-Dichlor-anthranylacetat.

1 g 1.4-Dichlor-anthron und 1 ccm Acetanhydrid werden 1 Stde. auf dem Wasserbade mit 5 ccm Pyridin erhitzt. Nach dem Abkühlen, und nachdem man den Überschuß des Acetanhydrids durch vorsichtiges Zufügen von Wasser zerstört hat, wird das Ganze mit Wasser verdünnt, der Niederschlag ausgewaschen und aus Methanol umkrystallisiert. Die hellgelben Krystalle schmelzen bei 174°.

0.1862 g Sbst.: 0.4281 g CO<sub>2</sub>, 0.0560 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 3.28. Gef. C 62.7, H 3.34.

#### 1.4-Dichlor-9-äthyl-anthracen.

5.2 g fein gepulvertes 1.4-Dichlor-anthron wurden langsam in einer Kältemischung zu 3 Mol. Äthyl-magnesiumbromid gefügt. Man läßt über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt dann das Ganze in ein Gemisch von Eis und festem Ammoniumchlorid. Die ausgewaschene ätherische Schicht läßt man abdunsten. Der Rückstand wird in Eisessig aufgelöst, mit einigen Tropfen konz. Salzsäure vermischt und die Lösung 1 Stde.

<sup>7)</sup> Monatsh. Chem. **39**, 839 [1918].

auf dem Wasserbade erhitzt. Die Krystalle, die beim Abkühlen ausfallen, werden zuerst aus einem Gemisch von Methyl-äthyl-keton und Alkohol und hiernach aus einem Gemisch von Äthylacetat und Methanol umkrystallisiert. Sie sind dann hellgelb und schmelzen bei 103°.

0.1566 g Sbst.: 0.3991 g CO<sub>2</sub>, 0.0653 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 69.8, H 4.36. Gef. C 69.5, H 4.60.

#### 1.4-Dichlor-9-benzyl-anthracen.

Diese Verbindung wird aus 1.4-Dichlor-anthron und Benzylmagnesiumchlorid in genau derselben Weise wie das oben beschriebene Äthyl-Derivat hergestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und dann aus einem Gemisch von Methanol und Äthylacetat ist das Produkt hellgelb und schmilzt bei 113°.

0.1878 g Sbst.: 0.5132 g CO<sub>2</sub>, 0.0709 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 74.8, H 4.15. Gef. C 74.5, H 4.19.

#### 1.4-Dichlor-10-brom-9-benzyliden-9.10-dihydro-anthracen (III, X = Br).

2.9 g Brom (1 Mol.), in Schwefelkohlenstoff gelöst, wurden unter Kühlen mit einer Kältemischung langsam zu einer Lösung von 1.4-Dichlor-9-benzyl-anthracen in Schwefelkohlenstoff hinzugefügt. Das Brom wurde zwar sofort aufgenommen, aber bevor die Lösung Zimmer-Temperatur erreicht hatte, wurde kaum Bromwasserstoff entwickelt. Nach 2-stdg. Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur wurde dann die Hauptmenge des Schwefelkohlenstoffs durch Abdunsten entfernt und Petroläther zugefügt. Der entstehende, sehr hell gefärbte Niederschlag wurde aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umgelöst. Die Krystalle sind fast farblos und schmelzen bei 206°.

0.1677 g Sbst.: 0.3734 g CO<sub>2</sub>, 0.0495 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>Br. Ber. C 60.6, H 3.12. Gef. C 60.7, H 3.20.

#### 1.4-Dichlor-10-piperidino-9-benzyliden-9.10-dihydro-anthracen (III, X = NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>).

Wenn 1 ccm Piperidin in 5 ccm Chloroform zu 1 g der obigen Bromverbindung in 5 ccm Chloroform hinzugefügt wird, so findet Reaktion unter Wärme-Entwicklung statt. Nachdem die Hauptmenge des Chloroforms verdampft war, wurde Methanol zugesetzt, der Niederschlag aus wasserhaltigem Aceton umkrystallisiert und bei 115° getrocknet. Die Verbindung ist farblos und schmilzt bei 200°.

0.1553 g Sbst.: 0.4232 g CO<sub>2</sub>, 0.0809 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>NC<sub>2</sub>. Ber. C 74.3, H 5.50. Gef. C 74.3, H 5.80.

#### 1.4-Dichlor-10-methoxy-9-benzyliden-9.10-dihydro-anthracen (III, X = OCH<sub>3</sub>).

4 g der obigen Bromverbindung und 2 g Calciumcarbonat wurden 3 Stdn. mit 75 ccm Methanol gekocht. Nach dem Abkühlen und Verdünnen wurde der Niederschlag gesammelt, zur Entfernung des Calciumcarbonats mit kalter, sehr verdünnter Salzsäure und mit Wasser ausgewaschen und der farblose Rückstand aus verd. Aceton, später aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Die Verbindung schmolz bei 185°.

0.1534 g Sbst.: 0.4044 g CO<sub>2</sub>, 0.0616 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 71.9, H 4.36. Gef. C 71.9, H 4.46.

1.4-Dichlor-10-äthoxy-9-benzyliden-9,10-dihydro-anthracen  
(III, X = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Diese Verbindung wurde in derselben Weise wie das obige Methoxyderivat durch 2-stdg. Kochen von 4 g Bromverbindung und 2 g Calciumcarbonat mit 50 ccm Äthylalkohol hergestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther war sie völlig farblos und schmolz bei 158°.

0.1546 g Sbst.: 0.4106 g CO<sub>2</sub>, 0.0663 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 72.4, H 4.73. Gef. C 72.4, H 4.76.

1.4-Dichlor-ω-acetoxy-9-benzyl-anthracen (IV, X = O.CO.CH<sub>3</sub>).

3 g der obigen Bromverbindung wurden zu einer kochenden Lösung von 15 g wasser-freiem Kaliumacetat in 30 ccm Eisessig gefügt. Nach 3 Min. langem Kochen wurde schnell abgekühlt und mit Wasser verdünnt. Der ausgewaschene Niederschlag schmolz nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton sehr unscharf zwischen 160–190° und schien ein Gemisch eines gelben und eines farblosen Produktes zu sein. Versuche, die farblose Verbindung in reinem Zustande zu isolieren, waren erfolglos. Das Rohprodukt wurde daher 2 Stdn. mit 50 ccm Eisessig gekocht, die Lösung leicht mit Wasser verdünnt und dann abgekühlt. Die ausgeschiedenen gelben Krystalle schmolzen bei 208°, und dieser Schmp. wurde durch Umlösen aus Eisessig, sowie aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther nicht verändert.

0.1582 g Sbst.: 0.4054 g CO<sub>2</sub>, 0.0604 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 69.9, H 4.05. Gef. C 69.9, H 4.24.

1.4-Dichlor-ω-methoxy-9-benzyl-anthracen (IV, X = OCH<sub>3</sub>).

Die oben beschriebene farblose Methoxyverbindung wurde 3 Stdn. mit Methanol, dem etwas Salzsäure zugefügt war, gekocht. Das beim Abkühlen abgeschiedene Produkt zeigte nur geringes Krystallisationsvermögen; nach dem Umlösen aus Methanol war es hellgelb und schmolz bei 118°. Seine Lösungen fluorescieren.

0.1257 g Sbst.: 0.3315 g CO<sub>2</sub>, 0.0517 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 71.9, H 4.36. Gef. C 71.9, H 4.57.

1.4-Dichlor-ω-äthoxy-9-benzyl-anthracen (IV, X = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Die oben beschriebene farblose Äthoxyverbindung wurde mit Äthylalkohol, dem etwas konz. Salzsäure zugesetzt war, 3 Stdn. gekocht; das beim Verdünnen erhaltene Produkt zeigte ziemlich wenig Krystallisationsvermögen. Nach dem Umlösen aus Alkohol war es hellgelb und schmolz bei 135°. Seine Lösungen fluorescieren ebenfalls.

0.1521 g Sbst.: 0.4032 g CO<sub>2</sub>, 0.0653 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 72.4, H 4.73. Gef. C 72.3, H 4.77.

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 welche ein Teil der Kosten dieser Untersuchung bestritten werden konnte.