

Nicht in Wasser und Alkalien, dagegen in Mineralsäuren, nicht in Äther, mäßig in heißem, wenig in kaltem Alkohol löslich. Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung einen flockigen Niederschlag, der sich auf Zusatz von alkohol. Ammoniak schwarz färbt. Die alkohol. Lösung des Phenyl-thioharnstoffs gibt andererseits auch mit alkohol. Quecksilberchlorid-Lösung einen klebrigen Niederschlag.

Der gleiche Thioharnstoff (XI) entsteht bei der Einwirkung von Phenylsenfööl auf Hydrazino-2.2'-[Δ^1 -homo-piperidein] (II) in benzolischer Lösung.

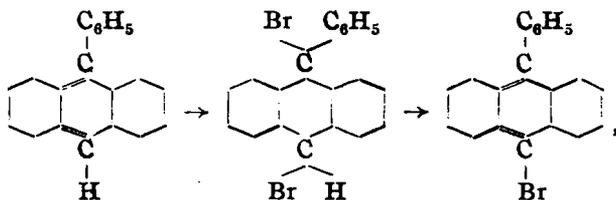
Meinen Privatassistenten, den HHrn. Dr. Schattner und Dr. Fr. Hahnusch, sage ich auch an dieser Stelle für ihre eifrige und geschickte Mitarbeit vielen Dank.

Heidelberg, Chem. Institut d. Universität, 18. März 1930.

153. Ernst Bergmann: Ein Beitrag zur Kenntnis der Transannular-isomerie.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 17. März 1930.)

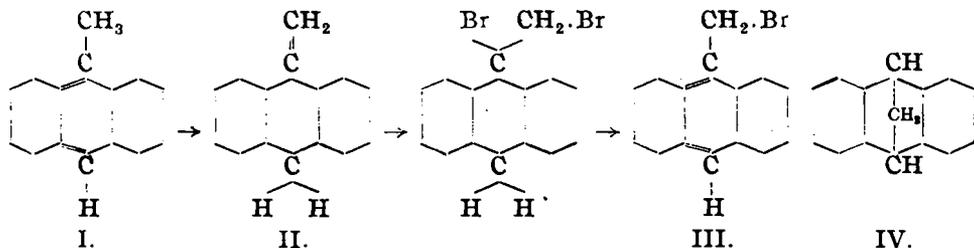
In einer Reihe von Arbeiten hat E. de Barry Barnett¹⁾ eine Erscheinung studiert, die er als „Transannular-*tautomerie*“^{1a)} bezeichnet hat. Es handelt sich dabei um folgendes: Während 9-Phenyl-anthracen bei der Bromierung mit 1 Mol. Brom über ein Zwischenprodukt unter Abspaltung von HBr 9-Phenyl-10-brom-anthracen liefert:



¹⁾ Barnett u. Matthews, B. **59**, 1429 [1926]; Barnett, Cook u. Matthews, B. **59**, 2863 [1926], **60**, 2353 [1927]; Cook, B. **60**, 2366 [1927]; Barnett u. Cook, B. **61**, 314 [1928]; Barnett u. Goodway, B. **62**, 423 [1929]; Barnett u. Wiltshire, B. **62**, 1969, 3063, 3072 [1929]; Barnett, Goodway u. Wiltshire, B. **63**, 474 [1930]; Cook, Journ. chem. Soc. London **183**, 2798 [1928].

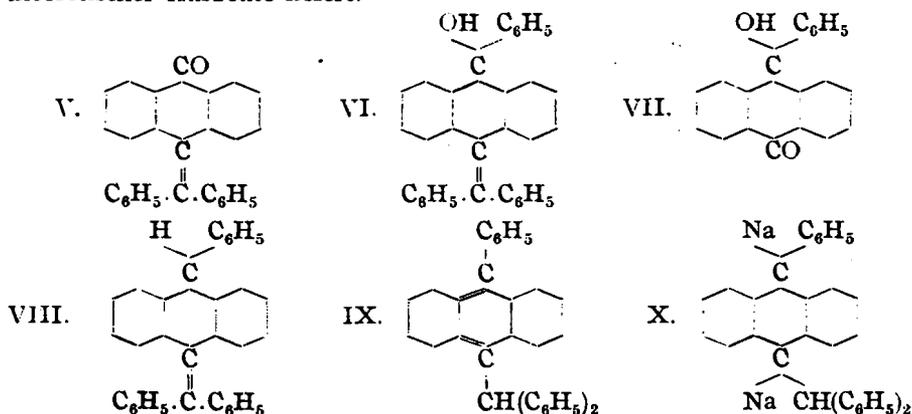
^{1a)} Die bisher in den „Berichten“ gebräuchliche, aus dem Englischen übernommene Schreibweise „transannular“ ist von „*anus*“ = kleiner Ring, allerdings nicht ganz korrekt, abgeleitet. Sie wird — wie ich im Einverständnis mit der Redaktion vorschlagen möchte — zweckmäßig durch die Form „transannellar“ ersetzt; dieser liegt das Wort „*anelus*“ zugrunde, das ebenfalls „kleiner Ring“ bedeutet, aber bereits früher für die Bildung der Begriffe „Anellierung“ und „Anelland“ Verwendung gefunden hat (vergl. S. (22) der dem III. Bande der „Literatur-Register der organischen Chemie“ vorangestellten Nomenklatur-Abhandlung von Stelzner u. Kuh)
E. Bergmann.

entsteht bei analoger Behandlung von 9-Methyl-anthracen (I) eine ω -Brom-Verbindung (III). Das ist so zu verstehen, daß Methyl-anthracen in der tautomeren Form II mit Brom reagiert²⁾:



Bei etwas komplizierter gebauten Anthracen-Derivaten³⁾ geht die Transannellar-tautomerie in eine Isomerie über: Die beiden Formen (entsprechend I und II) sind gesondert existenzfähig. Diese plausible Erklärung Barnetts, die die Erscheinung zur Claisenschen Allyl-Umlagerung in Parallele setzt, ist allerdings nicht sicher bewiesen. Barnett hat z. B. gelegentlich auch mit der Möglichkeit gerechnet, daß es sich um eine Tautomerie handelt, wie sie z. B. für 9-Methyl-anthracen durch die Formeln I und IV zum Ausdruck kommt.

In einem besonders gearteten Fall, über den in der vorliegenden Arbeit berichtet wird, ist es gelungen, zwei transannellar-isomere Kohlenwasserstoffe — solche sind bisher nicht beschrieben worden — zu isolieren und ihre Konstitution sicherzustellen. Im Zusammenhang mit anderen Versuchen, über die später berichtet werden soll, wurde von mir nämlich die Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Benzhydryliden-anthron (V) studiert. Es entsteht dabei das 9-Benzhydryliden-10-phenyl-10-oxy-9,10-dihydro-anthracen (VI). Seine Konstitution erscheint durch den Verlauf der Oxydation gesichert, die Phenyl-oxanthron (VII) in nahezu theoretischer Ausbeute liefert.



²⁾ Daß 9-Methyl-anthracen wirklich Formel I besitzt, geht aus seinem Verhalten gegen Natrium hervor; vergl. Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 159 [1928]. — An sich wäre auch die Erklärung möglich, daß primär gebildetes 9-Methyl-10-brom-anthracen sich zu III umlagert.

³⁾ Der einfachste, bisher beschriebene Fall ist wohl die Isomerie zwischen 1,5-Dichlor-9-methyl-10-phenyl-anthracen und 1,5-Dichlor-9-methylen-10-phenyl-9,10-dihydro-anthracen: Barnett u. Cook, B. **61**, 314 [1928].

Bei der Reduktion der Hydroxylgruppe in VI, die man sehr glatt mit Hilfe von Ameisensäure und Natriumformiat⁴⁾ bewirken kann, entsteht aus dem einheitlichen Carbinol ein Gemisch zweier isomerer Kohlenwasserstoffe $C_{33}H_{24}$, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit voneinander getrennt werden können. Der eine — er sei mit α bezeichnet — schmilzt bei 218° , der andere (β -Körper) unt. Zers. bei 154° . Das normale Reduktionsprodukt von VI müßte Formel VIII haben. Das Auftreten zweier Substanzen muß also auf der leichten Umwandelbarkeit von VIII beruhen. In der Tat lassen sich die beiden reinen Kohlenwasserstoffe durch längere Behandlung mit Eisessig, Ameisensäure oder Acetylchlorid in der Siedehitze bis zu einem Gleichgewichtszustand ineinander überführen.

Die eingehende Untersuchung der beiden Isomeren führte zu dem sicheren Ergebnis, daß dem α -Kohlenwasserstoff die Formel VIII eines 9-Benzhydryliden-10-phenyl-9,10-dihydro-anthracens, der β -Verbindung dagegen die Formel IX eines 9-Benzhydryl-10-phenyl-anthracens zukommt. Diese Feststellung ergab sich aus dem Zusammenreffen folgender, teils recht sicherer Indizien:

1. Bekanntlich liefern nur chinoiden Kohlenwasserstoffe der Anthracen-Reihe (d. h. solche mit normaler Anthracen-Konstitution) mit Pikrinsäure intensiv farbige Nebenvalenz-Verbindungen. Die Schwerlöslichkeit meiner beiden in Frage stehenden Kohlenwasserstoffe ließ diese Probe mit Pikrinsäure nicht zu. Dagegen bewährte sich in meinem Falle die Anwendung von Trinitro-toluol, das in der Schmelze mit chinoiden Anthracenen tiefrote bis tiefbraune, mit Derivaten des Dihydro-anthracens hingegen praktisch ungefärbte Schmelzen liefert. Kohlenwasserstoff α gibt eine nahezu farblose, Kohlenwasserstoff β eine tief orangerote Schmelze.

2. Die β -Verbindung zeigt in Lösung intensive Fluorescenz, die α -Verbindung nicht. Es ist bekannt, daß alle normalen Anthracene fluorescieren, die Dihydro-anthracene mit wenigen Ausnahmen⁵⁾ hingegen nicht.

3. Von den beiden Isomeren zeigt die α -, nicht die β -Verbindung (allerdings nur in geringem Maße) die von Schönberg und Schütz⁶⁾ als Thermochromie bezeichnete Erscheinung. Beim Schmelzen und ebenso beim Erhitzen in siedendem Naphthalin tritt nämlich reversibel orangerote Färbung auf⁷⁾. Dieser Umstand spricht deshalb für die Konstitution VIII, weil das Keton V, dessen Konstitution vollkommen feststeht und das das gleiche Valenz-Schema aufweist wie Formel VIII, in sehr ausgeprägter Weise thermochrom ist⁸⁾ (Farbvertiefung von hellgelb nach tief rubinrot).

4. Beim Behandeln der ätherischen Lösungen der beiden Isomeren mit Natrium addiert die β -Verbindung glatt 2 Atome des Metalls; die α -Verbindung dagegen liefert in sehr langsamer Reaktion ein Natrium-monosubstitutionsprodukt. Unter den wenigen, bisher beobachteten Fällen dieser Art liegt einer vor, welcher mit meinem in enger Analogie steht, nämlich der

⁴⁾ vergl. besonders Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 152 [1928].

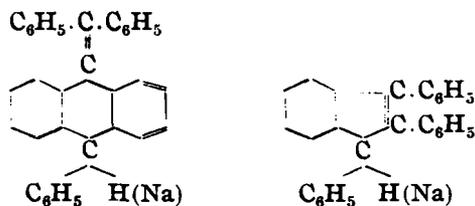
⁵⁾ vergl. Schlenk u. Bergmann, A. **468**, 148 [1928].

⁶⁾ B. **61**, 478 [1928].

⁷⁾ Die beiden Isomeren sind in reinem Zustande farblos. — Von Barnett ist wiederholt angenommen worden, daß Verbindungen, die in ihrem Bau IX entsprechen, gelb sind; vergl. dazu Ann. 13.

⁸⁾ Padova, Ann. Chim. Phys. [8] **19**, 388 [1910].

des 1.2.3-Triphenyl-indens⁹⁾. Am deutlichsten wird dies, wenn man die Formeln dieses Indens und diejenige der α -Verbindung gegenüberstellt:



Dem normalen Anthracen-Typus der β -Verbindung entspricht die von mir konstatierte normale Addition von 2 Natriumatomen in 9.10-Stellung (X).

5. Oxydation mit CrO_3 -Eisessig läßt erwarten, daß die α -Verbindung zu *ms*-Phenyl-oxanthron (VII), die β -Verbindung zu Anthrachinon oxydiert wird¹⁰⁾. Die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche brachten eine gewisse Komplikation mit sich, insofern als (erwartungsgemäß) beim längeren Erhitzen in Eisessig bereits teilweise Tautomerisation der beiden Verbindungen eintrat, so daß in jedem Fall die oben genannten beiden Oxydationsprodukte nebeneinander entstanden. Die Mengenverhältnisse, in welchen sie sich bildeten, je nachdem, ob ich von Verbindung α oder β ausging, ließen aber deutlich erkennen, daß das Oxydationsprodukt des α -Isomeren wirklich Phenyl-oxanthron, das des β -Isomeren Anthrachinon ist.

Da alle diese Beobachtungen eindeutig für die von mir angenommenen Konstitutionen der beiden Transanellar-isomeren sprechen, andererseits nicht eine widersprechende Beobachtung gemacht wurde, steht die Richtigkeit der beiden Formeln VIII und IX wohl ganz außer Frage.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Benzhydryliden-anthrone (V) nach Padova⁸⁾. Mitunter genügt die vorgeschriebene Aufarbeitung des Rohprodukts nicht zur Entfernung des gesamten, nebenher entstehenden Bianthronyls; dann ist eine langsame fraktionierte Krystallisation aus Eisessig notwendig. Zuerst krystallisieren die citronengelben, breiten Nadeln des Ketons, zuletzt die gewöhnlich grünlichen Blätter des Bianthronyls. Schmelzpunkt des reinen Ketons 208°; Schwefelsäure färbt tief smaragdgrün.

Hydrazon: 5 g Keton, 1 ccm Hydrazin-Hydrat und 2 ccm Propylalkohol werden im Bombenrohr 6 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man braungelbe Krystallwarzen, die mit Aceton angerieben, abgesaugt und aus Propylalkohol umkrystallisiert werden. Zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmp. 178°. Trocknung in der Pistole (Aceton als Heizflüssigkeit).

0.0808 g Sbst.: 0.2578 g CO_2 , 0.0412 g H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Ber. C 87.1, H 5.4. Gef. C 87.0, H 5.7.

⁹⁾ Schlenk u. Bergmann, A. 463, 254 [1928]; vergl. O. Blum, B. 62, 887 [1929], sowie Schlenk u. Bergmann, A. [1930], im Druck.

¹⁰⁾ vergl. Liebermann, A. 212, 67 [1882], sowie Lippmann u. Pollak, Monatsh. Chem. 23, 673 [1900]. Nur 9.10-Diphenyl-anthracen wird statt zu Anthrachinon zu *o*-Dibenzoyl-benzol oxydiert: Simonis u. Remmert, B. 48, 208 [1915].

9-Benzhydryliden-10-oxy-10-phenyl-9,10-dihydro-anthracen (VI).

Zu einer Grignard-Lösung aus 1.4 g Magnesium und 6.2 ccm Brombenzol gibt man 7.2 g feingepulvertes Benzhydryliden-anthron, die sich unter lebhafter Reaktion zu einer grün-braungelb-dichroitischen Flüssigkeit lösen. Man kocht 2 Stdn. und zersetzt am anderen Tage, wobei das Reaktionsprodukt sofort ausfällt. Man saugt ab, wäscht mit Methylalkohol und krystallisiert aus Propylalkohol um. Flimmernde Prismen, die bei 221° farblos schmelzen und Schwefelsäure prächtig braungelb färben.

Zur Analyse wurde bei 113° (siedendes Toluol) getrocknet.

0.1003 g Sbst.: 0.3330 g CO₂, 0.0492 g H₂O.

C₃₃H₂₄O. Ber. C 90.9, H 5.5. Gef. C 90.6, H 5.5.

Oxydation: 2.2 g des Carbinols VI wurden am Wasserbade in 40 ccm Eisessig gelöst und mit einer Auflösung von 0.8 g CrO₃ in 1 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig langsam versetzt. Es trat allmählich Reaktion ein, die durch 1-stdg. Erwärmen am Wasserbade zu Ende geführt wurde. Bei 12-stdg. Stehen hatten sich herrliche Blättchen abgeschieden, die nach dem Absaugen und Waschen mit 50-proz. Essigsäure bei 209–210° schmolzen und durch Mischprobe und Schwefelsäure-Reaktion (blutrot, bald nach violett umschlagend) als *ms*-Phenyl-oxanthron (VII) identifiziert wurden. Die Mutterlauge wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die ätherische Lösung entsäuert, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mit 20 ccm Alkohol angerieben, abgesaugt und wie oben als Phenyl-oxanthron identifiziert. Ausbeute: 1.3 g (ber. 1.45 g).

Anhangsweise sei hier auf die sehr merkwürdige Beobachtung hingewiesen, daß 9-Benzyliden-anthron¹¹⁾ und 9-Methylen-anthron¹²⁾, die doch dem Keton V ganz ähnlich gebaut sind, mit C₆H₅.MgBr zwar lebhaft reagierten, aber bei der Aufarbeitung als krystallisiertes Produkt in großer Menge nur Anthrachinon lieferten.

Reduktion des Carbinols VI: 10-Phenyl-9-benzhydryl-anthracen (IX) und 9-Benzhydryliden-10-phenyl-9,10-dihydro-anthracen (VIII).

2.2 g Carbinol werden mit 40 ccm wasser-freier Ameisensäure und 18 g Natriumformiat 1 Stde. gekocht. Dabei wird die zunächst gelbgrüne Reaktionsmasse farblos, und die zuerst schmierig werdende Substanz verwandelt sich in eine rosafarbene Krystalldecke, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Das Rohprodukt (2.1 g) löst man in 50 ccm siedendem Methyl-äthyl-eton und läßt über Nacht stehen. Dabei krystallisiert der gesamte chinoide Kohlenwasserstoff (IX) aus; er wird abgesaugt und aus Propylalkohol oder Methyl-äthyl-eton umkrystallisiert. Bernsteinengelbe, prächtige, dreiseitige Prismen mit abgestumpften Ecken. Ausbeute 0.95 g. Schmp. 154–155° unt. Zers.

Trocknung bei 100° (siedendes Wasser).

0.0814 g Sbst.: 0.2806 g CO₂, 0.0400 g H₂O.

C₃₃H₂₄. Ber. C 94.3, H 5.7. Gef. C 94.0, H 5.5.

¹¹⁾ Darstellung nach Cook, Journ. chem. Soc. London 129, 2160, u. zw. 2165 [1926]. Benzyliden-anthron krystallisiert in spröden, citronengelben Nadeln vom Schmp. 115°. Bei wiederholten Darstellungen wurden neben den Nadeln rötliche Prismen vom Schmp. 121° beobachtet, die durch Auslesen isoliert wurden, sich aber als eine polymorphe Modifikation der gelben Nadeln erwiesen, in die sie beim Umkrystallisieren übergingen.

¹²⁾ Darstellung nach Barnett u. Matthews, B. 59, 767 [1926].

Die Mutterlauge wird abgedampft und der Rückstand in 15 ccm siedendem Eissig gelöst. Der beim Erkalten ausfallende Kohlenwasserstoff VIII wird aus Propylalkohol umgelöst. Die Krystalle gleichen vollständig denen des Isomeren, nur sind sie farblos. Ausbeute: 0.75 g, Schmp. 218° unter Farbvertiefung.

Zur Analyse wurde bei 140° (siedendes Xylol) getrocknet; dabei verlor die Substanz ihren Glanz.

0.1163 g Sbst.: 0.4010 g CO₂, 0.0557 g H₂O.

C₃₃H₂₄. Ber. C 94.3, H 5.7. Gef. C 94.0, H 5.4.

Der α -Kohlenwasserstoff (VIII) färbt konz. Schwefelsäure schon in der Kälte grünstichig braungelb, die Farbe schlägt jedoch bald in das Smaragdgrün um, das auch Benzhydriden-anthron mit Schwefelsäure zeigt. Das chinoide Isomere färbt — wie seine Struktur erwarten läßt — Schwefelsäure in der Kälte nicht, in der Hitze wie VIII.

Hydrierungsversuche: 1 g chinoider Kohlenwasserstoff (Schmp. 154°) wurde mit 1 g sehr wirksamem Pd-Katalysator 2 Stdn. in 30 ccm siedendem Propylalkohol mit Wasserstoff behandelt. Die heiß filtrierte Lösung schied das Ausgangsmaterial beim Erkalten wieder ab, jedoch in völlig farblosen Krystallen¹³⁾ mit grünlichem Oberflächen-Schimmer.

1 g Kohlenwasserstoff vom Schmp. 218° wurde mit 1 g Katalysator und 20 ccm Propylalkohol 2 Stdn. im Wasserstoffstrom gekocht, filtriert, zur Trockne eingedampft, der Rückstand aus viel Benzin umkrystallisiert und durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt als Ausgangsmaterial identifiziert. Auch als 1 g 9-Phenyl-10-methyl-anthracen¹⁴⁾ mit 1 g Katalysator und 20 ccm Propylalkohol 3 Stdn. im Wasserstoffstrom gekocht wurden, trat keine Hydrierung ein. Das Filtrat wurde mit Wasser gefällt, der Niederschlag abgesaugt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schwach gelbe Prismen, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe (Schmp. 113°) als Ausgangsmaterial identifiziert wurden.

Einwirkung von Natrium auf IX.

1 g Kohlenwasserstoff wurde in ätherischer Lösung mit Natriumpulver in der üblichen Weise geschüttelt. Die Flüssigkeit wurde sofort stahlblau, weiterhin tief violett. Nach 8 Tagen wurde vom überschüssigen Natrium abdekantiert, mit Alkohol zersetzt, die trübe, farblose Flüssigkeit mit Wasser durchgeschüttelt, getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus Propylalkohol umkrystallisiert. Das erhaltene 10-Phenyl-9-benzhydridyl-9.10-dihydro-anthracen bildete glasklare, rechteckige Stäbe, die bei 217° schmolzen, Schwefelsäure nicht mehr färbten und mit dem Kohlenwasserstoff VIII eine starke Depression gaben.

Trocknung bei 55° (siedendes Aceton).

0.0649 g Sbst.: 0.2227 g CO₂, 0.0356 g H₂O.

C₃₃H₂₆. Ber. C 93.9, H 6.1. Gef. C 93.6, H 6.1.

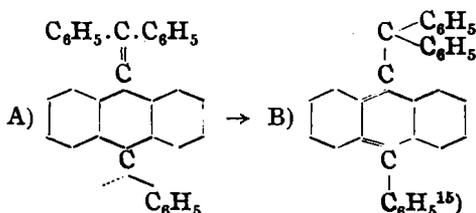
¹³⁾ Auch in einigen anderen Fällen, z. B. beim 9.10-Diphenyl-anthracen (vergl. dazu Schlenk u. Bergmann, A. 463, 171 [1928]) und beim 9.10-Diphenyl-phenanthren kann man die Beobachtung machen, daß die hartnäckig anhaftenden färbenden Verunreinigungen, auf Grund deren die Substanzen in der Literatur als gelb bezeichnet werden, durch Behandlung mit Pd und Wasserstoff ganz oder teilweise entfärbt werden. — Ebenso wenig wie der fragliche Kohlenwasserstoff oder 9-Phenyl-10-methyl-anthracen, läßt sich 9.10-Diphenyl-anthracen (vergl. Schlenk u. Bergmann, A. 463, 153 [1928]) unter den angewandten Bedingungen katalytisch hydrieren.

¹⁴⁾ Darstellung nach Barnett u. Matthews, B. 59, 1437 [1926].

Einwirkung von Natrium auf VIII.

1 g Kohlenwasserstoff gab beim Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Natrium erst nach 8 Tagen eine schmutzige Farbe; nach 10-wöchigem Schütteln hatte sich das alkali-organische Produkt als scharlachrotes Pulver ausgeschieden, das mit Alkohol zersetzt wurde. Die erhaltene, intensiv blauviolett fluoreszierende Flüssigkeit lieferte im Gang der üblichen Aufarbeitung einen etwas schmierigen Rückstand, der mit Aceton angerieben, abgesaugt und aus Methyl-äthyl-keton umkrystallisiert wurde. Er wurde durch Schmelzpunkt und Mischprobe (153° unt. Zers.) als chinoider Kohlenwasserstoff erwiesen.

Daß bei der Hydrolyse des Natrium-Substitutionsproduktes nicht wieder VIII, sondern das Isomere IX erhalten wird, ist vielleicht so zu deuten, daß im Augenblick der Hydrolyse zunächst ein freies Radikal A auftritt, das als solches zu einer Bindungsverschiebung (A → B) besonders befähigt erscheint. B nimmt dann das eintretende Wasserstoffatom auf.



Oxydationsversuche.

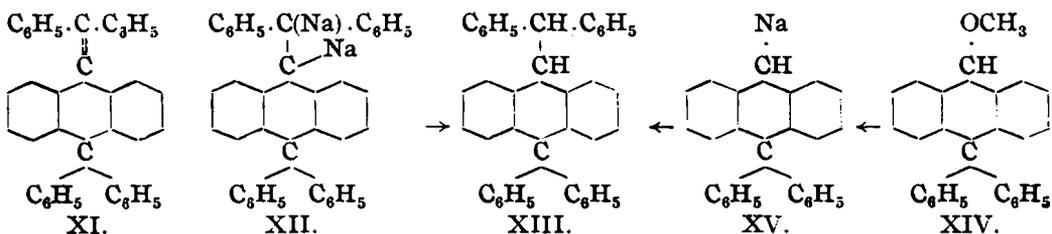
2 g Kohlenwasserstoff vom Schmp. 154° wurden in 50 ccm Eisessig mit einer konz. wäßrigen Lösung von 10 g CrO₃ (30 Atome Sauerstoff) 3 Stdn. gekocht. Bei 24-stdg. Stehen bei 0° schied sich ein Niederschlag ab, der beim Umkrystallisieren aus Propylalkohol ein Gemisch farbloser Quadern und gelblicher Nadeln lieferte, die durch Auslesen getrennt wurden. Die Quadern schmolzen bei 209–210° und wurden als *ms*-Phenyl-oxanthron (VII), die Nadeln schmolzen bei 280° und wurden durch Mischprobe und Küpe als Anthrachinon erwiesen. Das Eisessig-Filtrat wurde mit Wasser gefällt und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand bestand gleichfalls aus Anthrachinon und Phenyl-oxanthron. Das erstere bildete das Hauptprodukt der Oxydation. — 2 g Kohlenwasserstoff vom Schmp. 218° wurden in genau der gleichen Weise behandelt und lieferten dieselben Produkte; nur war in diesem Falle das Phenyl-oxanthron das Hauptprodukt der Reaktion.

Im Zusammenhang mit den beschriebenen Versuchen habe ich mich auch mit dem 9-Benzhydryliden-10.10-diphenyl-9.10-dihydro-anthracen (XI) beschäftigt, einem Kohlenwasserstoff, der strukturell der α -Verbindung VIII ganz ähnlich ist und überdies nach Barnett¹⁵⁾ sich gegen hydrierende Agenzien, wie Phosphor und Jodwasserstoffsäure oder Natrium und Benzylalkohol, überraschenderweise völlig reaktionslos verhält. Mit Natrium werden recht glatt zwei Atome Metall aufgenommen; die

¹⁵⁾ Schlenk u. Bergmann, A. 468, 109 [1928]; Hatt, Journ. chem. Soc. London 1929, 1625.

¹⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 191, 504, u. zw. 507, 511 [1927]. — Erwartungsgemäß gibt der Kohlenwasserstoff mit Trinitro-toluol eine farblose Schmelze.

Hydrolyse der alkali-organischen Verbindung XII führte zu dem Dihydroprodukt XIII, dessen Konstitution noch durch Synthese gesichert wurde: Es entstand bei der Umsetzung von Diphenyl-brom-methan mit der Natriumverbindung XV, die ihrerseits aus 10.10-Diphenyl-9-methoxy-9.10-dihydro-anthracen (XIV) leicht erhalten werden kann:



Einwirkung von Natrium auf 9-Benzhydryliden-10.10-diphenyl-9.10-dihydro-anthracen (XI).

Darstellung des Kohlenwasserstoffs nach Barnett¹⁶⁾, Umkrystallisieren aus Xylol oder besser Essigsäure-anhydrid: Haufen feiner Nadeln vom Schmp. 284°. Die ätherische Suspension des Kohlenwasserstoffs wurde in der Schlenk-Röhre mit Natrium-Pulver liegen gelassen, bis sie braungelb zu werden begann, und dann 8 Tage geschüttelt. Dabei verschwand der in Äther ganz unlösliche Kohlenwasserstoff, und es entstand eine goldbraune, klare Lösung. Mit Alkohol nach dem Abdekantieren entfärbt, schied sie bald fast quantitativ das Hydrolysen-Produkt XIII der alkali-organischen Verbindung XII ab. Dieses erwies sich unlöslich in Eisessig, Methyl-äthyl-keton und Propylalkohol, leichter löslich in Dioxan und Anisol. Aus Essigsäure-anhydrid prächtige, scharf abgeschnittene Prismen, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren scharf bei 276° zu einer schwach trüben Flüssigkeit schmolzen.

Zur Analyse wurde 2 Stdn. bei 113° (siedendes Toluol) getrocknet.

0.1111 g Sbst.: 0.3821 g CO₂, 0.0596 g H₂O.

C₂₀H₃₀. Ber. C 94.0, H 6.0. Gef. C 93.8, H 6.0.

Synthese von XIII.

2.4 g 10.10-Diphenyl-9-methoxy-9.10-dihydro-anthracen (XIV)¹⁷⁾ wurden 14 Tage mit Natrium-Pulver geschüttelt. Dabei schied sich aus der orangefarbenen Lösung ein Teil des natrium-organischen Produktes XV als orangefarbenes Krystallpulver aus. Seine Suspension wurde nach dem Abdekantieren vom überschüssigen Metall mit 1.6 g Diphenyl-brom-methan umgesetzt und einige Zeit sich selbst überlassen. Bei der Reaktion entfärbte sich die Mischung. Die ätherische Flüssigkeit, aus der sich der größte Teil des Reaktionsproduktes abgeschieden hatte, wurde mit Wasser durchgeschüttelt und eindunsten gelassen. Dabei hinterblieb, neben einer sehr geringen Menge langer Nadeln, die sich als Tetraphenyl-äthan erwiesen (Schmp. und Mischprobe 207°), das 10.10-Diphenyl-9-benzhydryl-9.10-dihydro-anthracen als fein krystallisierte Masse, die, aus Essigsäure-anhydrid oder Nitro-benzol umkrystallisiert, für sich und mit dem Produkt des vorigen Versuches gemischt, scharf bei 276° zu einer schwach trüben Flüssigkeit schmolz.

¹⁷⁾ Darstellung nach Bergmann u. Hervey, B. 62, 916 [1929].