

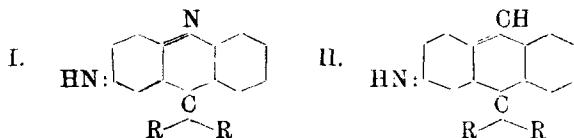
beabsichtigt. Bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchungen, die in Anbetracht der Kürze der Zeit fraglos noch manche Lücke aufweisen, bin ich von den HHrn. Dr H. Lange, Dr. W. Buschmann, sowie Hrn. cand. chem. E. Koch in dankenswerter Weise unterstützt worden.

Gelsenkirchen i.W., den 15. November 1922. Organ. Laborat. d. Gelsenkirchener Bergwerks A.-G. Abtlg. Schalke (Hochöfen).

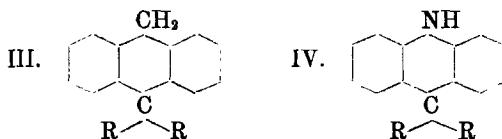
21. **F. Kehrmann, Raoul Monnier und Marie Ramm:**
Über einige Anthracen-Derivate.

(Eingegangen am 17. November 1922.)

Die Darstellung der Carbazin-Farbstoffe, deren einfachstem Chromogen die Formel I zukommt, erlaubt es, die Existenz einer



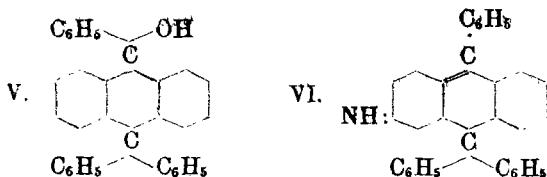
neuen Klasse von Parachinon-imid-Farbstoffen vorauszusehen, die sich vom Chromogen II ableiten sollten, demnach zum unsymmetrischen *ms*-Diaryl- resp. Dialkyl-dihydro-anthracen (III) in der selben Beziehung stehen sollten, wie das Chromogen der Carbazin-Farbstoffe zum *ms*-Dialkyl-dihydro-acridin (IV). Obwohl die



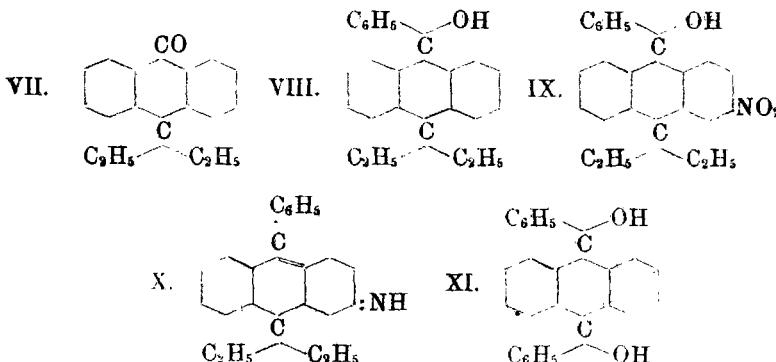
Versuche, die wir bisher zur Darstellung der neuen Farbstoffe angestellt haben, noch nicht zu einem entscheidenden Resultat geführt haben, erlauben wir uns, die bisherigen Beobachtungen mitzuteilen, indem wir uns weiteres einstweilen vorbehalten.

Wir haben zuerst versucht, ausgehend von dem von Haller und Guyot¹⁾ beschriebenen 9.10.10-Triphenyl-dihydro-anthranol-(9) (V) durch Nitrierung, Reduktion und Wasserabspaltung zu dem Farbstoff VI zu gelangen, jedoch bisher ohne Erfolg.

¹⁾ Bl. [3] 31, 979 [1904].



Sodann haben wir das von Liebermann¹⁾ durch Einwirkung von Jodäthyl auf Anthranol dargestellte 10,10-Diäthyl-anthron-(9) (VII) durch Grignardieren in 10,10-Diäthyl-9-phenyl-9,10-dihydro-anthranol-(9) (VIII) verwandelt. Letzteres, nach bestimmter Methode nitriert, liefert einen Nitrokörper (IX), der bei der Reduktion ein citronengelbes Chlorhydrat ergab. Die entsprechende Base (X) bildet rotbraune Flocken (vielleicht die Imidform), die sich schnell in eine farblose Form, wahrscheinlich Carbinolform, umwandeln.



Endlich haben wir noch das 9,10-Diphenyl-9,10-dihydro-dianthranoL-(9,10)²⁾ (XI) vorübergehend in das Bereich unserer Versuche gezogen. Der Körper interessierte uns deshalb, weil er sich in konz. Schwefelsäure intensiv blau löst, was wir zunächst als Salzbildung deuteten. Die Untersuchung ergab jedoch, daß er hierbei zersetzt wird, indem sich mindestens drei andere Substanzen bilden, nämlich Anthrachinon, 9,10-Diphenyl-anthracen und ein intensiv orangegelber Körper, den wir noch nicht rein erhalten haben.

Im übrigen werden wir uns mit dem Diphenyl-dihydro-dianthranoL nicht weiter beschäftigen.

¹⁾ B. 21, 1180 [1888].

²⁾ Haller und Guyot. Bl. [3] 31, 798 [1904].

Beschreibung der Versuche.

9.10.10-Triphenyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) (V).

Dieser bereits von Haller und Guyot (l. c.) beschriebene Körper löst sich in englischer Schwefelsäure mit intensiv orangefroter Farbe unter Bildung eines Carbonium-Salzes. Die genannten Autoren haben ihn ausgehend vom Diphenyl-phthalid durch eine Reihe von Umwandlungen erhalten; wir können ihre Erfahrungen darüber nur bestätigen. Wie wir bereits in der Einleitung erwähnten, haben unsere Nitrierungs-Versuche noch nicht zum Ziel geführt, so daß wir dieselben einstweilen übergehen können.

9-Phenyl-10.10-diäthyl-9.10-dihydro-anthranol-(9) (VIII).

Der Gedanke, der uns bei unseren Versuchen über diese Substanz leitete, war der, daß sie der Einwirkung der Salpetersäure eine geringere Zahl von Angriffspunkten bieten würde, als die vorübergehend erwähnte, und daß es vielleicht leichter sein möchte, die Substitution in gewollter Weise zu leiten. Wir haben den Körper aus dem von Liebermann (l. c.) beschriebenen 10.10-Diäthyl-antron-(9) durch Grignardieren mit Phenylmagnesiumbromid dargestellt. Liebermann hat das Diäthyl-antron durch Einwirkung von Jodäthyl auf Anthranol erhalten.

Zu einer in bekannter Weise dargestellten ätherischen Lösung von Bromphenylmagnesium wurde unter Kühlung die Lösung von Diäthyl-antron in reinem trocknem Benzol langsam zufließen gelassen, darauf noch während einer Stunde zu gelindem Sieden erhitzt und auf Eis gegossen. Das nach dem Übertreiben von Äther und Benzol fest und krystallinisch gewordene Reaktionsprodukt wurde aus Benzol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 111—112°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol und Äther. Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte das Äthylat.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert grün, konz. Überchlorsäure löst orangefarben, konz. Salpetersäure gelblichrot. Die offenbar gebildeten Carboniumsalze konnten bisher nicht fest erhalten werden. Man kann die schwefelsaure Lösung bis auf einen Gehalt von 30% H_2SO_4 mit Wasser verdünnen, ohne daß das Carbinol ausfällt.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Äthylats gab die folgenden Zahlen:

C₂₆H₃₈O. Ber. C 87,63. H 7,86.
Gef. » 87,62. » 7,78

10-Phenyl-9,9-diäthyl-9,10-dihydro-anthracen.

Wenn man die gelbe Lösung des Carbinols in konz. Schwefelsäure mit Alkohol versetzt, so entfärbt sie sich rasch unter Bildung des Kohlenwasserstoffs, wobei der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird, welch letzterer zum Teil in Acetal verwandelt wird, das sich durch seinen Geruch nach Äpfeln bemerkbar macht. Wir haben den Kohlenwasserstoff wie folgt erhalten: Zu einer konzentrierten alkoholischen Lösung des Carbinols setzt man einige Tropfen konz. Schwefelsäure. Die dadurch anfangs erzeugte Gelbfärbung verschwindet beim Umschütteln nach einiger Zeit. Erneuter Zusatz von Schwefelsäure bewirkt wieder Gelbfärbung, die schnell verschwindet. Sobald ein nochmaliger Zusatz von Schwefelsäure keine Gelbfärbung mehr hervorruft, ist die Umwandlung beendet. Man fällt nun mit Wasser, saugt die abgeschiedenen farblosen Flocken ab, wäscht mit Wasser und krystallisiert aus Alkohol um. Farblose Nadeln vom Schmp. 135—136°, die in alkoholischer Lösung stark blau fluorescieren und in Schwefelsäure zunächst unlöslich sind, jedoch langsam davon angegriffen werden, wobei eine blaue Farbe auftritt.

Nach dem Trocknen bei 100° gab die Verbrennung die folgenden Zahlen

$C_{24}H_{24}$. Ber. C 92,30, H 7,69.
Gef. » 92,15, » 7,77.

Es ist bemerkenswert, daß der Körper seiner Zusammensetzung nach ein Polymeres des Acetylens ist.

9,9-Diäthyl-9,10-dihydro-anthracen.

Liebermann (l. c.) hat einen von ihm Diäthyl-anthracen-dihydrür genannten Körper vom Schmp. 58° durch Reduktion von Diäthyl-antron mit Jodwasserstoffsäure erhalten. Wir haben gefunden, daß, wenn man Diäthyl-antron mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert, man einen anderen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 210° erhält, der die obige Zusammensetzung hat. Zu einer Auflösung von 0,5 g Diäthyl-antron in 25 ccm Eisessig setzt man portionsweise 5 g Zinkstaub hinzu. Nach kurzem Aufsieden wird filtriert, mit Eisessig gewaschen, mit Wasser gefällt, gewaschen, getrocknet und aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert. Feine, farblose Nadeln, die bei 210° schmelzen und in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich sind. Erwärmst man aber damit, so tritt unter Oxydation Lösung ein.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

$C_{18}H_{20}$. Ber. C 91,52, H 8,47.
Gef. » 91,37, » 8,61

9.10-Diphenyl-9,10-dihydro-anthradiol- (9.10).

Dieser von Haller¹⁾ durch Grignardieren von Anthrachinon dargestellte Körper, farblose Krystalle vom Schmp. 240—241°, löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv indigoblauer Farbe leicht auf. Wir glaubten zunächst, daß diese Erscheinung von der Bildung eines Dicarboniumsalzes herrühren könne, jedoch scheint dieses nicht der Fall zu sein, da man nach dem Ausfällen der blauen Lösung mit Wasser kein unverändertes Diol wiederfindet. Der erhaltene intensiv rotgelbe Niederschlag besteht vielmehr aus einem Gemenge von mindestens drei Substanzen, von welchen wir zwei rein erhalten und mit Anthrachinon bzw. 9,10-Diphenyl-anthracen identifizieren konnten, während die Natur des dritten, intensiv rotgelb gefärbten Körpers vorderhand problematisch bleibt.

Die Elementaranalyse des von uns nach dem Rezepte von Haller dargestellten Diols gab die folgenden Resultate:

$C_{26}H_{20}O_2$. Ber. C 85.71, H 5.49.
Gef. » 85.65, » 5.61.

Durch Jodkalium in Eisessig-Lösung wird es, wie Haller mitteilt, unter Jod-Ausscheidung glatt reduziert und in 9,10-Diphenyl-anthracen verwandelt. Letzteres krystallisiert aus Benzol in hellgelben Krystallen vom Schmp. 242—243°, welche in konz. Schwefelsäure in der Kälte unlöslich sind. Die Lösung in Benzol zeigt deutliche blaue Fluorescenz.

Auch diesen Körper haben wir nochmals analysiert und die Resultate von Haller und Guyot²⁾ bestätigt gefunden. Er wurde bei 110° getrocknet.

$C_{26}H_{18}$. Ber. C 94.54, H 5.45.
Gef. » 94.54, » 5.55.

Wie bereits erwähnt, löst sich das Diol in kalter konz. Schwefelsäure mit intensiv dunkelblauer Farbe leicht auf. Gießt man diese Lösung auf Eis, so erhält man einen dicken, orangefarbenen Niederschlag, welcher nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen aus Petroläther krystallisiert wurde. Zuerst krystallisierten hellgelbe Nadeln, welche bei 272° schmolzen, sich in konz. Schwefelsäure gelb lösten und alle sonstigen Eigenschaften des Anthrachinons zeigten.

Nach passendem Einengen der Mutterlauge erschienen citronengelbe oktaedrische Krystalle in beträchtlicher Menge, deren Aussehen, abgesehen davon, daß sie etwas heller wurden, sich durch

¹⁾ Haller und Guyot, Bl. [3] 31, 798 [1904].

²⁾ Haller und Guyot, Bl. [3] 31, 801 [1904].

wiederholtes Umkristallisieren nicht änderte. Analyse¹⁾, Schmelzpunkt und direkter Vergleich ergab ihre Identität mit 9,10-Diphenyl-anthracen, welchem eine Spur durch Umkristallisieren nicht zu entfernenden gelben Körpers beigemengt ist.

Die letzten verbleibenden Mutterlaugen sind intensiv orangerot und fluorescieren gelblichgrün, jedoch konnte die darin enthaltene farbige Substanz noch nicht rein erhalten werden.

Die Nitrierungs- und Reduktions-Versuche, welche wir ange stellt haben, sollen nach ihrer Vervollständigung veröffentlicht werden.

Lausanne, Juni 1922, Organisches Laborat. d. Universität.

22. Richard Lorenz und Elisabeth Brehmer: Einige Molekulargewichts-Bestimmungen in der Arsinsäure-Reihe.

[Aus d. Institut für Physikal. Chemie d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 20. November 1922.)

Die Verbindungen der Arsinsäure-Reihe, deren physiko-chemische Untersuchungen von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Erika Schmidt²⁾ vor einiger Zeit begonnen wurde, erweisen sich immer mehr als eine sehr geeignete Gruppe von Stoffen, um die Zusammenhänge zwischen Raumerfüllung und Ionen-Beweglichkeit³⁾ praktisch auf dem Gebiete der organischen Chemie fruchtbar zu gestalten. Bekanntlich gelang es bereits auf diesem Wege, Aussagen über die absolute Größe des Benzolkerns zu erhalten und sie den röntgenometrischen Untersuchungen an die Seite zu stellen⁴⁾.

Es besaß daher einige Wichtigkeit, die Grundlagen dieser Untersuchungen, die sich bisher im wesentlichen lediglich auf dem Gebiete des Leitvermögens und der Dichte-Bestimmungen bewegt hatten, durch Feststellung einiger Molekulargewichte zu ergänzen und sicher zu stellen. Die Bestimmungen wurden in der üblichen Weise durch Siedepunktserhöhung in wässriger Lösung durchgeführt.

¹⁾ siehe oben.

²⁾ Richard Lorenz und Erika Schmidt, Z. a. Ch. 111, 175 [1920]; 112, 209 [1920], 112, 269 [1920].

³⁾ Richard Lorenz, Raumerfüllung und Ionen-Beweglichkeit, Leipzig 1922.

⁴⁾ Richard Lorenz, Z. a. Ch. 113, 131 [1920].