

Reduktion der Flavon- und Flavanon-glucoside.

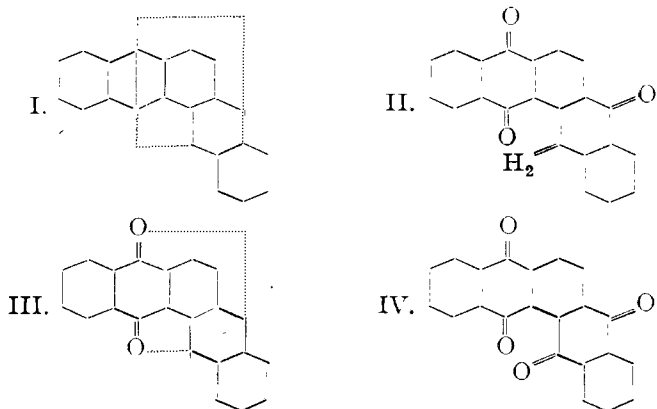
Die Glucoside Apiin, Naringin, Sakuranin und Hesperidin wurden wie oben mit Natrium-amalgam reduziert. Beim Sättigen der alkalischen, bräunlich gefärbten Lösungen der Pseudo-basen mit Kohlensäure oder Salzsäure entstand keine Fällung.

Farbsalz aus:	in HCl-Lösung:	nach dem Alkalisieren:
Apiin	violettrot	braun
Hesperidin	violettrot	grün
Naringin	kirschrot	blauviolett
Sakuranin	kirschrot	blauviolett

477: E. Clar und Fr. John: Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, V. Mitteil.: Naphtho-anthracene, ihre Oxydationsprodukte und eine neue Klasse tiefgefärbter Kohlenwasserstoffe.

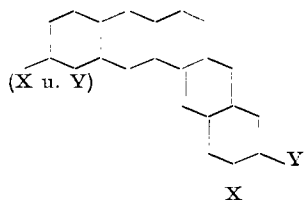
(Eingegangen am 24. Oktober 1929.)

Wir haben mit Bruno Hawran in der 2. Mitteilung¹⁾ Synthesen des [Naphtho-2'.3':1.2-anthracens] (I), seiner Homologen und Oxydationsprodukte beschrieben²⁾. Bei der Oxydation dieser Kohlenwasserstoffe mit Chromsäure-anhydrid konnten Reaktionsprodukte beobachtet werden, die nach der Elementaranalyse 3 Atome Sauerstoff enthalten, und denen wir nach diesem Ergebnis die vorläufige Formel von Phthalyl-anthronen (II) erteilen.



¹⁾ B. 62, 940 [1929].

²⁾ Die von uns in der 2. Mitteil. (l. c.) gebrachte Bezeichnungsweise der Dimethylderivate des *ang.*-Naphtho-anthracens und seiner Oxydationsprodukte war nicht glücklich gewählt und könnte Anlaß zu Irrtümern geben. Im Falle daß z. B. $X = CH_3$ und $Y = H$ ist, ist Y natürlich nur an der Stelle, wo es allein steht H, während dort, wo es X u. Y heißt, Y selbstverständlich jeden Wert verliert, da hier nur eine Valenz verfügbar ist.



Wie wir in der oben angedeuteten Mitteilung angaben, wurden die Untersuchungen über diese vermutlichen Anthrone fortgesetzt. Wir haben nun gefunden, daß ihnen diese Formulierung nicht zukommen kann, sondern daß sie wahrscheinlich lose Molekülverbindungen von 1,2-Phthalyl-anthracenen (III) und 1,2,3,4-Diphthalyl-benzolen (IV) sind. Diese einheitlich kristallisierten Verbindungen, die sehr leicht bei der Oxydation der *ang.*-Naphtho-anthracene aus dem Oxydationsgemisch kristallin ausfallen und dann sich weiterer Oxydation hartnäckig widersetzen, können durch Verküpen mit alkalischem Hydrosulfit getrennt werden. Das *ang.*-Phthalyl-anthracen und seine Homologen bleiben als unverküpbar zurück und können auf diese Weise von den leicht verküpbaren Diphthalyl-benzolen getrennt werden. Für das Monochinon kann nur die Formulierung III in Frage kommen und nicht die eines *ortho*-Chinons, da es sich nicht mit *o*-Phenylendiamin kondensiert und auch sonst nicht die Reaktionen eines *ortho*-Chinons zeigt.

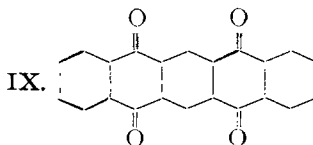
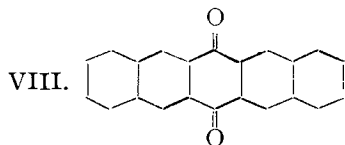
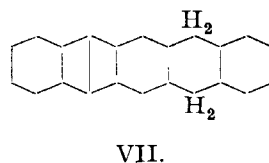
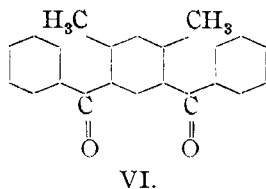
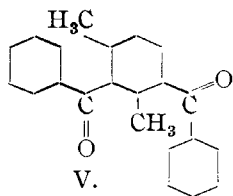
Die Molekülverbindungen erhält man auch durch gemeinsame Krystallisation der Komponenten im Verhältnis 1 : 1. Sie sind dann in allen Eigenschaften mit den bei der Oxydation gewonnenen Produkten identisch. Erschwerend wirkt bei den Schmelzpunkts-Bestimmungen, daß sich diese Verbindungen beim Schmelzen oder kurz nachher zersetzen, was bei den einzelnen Komponenten nicht der Fall ist. Eine Molekulargewichts-Bestimmung dieser Verbindungen konnte wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur nach Überwindung einiger Schwierigkeiten in schmelzendem Anthracen unter Ausschluß von Luft ausgeführt werden und ergab dann bei dieser hohen Temperatur nur die Hälfte des erwarteten Molekulargewichts. Bei dieser Temperatur ist also die Dissoziation eine vollständige. Wir möchten der Vermutung Ausdruck geben, daß die Molekülverbindungen auch in Lösungen bei normaler Temperatur dissoziiert sind, was zu beweisen wir durch eine Molekulargewichts-Bestimmung allerdings wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht imstande waren. Gegen eine Mischung der Komponenten sprechen die Zersetzung beim Schmelzpunkt, das einheitliche Aussehen und die Elementaranalysen dieser Körper. Da bei der Oxydation der Kohlenwasserstoffe mit Chromsäure-anhydrid stets Mono- und Dichinone nebeneinander entstehen, und da die Monochinone bei weiterer Oxydation nicht in Dichinone verwandelt werden können, sondern über ein noch zu erwähnendes küpendes Zwischenprodukt leicht verbrennen, könnte man sich das *ang.*-Naphtho-anthracen und seine Homologen aus zwei verschiedenen, den beiden Chinonen zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt denken, die sich durch eine neuartige Isomerie unterscheiden.

Der Bau der Molekülverbindungen ist wohl ähnlich vorzustellen wie der der Verbindung aus *p*-Benzochinon und Anthracen³⁾. Die Kompensation ist dadurch denkbar, daß man sich die Komponenten eben und räumlich hintereinander angeordnet vorstellt, so daß die *m*-80-Kohlenstoffatome des Phthalyl-anthracens mit einem Carbonylpaare des Diphthalyl-benzols in den entsprechenden, für eine Verbindung nötigen Abstand kommen, wie bei der Verbindung aus *p*-Benzochinon und Anthracen. Eine solche Kompensation, nur intramolekular gedacht, möchten wir auch für die Nichtverküpbareit des Monochinons III verantwortlich machen. Sie ist natürlich

³⁾ Kremann u. Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 43, 269 [1922].

nur möglich, wenn man sich zu der Annahme einer *cis-bis-ang.*-Ringneigung dieser Verbindung entschließt. Dieser Gedankengang wurde schon von dem einen von uns (Clar⁴⁾) zur Erklärung des abnormalen Verhaltens solcher Kohlenwasserstoffe gegen Pikrinsäure benutzt, die zwei Ringe oder je einen Ring vom Bau des Anthracen- und Phenanthren-Mittelringes enthalten. Hier kann zum Vergleich das wohlbeschriebene Dianthren⁵⁾, das allerdings bimolekular gebaut ist, herangezogen werden. Wir sind uns der Tragweite dieser Annahme bewußt, insbesondere nachdem die Arbeiten von W. Schlenk und E. Bergmann⁶⁾ über Ringneigung in Anthracenen und anderen Derivaten kondensierter Systeme in ihren wichtigsten Beweisstücken widerlegt sind. Wir möchten darauf hindeuten, daß wir noch über eine Anzahl von Argumenten für unsere Anschauungen verfügen und eine Reihe Beobachtungen gemacht haben, die nur mit ihrer Hilfe zu erklären sind. Unsere Anschauung unterscheidet sich von der Schlenkschen dadurch grundlegend, daß wir eine Ringneigung nur dann annehmen, wenn die Möglichkeit eines intramolekularen Kräfte-Ausgleiches der oben angedeuteten Art gegeben ist.

Um dieser unserer Anschauung eine weitere Grundlage zu geben, haben wir weiterhin das [Naphtho-2'.3':2.3-anthracen]⁷⁾ und seine Abkömmlinge in den Kreis unserer Betrachtungen gezogen. Da nun die bekannten Darstellungsmethoden dieser Körper an Einfachheit zu wünschen übrig ließen, haben wir zuerst nach einem neuen Verfahren gesucht. Überraschenderweise konnten wir dieses Ziel sehr einfach dadurch erreichen, daß wir Benzoylchlorid auf *m*-Xylophenon einwirken ließen⁸⁾. So erhielten wir ein Gemisch von 2.4-Dibenzoyl-1.3-dimethyl-benzol (V) und 4.6-Dibenzoyl-1.3-dimethyl-benzol (VI), aus dem letzteres leicht durch KrySTALLISATION in etwa 40% Ausbeute isoliert werden kann. Es ist mit dem



⁴⁾ B. **62**, 1574 [1929].

⁵⁾ vergl. „Anthracene and Anthraquinone“ von E. de Barry Barnett, S. 25.

⁶⁾ A. **463**, 98 [1928].

⁷⁾ Russig, Journ. prakt. Chem. [2] **62**, 50 [1900]; Hartenstein, Dissertat., Jena 1892; Anni Homer, Journ. chem. Soc. London **97**, 1153 [1910]; William Hobson Mills und Mildred Mills, Journ. chem. Soc. London **101**, 2194 [1912]; E. Philippi, Monatsh. Chem. **35**, 375 [1914].

⁸⁾ Die analoge Reaktion ist beim Mesitylen durch Louis (Ann. Chim. [6] **6**, 191) genügend studiert worden, aber merkwürdigerweise nicht beim *m*-Xylol.

von Henri de Diesbach⁹⁾ auf anderem Wege erhaltenen identisch. V verbleibt in der Mutterlauge und kann auf diese Weise nicht rein erhalten werden. Das reine Diketon VI liefert bei der Kondensation meist nicht aromatischen Kohlenwasserstoff, sondern die Dihydroverbindung VII, deren Konstitution noch nicht ganz sicher ist.

Das Gemisch von *lin.*- und *ang.*-Naphtho-anthracen bzw. dessen Dihydroverbindung, das man erhält, wenn man die nicht voneinander getrennten rohen Diketone V und VI der Kondensation unter Abspaltung von Wasser unterwirft, kann über die entsprechenden Chinone getrennt werden. Die Oxydation des *ang.*-Kohlenwasserstoffes verläuft in der Art wie oben angegeben; bei der des linearen, bei der auch Monochinon VIII und Dichinon IX erhalten werden, können wir die Beschreibung von Mills¹⁰⁾ und Philippi¹¹⁾ im allgemeinen bestätigen. Über eine Trennungsmethode des Gemisches von *lin.* und *ang.* Chinonen werden wir noch berichten.

Eine merkwürdige Beobachtung machten wir bei dem Versuche, das *lin.* Dihydro-naphtho-anthracen oder dessen Gemisch mit der aromatischen Verbindung zu dehydrieren. Wir wandten hierbei die Dehydrierungs-Methode von Philippi¹²⁾ mit Kupfer an, mit dem Unterschiede, daß wir das Kupfer nicht bis zur beginnenden Rotglut, sondern nur auf 380° erhitzten und im Vakuum arbeiteten. An Stelle des [Naphtho-2'.3':2.3-anthracens] erhielten wir in ausgezeichnete Ausbeute einen tiefblau kristallisierten Kohlenwasserstoff, dessen Analysenwerte bei der aromatischen Verbindung liegen. Der sehr hoch schmelzende, vollkommen beständige Körper kann im Vakuum im Kohlensäure-Strom sublimiert werden und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Nur in siedendem Nitro-benzol löst er sich je nach der Temperatur mit verschiedener Farbe und nur in geringen Mengen. In der Kälte scheidet er sich nahezu vollständig in schönen, blauen, glänzenden Nadeln aus. Wegen der Schwerlöslichkeit mußten die Molekulargewichts-Bestimmungen in schmelzendem Anthracen ausgeführt werden. Sie zeigen genau das einfache Molekulargewicht. Gegen Licht ist er nach unseren bisherigen Beobachtungen beständig. Nach diesen Eigenschaften, insbesondere seiner tiefen Farbe, möchten wir ihn als Radikal, Bis-Radikal oder heteropolare Verbindung ansprechen. Dazu ist allerdings, was die eventuelle Radikal-Natur betrifft, die Feststellung der abnormen Valenzzahl durch eine Titration durch Brom oder Permanganat erforderlich. Ihre Durchführung ist hier mit außerordentlichen Schwierigkeiten verbunden, und ihre Resultate sind keine vollkommen sicheren; zurzeit sind wir noch mit der Anwendung einer vermutlich besseren Methode beschäftigt. Eigentümlicherweise liefert der blaue Kohlenwasserstoff bei der Oxydation mit Chromsäure-anhydrid nur das Monochinon VIII. Diese Erscheinung scheint uns von besonderer Wichtigkeit bei der Ermittlung seiner Konstitution

⁹⁾ Helv. chim. Acta **6**, 539—548 [1923].

¹⁰⁾ Die Konstitution des Monochinons VIII ist von diesem Autor durch Kalischmelze, die nur β -Naphthoesäure liefert, sichergestellt worden. Sie ist insofern überraschend, als bei der großen Ähnlichkeit dieses Chinons mit dem *ang.*-Monochinon III auch eine entsprechende Konstitution, nämlich die eines *lin.*-Phthalyl-anthracens, zu erwarten gewesen wäre.

¹¹⁾ Monatsh. Chem. **32**, 631 [1911], **34**, 706 [1913].

¹²⁾ Monatsh. Chem. **35**, 375 [1914].

zu sein. Da die klassische Strukturchemie keine auch nur annähernd wahrscheinliche Formulierung zu vermitteln vermag, möchten wir diesem Körper eine räumliche Struktur im Sinne der oben angedeuteten Anschauung zuerteilen.

Es lag nun die Vermutung nahe, auch aus dem *ang.*-Naphtho-anthracen einen analog gebauten blauen Kohlenwasserstoff zu erwarten. In der Tat bestätigte sich unsere Vermutung, und wir erhielten auch hier einen tiefblauen Körper von ganz ähnlichem Verhalten.

Überraschenderweise konnten wir bei der Darstellung des *lin.*-Dihydronaphtho-anthracens als Nebenprodukt einen roten Kohlenwasserstoff beobachten, der aus dem Rohprodukt am besten durch mehrfache fraktionierte Sublimation in reiner Form abgetrennt werden konnte, und dessen Analysen-Werte genau dieselben wie die des *lin.*-Dihydronaphtho-anthracens sind. Er ist unbeständiger als der blaue Kohlenwasserstoff und verwandelt sich bei dem Versuche, ihn aus Xylol umzukristallisieren in das Dihydro-[naphtho-2'.3':2.3-anthracen].

Weitere Untersuchungen, auch spektrographische und die mittels Röntgen-Strahlen nach der Methode Debye, die erst zum Teil beendet sind, sowie alle anderen physikalischen Untersuchungen aller von uns beschriebenen Körper behalten wir uns ausdrücklich vor. Auf Grund der mit diesen Methoden gewonnenen Ergebnisse werden wir demnächst die Struktur dieser interessanten Körperklasse festzustellen versuchen.

Beschreibung der Versuche.

I. Abkömmlinge des [Naphtho-2'.3':1.2-anthracens].

Die Verbindung dieser Reihe wurde an den von dem Stammkörper nicht oder nur wenig verschiedenen Dimethyl-Derivaten untersucht, die Experimenten viel leichter zugänglich sind als der erstere. Eine Molekülverbindung aus 7.7'-Dimethyl-1.4-dihydro-1.4-dioxo-[naphtho-2'.3':1.2-anthracen] (Dimethyl-Verbindung von III) und 7.7'-Dimethyl-1'.4'-dihydro-1'.4'-dioxo-[naphtho-2'.3':1.2-anthrachinon] (Dimethyl-Verbindung von IV) wird erhalten, wenn man die Komponenten in äquivalenten Mengen zusammen aus Nitro-benzol oder Pyridin umkristallisiert. Sie bildet gelbe Prismen, die sich in konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe lösen, bei 332⁰¹³⁾ schmelzen und sich während des Schmelzens oder kurz nachher unter Dunkelfärbung zersetzen. Mit alkalischem Hydro-sulfit entsteht eine orangerote Küpe aus der beim Schütteln mit Luft ein blauer Niederschlag ausfällt. Beim Küpen wird jedoch die Molekülverbindung gespalten, und es geht nur das Dichinon in Lösung. Dieser Körper ist mit dem von uns früher¹⁴⁾ als 7.7'-Dimethyl-1'.4'-dihydro-1'-(oder 4')-oxo-[naphtho-2'.3':1.2-anthrachinon] beschriebenen identisch.

22.44 mg Sbst.: 67.45 mg CO₂, 9.07 mg H₂O.

C₄₈H₃₀O₆ (702.24). Ber. C 82.02, H 4.31. Gef. C 81.98, H 4.52.

Die Molekulargewichts-Bestimmung in schmelzendem Anthracen unter Luft-Abschluß ergab wegen der bei dieser hohen Temperatur vollständigen Dissoziation das halbe Molekulargewicht des erwarteten.

26.37 mg Sbst. in 15 g Anthracen: $\Delta = 0.060^0$, entspr. Mol.-Gew. 341. — 26.41 mg Sbst. in 15 g Anthracen: $\Delta = 0.060^0$, entspr. Mol.-Gew. 342. — Gef. Mol.-Gew. im Mittel 341.5; ber. für C₂₄H₁₅O₃ = 351.12, für C₄₈H₃₀O₆ = 702.24.

¹³⁾ Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

¹⁴⁾ B. 62, 948 [1929].

7.7'-Dimethyl-1.4-dihydro-1.4-dioxo-[naphtho-2'.3' : 1.2-anthracen] (Dimethyl-Derivat von III).

Der Rückstand vom erschöpften Ausküpen der vorigen Verbindung wird aus Pyridin umkrystallisiert oder im Vakuum im CO_2 -Strom sublimiert. Die gelben Prismen sind in den niedrig siedenden Lösungsmitteln fast nicht, in den höher siedenden schwer löslich und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe und roter Fluoreszenz. Diese blaue Lösung wird bei mäßigem Verdünnen erst violett, dann rot und schließlich gelb. In der Analysen-Quarz-Quecksilberlampe fluorescieren die Krystalle goldgelb, die Schwefelsäure-Lösung rot. Die Krystalle schmelzen bei 376° und geben mit alkalischem Hydrosulfit keine Küpe. Bei weiterer Oxydation mit Chromsäure-anhydrid läßt sich dieses Monochinon nicht in ein Dichinon überführen, sondern verbrennt zum größten Teil, und es entsteht ein roter Körper, der in alkoholischer Natronlauge löslich ist und eine carminrote Küpe liefert, die beim Erwärmen braun wird. Die Lösungsfarbe dieses Oxydationsprodukts in Schwefelsäure ist grauviolett.

23.50 mg Subst.: 73.87 mg CO_2 , 10.48 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (336.13). Ber. C 85.68, H 4.80. Gef. C 85.73, H 4.99.

7.7'-Dimethyl-1'.4'-dihydro-1'.4'-dioxo-[naphtho-2'.3' : 1.2-anthrachinon] (Dimethyl-Derivat von IV)

wird erhalten, wenn man die Lösung vom Ausküpen der Molekülverbindung mit Luft oxydiert und den entstandenen blauen Niederschlag mit Wasserstoffsuperoxyd oder Ferricyankalium behandelt. Der Niederschlag wird mit Wasser und Salzsäure gewaschen, aus Nitro-benzol krystallisiert und im CO_2 -Strom im Vakuum sublimiert. Die so gewonnenen gelben Krystalle schmelzen bei 334° und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die Küpe ist orangerot und läßt beim Schütteln mit Luft einen blauen bis grünblauen Niederschlag ausfallen. Der Körper stimmt in diesen Eigenschaften mit dem früher¹⁵⁾ beschriebenen Dichinonen überein, und liefert wie diese mit Hydrazin-Hydrat in Pyridin ein Azin. Die hier beschriebene Darstellungsmethode des Dichinons durch Trennung von Mono- und Dichinon durch Küpen ist vorteilhafter als die früher beschriebene durch weitere Oxydation mit Chromsäure, wobei das Monochinon verbrennt.

23.72 mg Subst.: 68.23 mg CO_2 , 8.24 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (366.11). Ber. C 78.67, H 3.85. Gef. C 78.45, H 3.89.

6'.7-Dimethyl-1.4-dihydro-1.4-dioxo-[naphtho-2'.3' : 1.2-anthracen] (Dimethyl-Derivat von III)

wird in derselben Weise wie das oben beschriebene Monochinon aus dem letzthin¹⁶⁾ beschriebenen, vermeintlichen 6'.7-Dimethyl-1'.4'-dihydro-1'-(oder 4')-oxo-[naphtho-2'.3' : 1.2-anthrachinon] bereitet und zeigt auch dieselben Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt, wie das erstere.

12.39 mg Subst.: 38.83 mg CO_2 , 5.44 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (336.13). Ber. C 85.68, H 4.80. Gef. C 85.48, H 4.91.

¹⁵⁾ B. 62, 949 [1929].

¹⁶⁾ B. 62, 948 [1929].

Blauer Kohlenwasserstoff aus 7.7'-Dimethyl-[naphtho-2'.3':1.2-anthracen].

ang.-Naphtho-anthracen wird im CO_2 -Strom bei 12–20 mm Vakuum über auf 370–400° erhitztes metallisches Kupfer sublimiert, das durch Reduktion von Kupferoxyd gewonnen wurde. Das Sublimat besteht aus blauen, bisweilen kupferglänzenden Krystallen, die durch Auskochen mit Eisessig von etwas unverändertem Naphtho-anthracen befreit werden. Der Rückstand wird noch 2–3-mal sublimiert; die so erhaltenen Krystalle schmelzen bei 360° und lösen sich in konz. Schwefelsäure violett. Diese Lösung wird nach Zusatz von wenig Wasser erst rot und dann grün, beim Erwärmen oder Verdünnen rot. Der blaue Kohlenwasserstoff ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht, oder nur sehr schwer löslich. Die ganz verdünnte Lösung in Benzol fluoresciert bei Tageslicht violett, im Lichte der Analysen-Quarzlampe rot. Aus siedendem Nitro-benzol, in dem er nur wenig löslich ist, erhält man schöne, blaue Nadeln. Sie lösen sich darin, je nach der Temperatur, grün, blau und rotviolett. Diese Farben kann man beim Abkühlen in umgekehrter Reihenfolge beobachten. Die Krystalle sind nach unseren bisherigen Beobachtungen vollkommen licht- und luft-beständig. Bei der Oxydation mit der für ein Dichinon berechneten Menge Chromsäure-anhydrid entsteht nur Monochinon, bzw. dessen noch nicht untersuchtes Oxydationsprodukt. Dichinon konnte dabei nicht beobachtet werden.

22.37 mg Subst.: 77.16 mg CO_2 , 11.91 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}$ (306.14). Ber. C 94.07, H 5.93. Gef. C 94.07, H 5.96.

II. Abkömmlinge des [Naphtho-2'.3':2.3-anthracens].

4.6-Dibenzoyl-1.3-dimethyl-benzol (VI).

Eine Mischung von 70 g *m*-Xylophenon, 50 g Benzoylchlorid und 100 g gepulvertem Aluminiumchlorid wird in einem 1-l-Kolben in ein auf 140° erhitztes Ölbad gesetzt, während lebhafter Chlorwasserstoff-Entwicklung bis auf 170° erhitzt und $\frac{1}{2}$ Stde. auf dieser Temperatur gehalten. Nachdem keine nennenswerte Chlorwasserstoff-Bildung mehr zu beobachten ist, wird das erkaltete, dunkle, harte Reaktionsgemisch in der üblichen Weise zerlegt, nacheinander mit verd. Salzsäure, verd. Natronlauge und nochmals mit Salzsäure ausgekocht und dann 3–4-mal aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält so farblose Prismen vom Schmp. 104° (Henri de Diesbach, l. c.: 104°). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist nicht gefärbt.

20.75 mg Subst.: 64.19 mg CO_2 , 11.29 mg H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (314.4). Ber. C 84.04, H 5.77. Gef. C 84.37, H 6.09.

Das 2.4-Dibenzoyl-1.3-Derivat verbleibt in der Benzol-Mutterlauge und kann nicht ohne weiteres rein gewonnen werden. Die Kondensation des reinen 4.6-Dibenzoyl-1.3-dimethyl-benzols oder des rohen Diketon-Gemisches zu den Kohlenwasserstoffen wird wie von uns früher¹⁷⁾ beschrieben durchgeführt. Als Nebenprodukt sind hier β -Methyl-anthracen und Benzaldehyd (als Phenyl-hydrason identifiziert) zu beobachten. Im Falle, daß das Diketon verwendet wurde, erhält man ein Gemenge von *lin.*- und *ang.*-Naphtho-anthracenen, das nahezu denselben Schmp. zeigt wie das

¹⁷⁾ B. 62, 947 [1929].

ang.-Naphtho-anthracen. Die Trennung des Kohlenwasserstoff-Gemisches über die Chinone wird an anderer Stelle beschrieben werden.

Falls das reine 4,6-Dibenzoyl-1,3-dimethyl-benzol VI zur Kondensation verwendet wird, erhält man eine Dihydroverbindung des *lin.*-Naphtho-anthracens, gemischt mit aromatischem Kohlenwasserstoff. Hieraus kann die Dihydroverbindung durch Krystallisation aus Xylol in Form von farblosen Nadeln vom Schmp. 273⁰ rein erhalten werden. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die nach einigem Stehen in braun umschlägt. Die Krystalle fluorescieren im Licht der Analysen-Quarzlampe gelbgrün. Die benzolische Lösung fluoresciert blau. Diese Eigenschaften stimmen mit den von den in Fußnote 7 erwähnten Autoren für C₂₂H₁₄ angegebenen im allgemeinen überein. Zum Weiterverarbeiten kann auch eine krystallisierte Mischung von aromatischem Kohlenwasserstoff und dessen Dihydroverbindung verwendet werden.

21.42 mg Sbst.: 73.99 mg CO₂, 10.94 mg H₂O.

C₂₂H₁₄ (280.13). Ber. C 94.24, H 5.76. Gef. C 94.21, H 5.72.

2,3,6,7-Dibenzanthrachinon (VIII).

Wird das Gemisch von *lin.*-Naphtho-anthracen und seiner Dihydroverbindung in der etwa 20-fachen Menge reinem Eisessig suspendiert und nach und nach mit der für das Dichinon berechneten Menge Chromsäure-anhydrid siedend heiß oxydiert, so erhält man Mono- und Dichinon nebeneinander. Die beiden können nach dem Ausfällen mit wenig Wasser durch erschöpfendes Ausküpen des Dichinons getrennt werden, wobei das 2,3,6,7-Dibenzanthrachinon unverändert zurückbleibt und am besten durch Sublimation und Krystallisation aus Pyridin oder Nitro-benzol gereinigt wird. Es bildet gelbe Nadeln, löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die bei mäßigem Verdünnen in rot umschlägt, und schmilzt bei 370 bis 371⁰ (Mills, l. c.: 388—389⁰, korr.).

22.17 mg Sbst.: 69.89 mg CO₂, 8.30 mg H₂O.

C₂₂H₁₂O₂ (308.1). Ber. C 85.69, H 3.93. Gef. C 85.98, H 4.19.

1,2,4,5-Diphthalyl-benzol (IX).

Die Küpe von der Darstellung des Monochinons wird mit Luft ausgeschüttelt und der blaue Niederschlag mit Wasserstoffsuperoxyd oder Ferricyankalium nachoxydiert. Das rohe Dichinon wird durch Krystallisation aus Nitro-benzol oder Sublimation gereinigt. Die gelben Prismen schmelzen nicht bis 370⁰, lösen sich mit gelber Farbe in konz. Schwefelsäure und liefern mit alkalischem Hydrosulfit eine orangerote Küpe, aus der beim Schütteln mit Luft ein blauer Körper ausfällt. Diese Eigenschaften decken sich mit den Beschreibungen von Mills (l. c.), Philippi (l. c.) und Scholl und Seer¹⁸⁾ Mono- und Dichinon treten bei der Oxydation wie bei den *ang.*-Verbindungen etwa im Verhältnis 1 : 1 auf.

Der tiefblaue lineare Kohlenwasserstoff

wird aus *lin.*-Naphtho-anthracen und seinem Dihydro-Derivat in derselben Weise wie beim blauen Kohlenwasserstoff aus *ang.*-Naphtho-anthracen an-

¹⁸⁾ A. 394, 120 [1912].

gegeben, erhalten und zeigt auch dieselben Eigenschaften wie dieser. Er liefert bei der Oxydation auch nur Monochinon.

18.41 mg Sbst.: 63.91 mg CO₂, 8.57 mg H₂O.

C₂₂H₁₄ (278.11). Ber. C 94.93, H 5.07. Gef. C 94.68, H 5.21.

25.23 mg Sbst. in 15 g Anthracen: $\Delta = 0.066$, entspr. Mol.-Gew. 297. — 25.97 mg Sbst. in 15 g Anthracen: $\Delta = 0.073$, entspr. Mol.-Gew. 276.

Gef. Mol.-Gew. im Mittel = 286, ber. für C₂₂H₁₄ 278.

Der rote Kohlenwasserstoff von linearem Bau

ist stets Begleiter des rohen Gemisches von *lin.*-Naphtho-anthracen und seiner Dihydroverbindung. Bei der Reinigung dieser durch Krystallisation aus Xylol zersetzt er sich. Er wird am besten in der Weise gewonnen, daß man das Rohprodukt der fraktionierten Sublimation im CO₂-Strom unterwirft. Er ist schwerer flüchtig als die nicht gefärbten Kohlenwasserstoffe und kann durch wiederholte Sublimation ganz rein erhalten werden. Er bildet schöne, rote Nadeln, die bei 270° schmelzen. Sie fluorescieren im Lichte der Analysen-Quarzlampe rot, die benzolische und die Eisessig-Lösung blau. Beim Versuch, ihn aus Xylol zu krystallisieren, verwandelt er sich in *lin.*-Dihydro-naphtho-anthracen. Schmp. 270°.

22.28 mg Sbst.: 76.96 mg CO₂, 11.39 mg H₂O.

C₂₂H₁₆ (280.13). Ber. C 94.24, H 5.76. Gef. C 94.21, H 5.72.

478. J. van Alphen: Über Anisil-ketazin (Bemerkungen zu Neach Schapiro: Einwirkung von Hydrazin-Hydrochlorid auf aromatische Ketone¹⁾).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Reichs-Universität zu Leiden.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1929.)

Die in der Überschrift genannte Arbeit von Hrn. Schapiro nötigt mich zu einigen Bemerkungen. In seiner Arbeit beschreibt der Verfasser²⁾ die Einwirkung von Hydrazin-Hydrochlorid auf einige Ketone und Diketone, bei welcher Ketazine entstehen; so liefert z. B. Benzil das Benzilketazin. Aus Anisil entstand ein kanariengelbes Pulver, das aus Aceton in schönen hellgelben Nadeln vom Schmp. 163—164° krystallisierte und nach einer doppelten C-, H- und N-Bestimmung nicht Anisil-ketazin, sondern Anisil-hydrazon war.

Einige Tage bevor das diesbezügliche Heft der „Berichte“ in Holland eintraf, hatte ich eine Arbeit: Anisil (II.) an das Recueil geschickt³⁾. In dieser beschreibe ich u. a. die Reaktion zwischen Anisil und Hydrazin-Sulfat, bei welcher ein hellgelber Körper vom Schmp. 165° entstand, der nach der Analyse Anisil-ketazin war.

Um diese Unstimmigkeit zu beheben, habe ich die Versuche Schapiros genau wiederholt. Nur wurde der Niederschlag, der bei 1-stdg. Kochen von 2.5 g Anisil, gelöst in 30 ccm Alkohol, mit 0.6 g Hydrazin-Hydrochlorid entstand, mit Wasser behandelt, um mitausgefallenes Hydrazin-Hydrochlorid zu entfernen. Auch erschien mir das Umkrystallisieren eines

¹⁾ B. 62, 2133 [1928].

²⁾ In Gemeinschaft mit cand. chem. Brachmann.

³⁾ Diese Arbeit ist inzwischen erschienen: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 1199 [1929].