

ratur-Abhängigkeit der spezif. Viscosität ermöglicht einen direkten Vergleich mit dem Verhalten der Kohlenwasserstoffe, auf die sich die Staudingersche Theorie stützt.

Bei den Cellit-Lösungen hat die Methode der Temperatur-Abhängigkeit die Ergebnisse bestätigt, die nach der unter 1) angegebenen Methode gewonnen wurden. Bei den Lösungen von Grenzextrin-acetat 2 erweist sich die erste Methode als nicht anwendbar¹⁸⁾). Dagegen gestattet die Untersuchung der Temperatur-Abhängigkeit auch in diesem Fall, einen charakteristischen Unterschied gegenüber den Kohlenwasserstoffen festzustellen. Die zweite Methode erweist sich also gewissermaßen als empfindlicher als die erste.

Aus der nachgewiesenen Temperatur-Abhängigkeit bei Cellit und Dextrin-acetat 2 geht demnach eindeutig hervor, daß die Voraussetzungen der bei bekannten Paraffinen abgeleiteten Beziehung zwischen Molekulargewicht und spezif. Viscosität für diese beiden Substanzen nicht erfüllt sind. Die Ursachen für die Abweichungen sind unbekannt und für diese Untersuchung gleichgültig. Es ist möglich, daß Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz oder die Bildung von Sekundärteilchen für diese Abweichungen verantwortlich zu machen sind. Auf jeden Fall beweist das verschiedenartige Verhalten dieser Lösungen gegenüber dem der bekannten Paraffine, daß die offenbar dort geltende Beziehung nicht auf Cellulose-Lösungen übertragbar ist. Das Ergebnis steht in völliger Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen¹⁹⁾), auf die hier nochmals ausdrücklich hingewiesen sei.

274. E. Clar und L. Lombardi: Zur Konstitution des Phenanthrens, der sich von ihm ableitenden mehrkernigen Ringsysteme und eine neue Methode zur Trennung aromatischer Kohlenwasserstoffe (Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe, 15. Mitteil.).

[Aus dem Istituto di Chimica, Ronzoni, Mailand.]

(Eingegangen am 2. August 1932.)

Nachdem die Kohlenwasserstoffe der Anthracen-Reihe und ihre Benzo-homologen einer eingehenden Konstitutions-Analyse mit Hilfe der Spektrographie und der Additionsreaktion mit Maleinsäure-anhydrid unterzogen wurden¹⁾), sollen nun im Vorliegenden die Phenanthrene und ihre Kombinationen mit Anthracenen in gleicher Weise untersucht werden.

Während die Extinktionskurve des Anthracens sich leicht auflösen läßt in die Banden, die von dem 9.10-Diyl-Zustande herrühren und die Benzolbande, die von den Seitenringen hervorgerufen wird, bietet die Extinktionskurve des Phenanthrens (Fig. 1) kein so klares Bild. Die Banden über 300 $\mu\mu$ kommen, ähnlich wie beim Anthracen, dem 9.10-Diyl-Zustand I zu. Entsprechend der geringeren Reaktionsfähigkeit der 9- und 10-Stellungen

¹⁸⁾ Es sei nochmals hervorgehoben, daß der Nachweis eines linearen Reibungsgesetzes unter den gewöhnlichen Versuchs-Bedingungen nicht zu dem Schluß berechtigt, daß die Flüssigkeit auch dann ein lineares Reibungsgesetz zeigen würde, wenn es gelänge, sie unter Vermeidung von Turbulenz bei höherer Schubspannung zu untersuchen.

¹⁹⁾ K. Hess, Kolloid-Ztschr. **53**, 69 [1930]; K. Hess, C. Trogus, L. Akim u. I. Sakurada, B. **64**, 421 [1931]; I. Sakurada, B. **63**, 2034 [1930]; I. Sakurada u. K. Hess, B. **64**, 1174 [1931]; K. Hess u. I. Sakurada, B. **64**, 1183 [1931]; R. Eisen-schitz u. B. Rabinowitsch, B. **64**, 2522 [1931]. ¹⁾ E. Clar, B. **65**, 503 [1932].

beim Phenanthren sind sie viel weniger intensiv als beim Anthracen²⁾). Des weiteren ist die intensive Bande bei $250 \mu\mu$ auf die Absorption der beiden

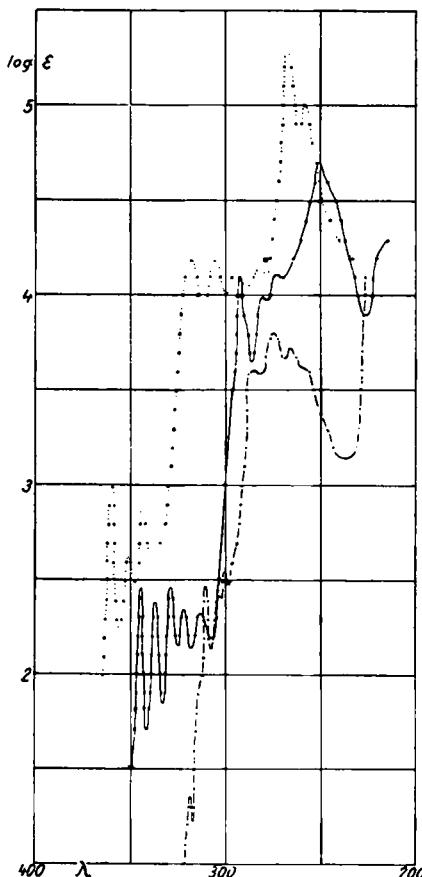
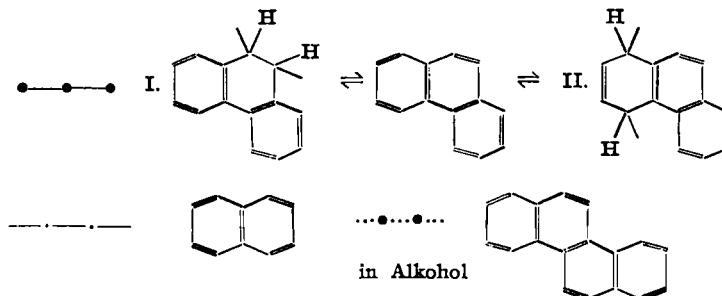


Fig. 1.



²⁾ Damit in Übereinstimmung hat Phenanthrenchinon nach I. B. Conant u. L. F. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1864 [1924], ein bedeutend größeres ($E_0 = 0.471$ V) Reduktionspotential als Anthrachinon ($E_0 = 0.155$ V). Ob ein Vergleich der Potentiale von *o*- und *p*-Chinonen miteinander in dieser Hinsicht streng genommen zulässig ist, muß vorläufig dahin gestellt bleiben.

Seitenkerne des Phenanthrens zurückzuführen. Ihre Lage ist genau dieselbe wie beim Anthracen. Soweit sind die Ursachen für diese Absorptionen dieselben wie beim Anthracen. Dagegen müssen die Banden zwischen 260—300 $\mu\mu$ eine andere haben. Während beim Anthracen bei fast allen Reaktionen die Substituenten und Addenden in die 9,10-Stellungen eintreten, geschieht dies beim Phenanthren außer an den 9,10-Stellungen noch bei vielen Reaktionen auch an anderen: so bei der Friedel-Craftsschen Reaktion³⁾ und der Sulfonierung; ferner wird Natrium in der *meso*-Stellung unter Kondensation zweier Moleküle Phenanthren aufgenommen⁴⁾, Lithium dagegen an den 1,4-Stellungen addiert⁴⁾. Phenanthren vermag demnach auch als Naphthalin-Derivat zu reagieren. In Fig. 1 ist die Extinktionskurve des Naphthalins neben der des Phenanthrens dargestellt. Man kann unschwer erkennen, daß die Banden zwischen 260—300 $\mu\mu$ Teile der Absorption eines Naphthalin-Derivates bzw. des Zustandes II sind⁵⁾.

In der gleichen Figur ist auch die Extinktionskurve des Chrysens wiedergegeben. Sie ähnelt der des Phenanthrens, nur ist die Intensität der beim Phenanthren dem 9,10-Diyl-Zustand entsprechenden Banden größer, da hier ein Phenylrest durch einen Naphthylrest ersetzt wird. Die gleiche Ursache bedingt auch ein stärkeres Hervortreten der Naphthalin-Banden zwischen 270—330 $\mu\mu$.

Das für die Untersuchung benötigte Chrysen, das uns in dankenswerter Weise von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich zur Verfügung gestellt wurde, zeigte die bekannte, den aus Steinkohle-tee gewonnenen Kohlenwasserstoffen so hartnäckig anhaftende Gelbfärbung. Sie hat sich jedoch sehr schnell entfernen lassen durch Behandeln des Chrysens in siedendem Xylol mit Maleinsäure-anhydrid, wobei es nicht in Reaktion tritt. Die Gelbfärbung ist schon nach 1 Min. verschwunden. Es ist daher zu vermuten, daß sie von einem sehr reaktionsfähigen Anthracen-Derivat herrührt.

Im folgenden wurde noch die Extinktionskurve des Triphenylens⁶⁾ bestimmt, die in Fig. 2 neben der seines Dodekahydro-Derivats dargestellt ist. Während die Extinktionskurve des letzteren die eines alkylierten Benzol-Derivates ist, zeigt die des Triphenylens, daß es als 1,2, 3,4-Dibenznaphthalin aufzufassen ist. Die R-Banden über 300 $\mu\mu$ entsprechen dem 1,4-Diyl-Zustand des Naphthalins. Sie sind intensiver bei letzterem, da erwartungsgemäß das unbekannte 1,2, 3,4-Dibenz-5,8-naphthochinon ein geringeres Reduktionspotential als 1,4-Naphthochinon selbst haben muß. Von den intensiven K-Banden des Naphthalins sind noch welche zwischen 270—290 $\mu\mu$ zu bemerken.

³⁾ E. Clar, B. 62, 1574 [1929].

⁴⁾ W. Schlenk u. E. Bergmann, A. 463, 84 [1928].

⁵⁾ In diesem Zustand sind die reaktionsfähigen Stellen nur formell richtig bezeichnet. Beim Naphthalin dürfte jedoch die intensivste Absorption von 240—290 $\mu\mu$ von dem 1,2,3,4-Tetralin-Zustand herstammen, während die weniger intensiven Banden bei 301, 311 und 319 $\mu\mu$ sich von der 1,4-Diyl-Form herleiten; möglicherweise auch zum Teil von einer 1,2-Diyl-Form. Von den letzten beiden Diyl-Zuständen kommt wahrscheinlich auch die schwächere zweite und vierte Bande (337 und 322 $\mu\mu$) in der Extinktionskurve des Phenanthrens in Fig. 1. Nach Vorliegen von mehr Material aus der Naphthalin-Reihe beabsichtigen wir, darauf zurückzukommen. ⁶⁾ C. Mannich, B. 40, 160 [1907].

Wenn Naphthalin asymmetrisch gebaut, also ein Derivat des *o*-Chinons wäre, so müßte sich auch Chrysen vom 1,2-Phenanthrenchinon, Phenanthren vom 1,2-Naphthochinon und Triphenylen vom 9,10-Phenanthrenchinon herleiten, und damit sollte nach den Erfahrungen in der Anthracen-Reihe die

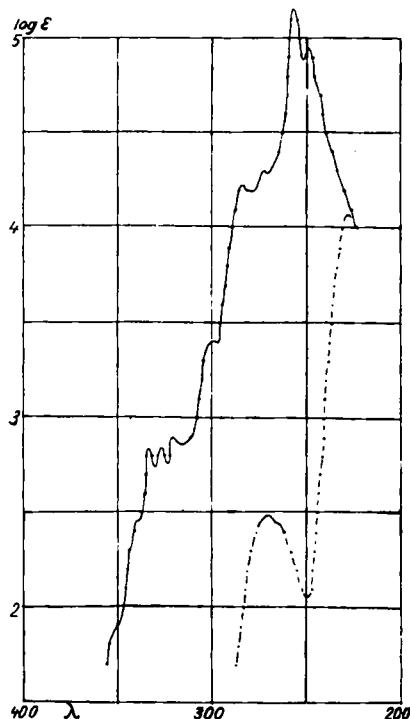
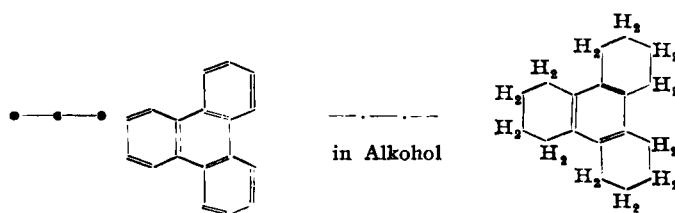


Fig. 2.



Intensität der R-Banden dieser 4 Kohlenwasserstoffe in der Reihe Naphthalin, Chrysen, Phenanthren, Triphenylen abnehmen. Die folgende Zusammenstellung der maximalen Extinktionskoeffizienten der ersten R-Banden und der Potentiale der erwähnten Chinone⁷⁾ läßt jedoch eine solche Regel nicht auffinden.

⁷⁾ L. F. Fieser u. M. A. Peters, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 793 [1931].

	Naphthalin	Chrysen	Phenanthren	Triphenylen
$\log \epsilon_{\max} \dots \dots$	2.48 (1.35) (2.56)	3.00	2.46	2.90
E_0 in Volt ..	0.794	0.660	0.576	0.471
o-Chinon	$\text{o-Phenanthren-1.2'-Naphtho-9.10-Phenanthren-}$ chinon	chinon	chinon	chinon

Diese Ergebnisse zeigen, daß die durch angulare Anelierung entstandenen, sich nicht vom Anthracen ableitenden Kohlenwasserstoffe, die daher auch keine *o*-chinoide Bindung enthalten, so aufgebaut sind, daß zwischen zwei Ringen sich stets eine Doppelbindung befindet. Daraus erklärt sich auch die Unfähigkeit dieser Kohlenwasserstoffe, mit Maleinsäure-anhydrid zu reagieren.

In Fig. 3 ist die Extinktionskurve des von allen Anthracenen am gesättigsten [Naphtho-2'.3':9.10-phenanthrens] (III) neben der des Natriumsalzes seines Reaktionsproduktes mit Maleinsäure-anhydrid (IV) dargestellt. Bei III kommen die Banden unterhalb 360 $\mu\mu$ auf Rechnung des

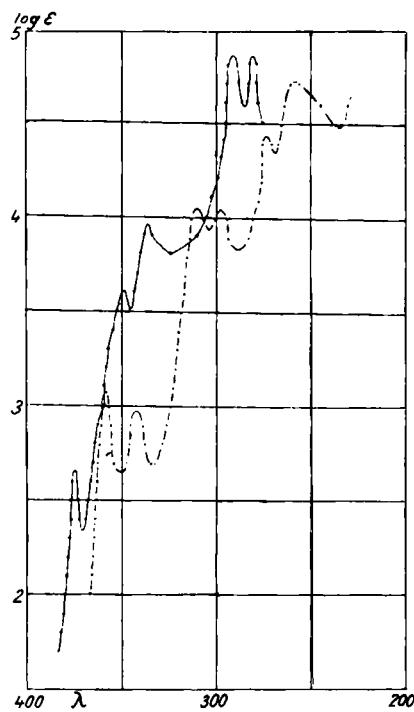
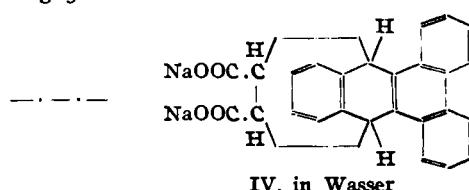
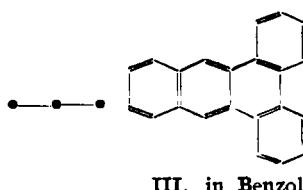


Fig. 3.



Phenanthren-Restes, während die erste bei $375 \mu\mu$ eine Anthracen-Bande ist. Da es ein 9,10-substituiertes Phenanthren ist, ist die Änderung der Phenanthren-Absorption entsprechend am stärksten. Wird durch die Einlagerung von Maleinsäure-anhydrid der Anthracen-Charakter des Systems aufgehoben, so tritt, da IV als alkyliertes Phenanthren aufzufassen ist, der Charakter des letzteren in den Vordergrund. Weil es ein 9,10-Substitutionsprodukt ist, werden die dem 9,10-Diyl-Zustand entsprechenden Banden bei $359 \mu\mu$ und $343 \mu\mu$ intensiver und sind gegenüber denen des Phenanthrens mehr gegen das Sichtbare zu verschoben. Infolge Zunahme des 9,10-Diyl-Zustandes in System IV schwächt sich die Naphthalin-Absorption von $320-290 \mu\mu$ ab. Sie tritt nur durch die Auseinanderzerrung der Kurve etwas deutlicher hervor.

Beim [Naphtho-2'.3':1,2-phenanthren] (V) (Fig. 4) werden die durch den Anthracen-9,10-diyl-Zustand hervorgerufenen Banden von den

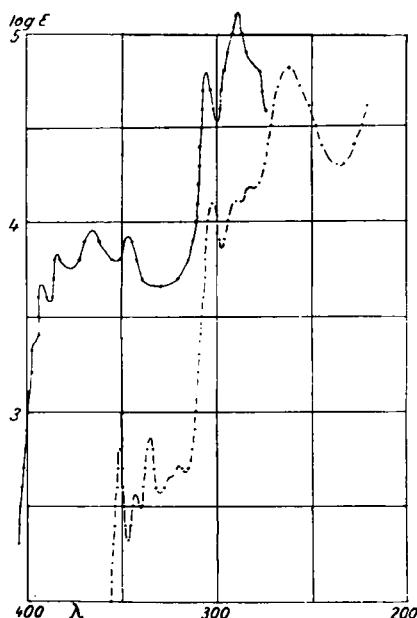
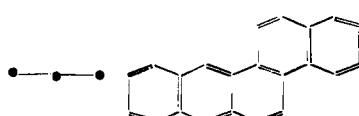
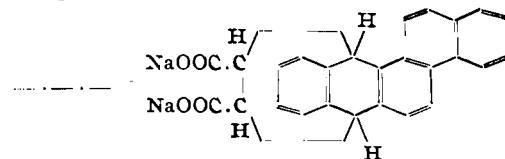


Fig. 4.



V. in Benzol



VI. in Wasser.

entsprechenden des Phenanthren-9,10-diyls überlagert, wodurch das komplizierte Bild der Absorption von $330-400 \mu\mu$ entsteht. Die beiden diradikalischen Zustände der 9,10-Stellungen des Anthracens und des Phenanthrens beeinflussen einander gegenseitig. Deshalb sind diese Banden auch intensiver als sich nach der für ein Anthracen-Derivat in der 12. Mitteil.¹⁾ angegebenen

Gleichung $\log \epsilon_{\max} = 3.6 \times E_0 + I$ errechnen lässt. Aus dem Potential für 1.2-Phenanthrenchinon ($E_0 = 0.660$ V)⁷) ergibt sich ein $\log \epsilon_{\max} = 3.38$, während die erste Bande einen $\log \epsilon_{\max} = 3.66$ zeigt. Dieser Unterschied der berechneten von den gefundenen Werten ist eine Folge der erwähnten Beeinflussung.

Nach der Einlagerung von Maleinsäure-anhydrid in das [Naphtho-2'.3':1.2-phenanthren] (V) kommt der Phenanthren-Charakter in der Extinktionskurve von VI wiederum klar zum Ausdruck. Durch die 2.3-Substitution in VI tritt der 9.10-Diyl-Zustand, dessen Banden zwischen 310 bis 360 $\mu\mu$ liegen, gegenüber dem in IV etwas zurück, dafür werden die Naphthalin-Banden (zwischen 270—310 $\mu\mu$) etwas intensiver.

Die Extinktionskurve des [Naphtho-2'.3':2.3-phenanthrens] (VII) (Fig. 5) weist, da es nach der Verteilung seiner Doppelbindungen im R-Zustand

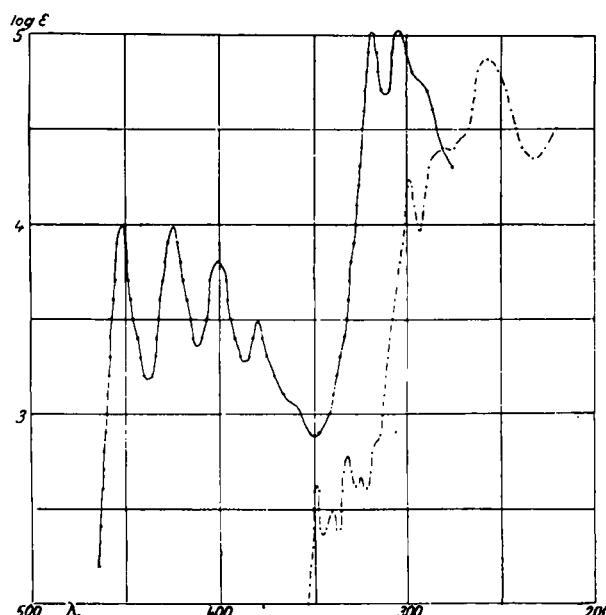
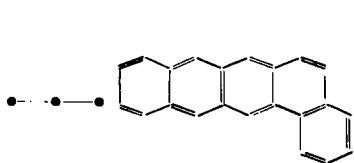
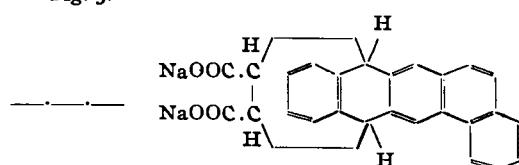


Fig. 5.



VII. in Benzol.



VIII. in Wasser

nicht mehr als Phenanthrenderivat anzusprechen ist, auch keine Einzelheit mehr auf, die auf Absorption eines Phenanthrylenrestes zurückzuführen wäre. Die Verhältnisse liegen hier so wie beim 2.3-Benzanthracen, dessen Extinktionskurve auch keine dem *symm.*-Naphthalinrest zuzuordnende Banden¹⁾ aufweist. Wird diesem Ringsystem durch Einlagerung von Malein-

säure-anhydrid der Anthracen-Charakter genommen, so zeigt die Extinktionskurve des entstehenden VIII den reinen Phenanthren-Typus. Die von den ungepaarten Elektronen an den 9.10-Stellungen des Phenanthren-Restes hervorgerufenen Banden zwischen $320-360 \mu\mu$ sind am wenigsten intensiv von allen drei Einlagerungsprodukten, während der Naphthalin-Zustand in den Banden von $270-310 \mu\mu$ am meisten zunimmt.

Aus den Ergebnissen dieser und der früheren Arbeiten¹⁾ geht hervor, daß die Annahme von diradikalischen Zuständen als optisch und chemisch wirksamen, auch die Extinktionskurven komplizierter aromatischer Kohlenwasserstoffe zwanglos zu erklären vermag.

Hervorgehoben sei noch, daß die Intensität der Banden, die auf diradikalische Zustände zurückgeführt wird, nur innerhalb derselben Klasse vergleichsweise einen Schluß auf die Reaktivität der einzelnen Kohlenwasserstoffe zuläßt. Keineswegs zulässig erscheint jedoch die Errechnung des Prozentgehaltes an der Diyl-Form daraus, da z. B. die Anthracene, wie viele Reaktionen zeigen, erst durch Licht mehr oder weniger leicht in die Diyl-Form übergeführt werden.

Trennung der [Naphtho-2'3'-phenanthrene] mit Hilfe von Maleinsäure-anhydrid.

Wie der eine von uns⁸⁾ in der 11. und 12. Mitteil. zeigen konnte, reagieren die Anthracene verschieden schnell mit Maleinsäure-anhydrid, je nach der Aktivität der *meso*-Stellung, die in Zusammenhang steht mit der Intensität der A-Banden und der Größe des Reduktionspotentials der dem System zugrunde liegenden *o*-chinoiden Systeme. Diese Reaktion mit Maleinsäure-anhydrid wurde von uns schon früher angewendet zur Darstellung reiner Kohlenwasserstoffe⁹⁾.

Nach E. Clar¹⁰⁾ läßt sich ein Gemisch von [Naphtho-2'3':9.10-phenanthren] (III), [Naphtho-2'3':1.2-phenanthren] (V) und [Naphtho-2'3':2.3-phenanthren] (VII), wie man es bei der Pyrolyse eines Gemisches von *o*-Tolyl-phenanthrenen erhält, nur unter großen Substanz-Verlusten und vielen langwierigen Krystallisationen trennen. Die Trennung dieser drei Kohlenwasserstoffe, die sich mit Hilfe von Maleinsäure-anhydrid mühelos erreichen läßt, sei nun als Musterbeispiel für die neue Methode hier angegeben. Die Extinktionskoeffizienten der ersten A-Banden nehmen, wie die Reduktionspotentiale der entsprechenden *o*-Phenanthrenchinone in der Reihe des 9.10-, 1.2- und 2.3-Derivats zu ($\log E_{0\text{max}} = 2.66, 3.66$, ber. 3.38 und 3.98). Es war demnach zu erwarten, daß die Reaktionsfähigkeit mit Maleinsäure-anhydrid in der gleichen Weise zunimmt. Das ist in der Tat der Fall. Auf diese Weise wurde es möglich, das [Naphtho-2'3':2.3-phenanthren] selbst zu isolieren, das früher⁸⁾ nur durch das aus ihm dargestellte 1.2-Benzolo-[anthrachinono-2'1':3.4-phenazin] in dem Kohlenwasserstoff-Gemisch nachgewiesen werden konnte.

Beschreibung der Versuche.

17 g eines Gemisches von Naphtho-phenanthrenen (Schmp. 225-230° unscharf) werden mit 2 g Maleinsäure-anhydrid in 300 ccm

⁸⁾ E. Clar, B. 64, 2194 [1931], 65, 503 [1932].

⁹⁾ E. Clar, B. 65, 852, Fußn. 11 [1932]; E. Clar u. L. Lombardi, 13. Mitteil. Gazz. chim. Ital. 62, 539 [1932].

¹⁰⁾ E. Clar, B. 62, 1574 [1929].

Xylol 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisiert [Naphtho-2'3':1.2-phenanthren] mit Maleinsäure-Additionsprodukten vermengt aus. Diese Krystallisation wird mit verd. Natronlauge mehrfach ausgezogen und der Rückstand 2-mal aus Xylol umgelöst. Er ergibt 6 g reines, in schwach gelbgrünen Blättchen krystallisierendes [Naphtho-2'3':1.2-phenanthren] vom Schmp. 293⁰¹¹⁾. Die Mutterlauge wird zum größten Teil abdestilliert und das Auskrystallisierte wiederum mit verd. Natronlauge behandelt. Der Rückstand besteht hauptsächlich aus [Naphtho-2'3':9.10-phenanthren] (Schmp. 175⁰), das, nach der Reinigung über das Pikrat aus Eisessig umkrystallisiert, seidige, farblose Nadeln vom Schmp. 205⁰ bildet.

Die gesammelten alkalischen Auszüge ergeben nach dem Ansäuern und Trocknen 10 g eines Gemisches farbloser Bernsteinsäure-Derivate. Diese werden im CO₂-Strom bei 300–320⁰ unter gleichzeitiger Zersetzung sublimiert. Die Trennung von dem leichter flüchtigen Maleinsäure-anhydrid gelingt sehr leicht, da es sich an dem kälteren Teil des Sublimationsrohres niederschlägt. Das Kohlenwasserstoff-Sublimat wird aus Xylol umgelöst; hierbei krystallisiert zuerst noch eine geringe Menge des 1.2-Derivats aus, während das 2.3-Derivat durch Konzentrieren der Mutterlauge gewonnen werden kann. Es muß noch einmal wie oben angegeben über seine Verbindung mit Maleinsäure-anhydrid gereinigt werden und bildet dann gelbe Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 262–264⁰. Es befindet sich in der geringsten Menge in dem Kohlenwasserstoff-Gemisch.

endo - 1'4' - [α,β - Bernsteinsäure - anhydrid] - [naphtho - 2'3':9.10 - phenanthren] (Anhydrid von IV).

1 g [Naphtho-2'3':9.10-phenanthren] wird mit 2 g Maleinsäure-anhydrid in 30 ccm Xylol 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisieren Blättchen und Prismen nebeneinander aus. Die Blättchen enthalten im Gegensatz zu den Prismen Xylol, das sie beim Trocknen verlieren. Die beiden Körper können durch fraktionierte Krystallisation, noch besser durch fraktionierte Auflösen, voneinander getrennt werden. Die Blättchen schmelzen bei 251–253⁰ unt. Zers, die Prismen bei 253–255⁰ unt. Zers. Beide Körper sind farblos und vermutlich *trans-cis*-isomer. Für die optische Untersuchung wurden die Prismen genommen.

24.61 mg Sbst.: 75.02 mg CO₂, 9.59 mg H₂O.
 $C_{26}H_{16}O_3$ (376.13). Ber. C 82.95, H 4.29. Gef. C 83.14, H 4.36.

endo - 1'4' - [α, β - Bernsteinsäure - anhydrid] - [naphtho - 2'3':1.2 - phenanthren] (Anhydrid von VI).

Wurde aus 1 g [Naphtho-2'3':1.2-phenanthren] und 1 g Maleinsäure-anhydrid wie oben dargestellt. Die Reaktion ist schon vor Ablauf von 1 Stde. beendet. Beim Umlösen aus Xylol erhält man farblose Prismen vom Zers.-Pkt. 268–269⁰.

23.77 mg Sbst.: 72.64 mg CO₂, 9.26 mg H₂O.
 $C_{26}H_{16}O_3$ (376.13). Ber. C 82.95, H 4.29. Gef. C 83.34, H 4.36.

¹¹⁾ Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

endo - 1'4' - [α, β - Bernsteinsäure - anhydrid] - [naphtho - 2'3':2.3 - phenanthren] (Anhydrid von VIII).

Analog dargestellt aus [Naphtho-2'3':2.3-phenanthren]. Die Reaktion verläuft noch schneller. Aus Xylool farblose Prismen, die bei 273° unt. Zers. schmelzen. Bei den letzten beiden Reaktionen konnte stets nur ein Reaktionsprodukt beobachtet werden.

22.97 mg Sbst.: 69.72 mg CO₂, 8.76 mg H₂O.

C₂₈H₁₆O₃ (376.13). Ber. C 82.95, H 4.29. Gef. C 82.78, H 4.27.

275. E. Clar und Fr. Furnari:

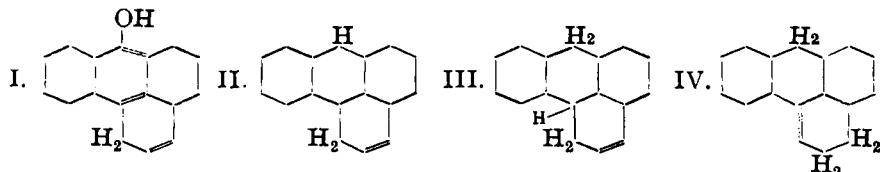
Über die Konstitution des Benzanthrone und seiner Reduktionsprodukte (Mehrkerne Kohlenwasserstoffe, 16. Mitteil.).

[Aus d. Istituto di Chimica G. Ronzoni, Mailand.]

(Eingegangen am 2. August 1932.)

In einer gemeinsam mit O. Bally abgefaßten Mitteilung¹⁾ beschreibt R. Scholl unter Mitwirkung von G. Lentz Reduktionsprodukte des Benzanthrone. Diese Arbeit findet ihre Fortsetzung in einer anschließend mit Chr. Seer²⁾ veröffentlichten. In den beiden Arbeiten Scholls und seiner Mitarbeiter werden ein Dihydro-benzanthron (I), Benzantron (II bzw. X) und ein Dihydro-benzanthron (III bzw. IV) beschrieben. Von den angegebenen Eigenschaften dieser Körper fallen besonders ihre Luft-Empfindlichkeit, die gelbe Färbung der Substanzen in krystallinem und gelöstem Zustande und die grüne Fluorescenz der Lösungen auf. Das ließ nun die Vermutung aufkommen, daß es sich um sehr reaktionsfähige Anthracen-Derivate handelt, d. h. um solche, die sich auf Grund der von uns entwickelten Anschauung über Anthracene³⁾ in beträchtlichem Grade in der 9,10-Diyl-Form befinden, was mit den Formeln I und II in Einklang zu bringen wäre.

Da durch unsere Arbeiten^{3), 4)} derartige Überlegungen aus dem Stadium des zweifelhaften spekulativen Wertes hinausgekommen sind, schien nunmehr eine Untersuchung der Reduktionsprodukte des Benzanthrone in dieser Hinsicht von Wert zu sein. Inbezug auf die beiden Arbeiten haben wir nun



¹⁾ B. 44, 1656 [1911].

²⁾ B. 44, 1671 [1911].

³⁾ E. Clar u. Fr. John, B. 63, 2967 [1930], 64, 981 [1931]; E. Clar, B. 64, 1676, 2194 [1931], 65, 503 [1932].

⁴⁾ deren wenigstens in einer Fußnote Erwähnung zu tun R. Scholl u. K. Meyer, B. 65, 907 [1932], gelegentlich ihrer Betrachtung über die eventuelle diradikalische Natur ihres anti-diperi-Dibenzcoronens unterlassen haben; vergl. dagegen L. F. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2334 [1931] u. J. W. Cook, Journ. chem. Soc. London 1931, 3274.