

Oxydation des Ergochrysin mit Salpetersäure: Ergochrysin wird mit einem großen Überschuß von konz. Salpetersäure verrieben und etwa 24 Stdn. unter häufigem Reiben bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Alsdann wird der Brei, der fast ganz die gelbe Farbe verloren hat, mit viel Wasser versetzt und die Krystallmasse abfiltriert. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Chloroform kann das Reaktionsprodukt in Gestalt langer, farbloser, verfilzter Nadeln vom Schmp. 260° erhalten werden. Die Substanz enthält Stickstoff und besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_9N$.

4.295, 4.38 mg Sbst.: 8.27, 8.46 mg CO_2 , 1.52, 1.60 mg H_2O . — 4.23, 3.892 mg Sbst.: 0.147, 0.136 ccm N.

Ber. C 52.59, H 4.14, N 3.83. Gef. C 52.54, 52.67, H 3.96, 4.08, N 3.92, 4.0.

Das Oxydationsprodukt ist schwer löslich in heißem Alkohol und Essigester, leichter in warmem Chloroform. In Alkalien und konz. Schwefelsäure löst es sich mit orange-roter Farbe.

Diese Untersuchungen wurden auf Veranlassung von Prof. G. Barger, Edinburgh, begonnen, dem ich auch an dieser Stelle für seine zahlreichen Anregungen meinen ergebensten Dank sage. Zu besonderem Dank bin ich ferner der Rockefeller-Gesellschaft verpflichtet für die Gewährung eines Stipendiums, sowie den Firmen Hoffmann-La Roche und British Drug House für die gütige Überlassung von Ausgangsmaterial.

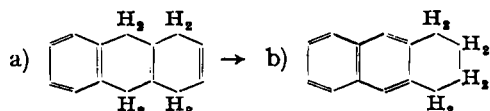
290. K. Fries und K. Schilling: Über den Verlauf der katalytischen Hydrierung des Anthracens.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.¹⁾
(Eingegangen am 16. August 1932.)

Nach G. Schroeter¹⁾ soll die katalytische Hydrierung des Anthracens im Sinne des folgenden Schemas erfolgen: Anthracen \rightarrow Anthracen-dihydrid-9.10 \rightarrow Anthracen-tetrahydrid-1.2.3.4 \rightarrow Anthracen-oktahydrid-1.2.3.4.5.6.7.8. Da nach den bisherigen Erfahrungen bei allen Umsetzungen des Anthracens zuerst die Stellen 9 und 10 angegriffen werden, war die Annahme, die Hydrierung verlaufe über das 9.10-Dihydrid, von vornherein wahrscheinlich, zumal G. Schroeter das Dihydrid unter den Hydrierungsprodukten des Anthracens gefunden und den Nachweis erbracht hat, daß es bei der weiteren Hydrierung in das 1.2.3.4-Tetrahydrid (Tethracen) übergeht²⁾.

¹⁾ B. 57, 2003 [1924].

²⁾ Schroeter, a. a. O., S. 2011. Die Bildung von Tethracen (b) bei der weiteren Hydrierung des *meso*-Dihydrids verläuft nach Schroeters Ansicht über das Tetrahydrid a, das sich sofort in das Isomere b umlagert:



Diese Auffassung hat viel für sich. Das Bestreben, möglichst rein aromatische Ringsysteme auszubilden, treibt zu dieser Umlagerung. Es ist darum auch kein

Bedenken an der Richtigkeit dieser Auffassung kamen uns, als wir beobachteten, daß die Hydrierung des Anthracens bis zum Oktahydrid stetig verläuft. Nun wird aber das *meso*-Dihydrid, wie wir erwarteten und tatsächlich fanden, als echtes Benzol-Derivat weit langsamer hydriert als Anthracen und Tetracen. Auch verläuft die Hydrierung eines Gemisches von Anthracen und Anthracen-dihydrid-9.10 zunächst mit der gleichen Geschwindigkeit wie die des Anthracens; nachher aber tritt Verlangsamung ein, und man findet den größten Teil des Dihydrids noch unverändert vor. Auf Tafel 1 sind diese Befunde bildlich dargestellt. Wohl ist die Angabe von G. Schroeter, wonach bei der Reduktion des Anthracens mit „wenig Wasserstoff“ neben dem Tetrahydrid auch das *meso*-Dihydrid gefunden wird, richtig. Quantitative Versuche, die wir mit verschiedenen Katalysatoren (Nickel, Platin oder Palladium) oft wiederholten, führten aber zu dem Ergebnis, daß nach der Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff durch 1 Mol. des Anthracens, die sehr rasch vor sich geht, nur rund $\frac{1}{12}$ von diesem in das Dihydrid übergegangen ist; mehr als die Hälfte bleibt unangegriffen, und aus dem Rest sind höhere Hydrierungsprodukte entstanden.

Diese können, was die vorher erwähnten Versuche lehren, nur zum ganz geringen Teil aus primär gebildetem Dihydrid stammen. Tafel 2 gibt ein klares Bild dieser Vorgänge.

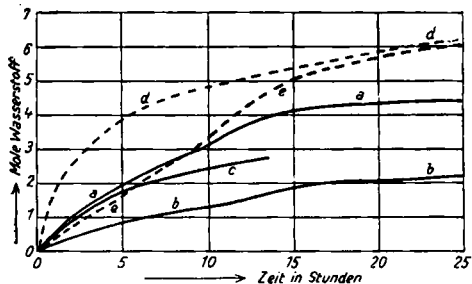


Fig. 1. Hydrierungen mit PtO_2 -Katalysator in Eisessig-Lösung: a) des Anthracens, b) des Dihydrids, c) des Gemisches von Anthracen und Dihydrid, d) des Anthracens unter häufiger Reaktivierung des Katalysators, e) des Dihydrids unter den gleichen Bedingungen wie d.

Zu allen Versuchen wurden die gleichen Gewichtsmengen und derselbe Katalysator, derselbe Wasserstoff und das gleiche Lösungsmittel verwandt. Die Kurven sind aus Mittelwerten vieler Einzelversuche aufgebaut. Bemerkenswerte Schwankungen traten bei den Einzelversuchen niemals auf.

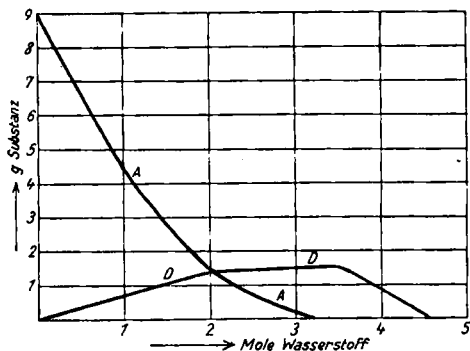


Fig. 2. Gewichtsverhältnis von Anthracen und Anthracen-dihydrid-9.10 im Hydriergut bei der fortschreitenden Hydrierung des Anthracens in Eisessig-Lösung mit Platin-Katalysator.

A = Anthracen, D = Dihydrid.

Zufall, daß von den 9 möglichen Naphthalin-tetrahydriden nur das Tetralin bekannt ist.

Das Tetracen (b) kann aber auch in der Weise aus dem 9.10-Dihydrid entstehen, daß dieses zunächst zu dem Anthracen dehydriert wird. Für einen solchen Verlauf der Reaktion spricht unsere Beobachtung, daß in dem Hydriergut des Dihydrids sich stets kleine Mengen Anthracen mit aller Sicherheit nachweisen lassen (siehe Versuche). Durch den Katalysator allein erfolgt die Dehydrierung nicht in bemerkbarem Maße. Wir haben uns stets davon überzeugt, daß das Dihydrid frei von Anthracen war.

Unseres Erachtens lassen sich diese Beobachtungen nur so deuten, daß die katalytische Hydrierung des Anthracens gleichzeitig zwei Wege geht: Der eine führt, so wie es Schroeter annimmt, über das 9.10-Dihydrid zu den höheren Hydrierungsstufen; er ist aber ein langsam zum Ziel führender Nebenweg. Ein Hauptweg führt dagegen unmittelbar und rasch zum 1.2.3.4-Tetrahydrid³⁾, das leicht noch mehr Wasserstoff aufnimmt unter Bildung des *symm.* Oktahydrids (Okthracens). Schließlich entsteht das Perhydrid. Ein Hexahydrid ließ sich niemals festhalten. Da im Tetracen ein Naphthalin-Derivat mit Seitenketten in der 2- und der 3-Stellung vorliegt, so ist es regelrecht, daß seine Hydrierung unmittelbar zu dem 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydrid führt. Auch die katalytische Hydrierung des Naphthalins führt unmittelbar zum Tetralin; die Naphthalindihydride sind durch katalytische Hydrierung nicht zugänglich.

Bis zum Okthracen, einem echten Benzol-Abkömmling, schreitet die Hydrierung rasch voran. Von da ab geht sie, wie es zu erwarten ist, wesentlich langsamer, aber stetig bis zu Ende. Daß hieran nicht eine Ermüdung des Katalysators die Schuld trägt, folgt daraus, daß ein Zusatz von Anthracen zum Hydriergut sofort die Anfangsgeschwindigkeit der Hydrierung wieder herstellt.

Die völlige Hydrierung des Anthracens führt zu verschiedenen Anthracen-perhydriden, je nachdem, ob man in Eisessig-Lösung mit Platin-Katalysator und bei gewöhnlicher Temperatur hydriert oder ohne Lösungsmittel mit Nickel-Katalysator unter Druck bei 100°. Im ersten Fall entsteht ein Perhydrid vom Schmp. 61.5°, im zweiten eins, das bei 93° schmilzt. Dieses dürfte mit dem von Ipatiew beschriebenen⁴⁾ identisch sein, weil es auf ähnliche Weise gewonnen ist. Wir finden den Schmelzpunkt allerdings 5° höher. Das gleiche Perhydrid dürfte zuerst Lucas⁵⁾ in Händen gehabt haben, der es aus Anthracen mit Jodwasserstoff und Phosphor gewann; er fand den Schmp. bei 88°, wie Ipatiew. Schroeter⁶⁾ hat aus Tetralin mit Aluminiumchlorid eine Verbindung C₁₄H₂₄ erhalten, in der er ein Anthracen-perhydrid vermutet; sie schmilzt wie das von uns erhaltene Perhydrid bei 93°.

Die Betrachtungen am Modell lassen 5 isomere Anthracen-perhydride voraussehen, wenn man solche Formen, die durch die Operation des Drehens oder Umklappens ineinander überführbar sind⁷⁾, nur einmal zählt.

Beschreibung der Versuche.

(mit G. Littmann)

Hydrierung des Anthracens.

Wir verwandten, wenn es nicht anders vermerkt ist, reines Anthracen, das sich am bequemsten nach der Methode von Perger⁸⁾ durch Reduktion reinen Anthrachinons mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung gewinnen ließ. Der Eisessig wurde durch Erhitzen mit Kaliumpermanganat und darauf folgende fraktionierte Destillation gereinigt. Als Katalysatoren

³⁾ N. A. Orlow, B. 62, 713 [1929], führen die Ergebnisse anderer Untersuchungen zu dem gleichen Schluß.

⁴⁾ B. 41, 996 [1908].

⁵⁾ B. 21, 2510 [1888]; vergl. auch Sabatier, Bull. Soc. chim. France [4] 1, 121, 701 [1907].

⁶⁾ B. 57, 1998 [1924].

⁷⁾ vergl. hierzu Schroeter, a. a. O., S. 1994.

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 23, 146 [1881].

wurden Platindioxyd oder Palladiummohr verwandt; jenes wurde nach der Vorschrift von Adams und Shriner⁹⁾, dieses nach der von Tausz und Patnoky¹⁰⁾ dargestellt. Als Nickel-Katalysator verwandten wir einen Mischkatalysator Ni, Co, Cu. Alle Hydrierungen mit Platin oder Palladium wurden bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck in einer Schüttel-Ente ausgeführt. Die Mischung von Katalysator und Eisessig wurde zunächst mit Wasserstoff gesättigt, dann die Substanz mit etwas Eisessig in die Ente gespült und mit der Hydrierung begonnen.

1) 1 Mol Anthracen + 1 Mol Wasserstoff: 8.9 g ($\frac{1}{20}$ Mol) Anthracen, 1 g Platindioxyd, 50 ccm Eisessig. Aufnahme: 1200 ccm Wasserstoff. Geschwindigkeit der Hydrierung siehe Kurve. Der Inhalt der Schüttel-Ente wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, bis die im Kühler sich abscheidenden Krystalle nach Abstellung der Kühlung sich nicht mehr ablösen. An künstlich bereiteten Gemischen von Anthracen und seinen Hydrierungsprodukten hatten wir vorher festgestellt, daß in diesem Zeitpunkt im wesentlichen Hydride übergegangen sind. Aus dem neutralisierten Destillat schieden sich nach 24-stdg. Stehenlassen 2.2 g Hydrierungsgemisch ab. Der im Kolben verbleibende Rückstand wird durch Extraktion mit Essigsäure-anhydrid vom Katalysator getrennt. Nach der Hydrolyse des Säure-anhydrids wird die Flüssigkeit neutralisiert und ebenfalls der Wasserdampf-Destillation unterworfen, und zwar so lange, bis der Schmelzpunkt einer Probe des übergelassenen Anteiles des Reaktionsproduktes auf 190° gestiegen ist. Zurückgeblieben sind dann 5.2 g nahezu reinen Anthracens.

Dem mit Wasserdampf übergegangenen Anteil (1.2 g) wird durch Kochen mit *p*-Benzochinon (0.1 g) in Xylol-Lösung das Anthracen entzogen¹¹⁾. Man nimmt so viel Xylol, daß eben alles gelöst ist, und kocht so lange, bis die anfangs auftretende rote Farbe verschwunden ist. Durch viele Versuche haben wir festgestellt, daß man immer genügend Chinon hinzufügt, wenn man annimmt, daß $\frac{1}{7}$ des Gemisches aus Anthracen besteht. Aus der Xylol-Lösung scheiden sich 0.2 g des von Clar beschriebenen Reaktionsproduktes ab; sie entsprechen 0.12 g Anthracen.

Den beim Eindunsten der Mutterlauge verbleibenden Anteil krystallisiert man aus wenig Alkohol um und erhält so weitere 0.95 g eines Hydrierungsgemisches, das man mit dem zuerst gewonnenen Anteil (2.2 g) vereint. Die 3.15 g Hydrierungsprodukt bestehen zur Hauptsache aus Tetracenen, das sich mittels des Pikrats abscheiden läßt. Das im Gemisch befindliche Dihydrid wurde durch Oxydation zum Anthrachinon ermittelt. Dabei bedienten wir uns der Methode von Pirak¹²⁾, nachdem wir gefunden hatten, daß man mit derselben aus künstlichen Gemischen von Tetra- und Dihydrid, dieses als Anthrachinon herausholen kann. Es wurden 0.75 g Anthrachinon erhalten; das entspricht 0.65 g Dihydrid.

Auch die Hydrierung des in Tetralin gelösten Anthracens im Hochdruck-Rührautoklaven bei Gegenwart von Nickel-Katalysator mit so viel Wasserstoff als für die Bildung des Dihydrids nötig ist, führt zu demselben Ergebnis;

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2171 [1923]; vergl. auch Sigmund, Monatsh. Chem. 54, 611 [1929]. ¹⁰⁾ B. 52, 1573 [1919]. ¹¹⁾ Clar, B. 64, 1683 [1931].

¹²⁾ Ztsch. angew. Chem. 41, 231 [1928]. Die dort vorgeschriebene Behandlung des Roh-anthrachinons mit Schwefelsäure-monohydrat bei 105° kann hier erfahrungsgemäß unterbleiben. Näheres siehe Dissertat. Schilling, Braunschweig 1930, S. 92.

der Hauptteil des Anthracens bleibt unverändert, und der andere ist zum weitaus größten Teil zum Tetracen hydriert.

Während die quantitative Bestimmung des Dihydrids im Hydrierungsgemisch keine Schwierigkeiten bereitet, ist eine bequeme Methode zur Trennung bisher nicht gefunden worden. Wenn man in einer alkohol. Lösung des Gemisches den Hauptanteil des Tetracens mittels des Pikrats entfernt hat und nun das Lösungsmittel langsam abdunsten läßt, so krystallisieren neben den langen, gelbroten Nadeln des Tetracen-Pikrats die derben, farblosen Prismen des Dihydrids aus, die sich mechanisch abtrennen lassen. Auch durch eine mühselige fraktionierte Krystallisation des Mutterlaugen-Produktes aus Methylalkohol und aus Benzin läßt sich reines Dihydrid herausholen.

2) 1 Mol Anthracen und 2 Mole Wasserstoff: Ansatz wie im 1. Beispiel. Aufnahme 2600 ccm Wasserstoff (statt genau 2400 ccm). Der abgeschiedene Teil des Hydriergutes wird abgesaugt und durch Extraktion mit Eisessig (Verwertung des Filtrats) vom Katalysator befreit. Die Eisessig-Lösung wird mit der 8-fachen Menge Wasser versetzt und nach 24 Stdn. das Ausgefallene abgesaugt und getrocknet. Gewicht 8.93 g. Das Gemisch wurde der Wasserdampf-Destillation unterworfen und dabei 3 Teile aufgefangen. Die Vorlage wurde zum erstenmal gewechselt, nachdem eine Probe des übergehenden Reaktionsproduktes erst bei 103° klar durchschmolz, zum zweitenmal, nachdem der Schmp. auf 180° gestiegen war. Im Kolben verblieben 0.5 g eines schmutzig braunen Produktes, das über 250° schmolz, und in dem wir ein polymeres Anthracen vermuten.

Der letzte Teil des übergegangenen Reaktionsproduktes (0.3 g) war fast reines Anthracen. Auch der mittlere Anteil (0.2 g) bestand zur Hauptsache aus Anthracen. Der erste Teil (7.2 g) wurde in der vorher beschriebenen Weise auf den Gehalt an Anthracen und Dihydrid geprüft; dieser wurde zu 1.22 g ermittelt. Durch Wiederholung der fraktionierten Wasserdampf-Destillation durch sehr sorgfältige fraktionierte Krystallisation aus Eisessig und aus Alkohol und endlich mittels der Pikrat-Bildung haben wir auch die weiteren Bestandteile ermittelt. Es ließen sich nochmals 0.3 g Anthracen gewinnen; das übrige ist ein sehr schwer trennbares Gemisch von wenig Dihydrid mit dem Tetrahydrid und dem Oktahydrid, in dem dieses wahrscheinlich überwiegt. Rein ließen sich nur sehr kleine Mengen (1.1 g Oktahydrid und 0.03 g Tetracen) herausarbeiten. Die Gewinnung des reinen Tetracens aus dem Gemisch machte die größten Schwierigkeiten. Wohl erhielt man in reichlicher Menge das Pikrat, das einheitlich aussah und nahezu richtig schmolz (113°, statt 116°). Das aus dem Pikrat gewonnene Tetracen war aber, nach dem Schmelzpunkt zu urteilen, nicht frei von anderen Hydrierungsprodukten.

Bei der Hydrierung des in Dekalin gelösten Anthracens im Hochdruck-Autoklaven mit Nickel-Katalysator und mit der für die Bildung des Tetracens berechneten Menge Wasserstoff geht die Hydrierung nicht so rasch über das Tetracen hinaus, wie unter den oben beschriebenen Versuchs-Bedingungen. Wir erhielten aus 44.5 g Anthracen 25 g reines Tetracen, das aus dem Hydrierungsgemisch mittels des Pikrats gewonnen wurde. Es ist noch mehr Tetracen entstanden, das aber von kleinen Anteilen nicht hydrierten Anthracens und anderen Hydrierungsprodukten schwer zu trennen ist. G. Schroeter¹³⁾ hat unter ähnlichen Bedingungen 75 % d. Th. an Tetracen-Pikrat erhalten.

¹³⁾ a. a. O., S. 2013.

Wir fanden, daß die Hydrierung im Autoklaven auch ohne Anwendung eines Lösungsmittels rasch voranschreitet.

3) 1 Mol Anthracen und 4 Mole Wasserstoff: 8,9 g Anthracen, das zur Reinigung 2-mal aus Tetralin umkrystallisiert und mit Alkohol ausgekocht war, wurde mit 1,25 g PtO_2 -Katalysator und 50 ccm reinem Eisessig 2 Tage mit Wasserstoff geschüttelt, bis insgesamt 5047 ccm davon aufgenommen waren. 200 ccm entfallen auf die Reduktion des Katalysators, so daß das Anthracen rund 4800 ccm = 4 Mol aufgenommen hatte. In das Hydriergut wurde Wasserdampf geblasen. Das Oktahydro-anthracen ging als Öl, das leicht erstarrte, über und wurde vom wäßrigen Destillat durch Filtration getrennt. Nach 1-maliger Krystallisation aus Methylalkohol schmolz die Substanz scharf bei 73,5°. Sie gab mit dem bekannten Oktahydrid keine Schmp.-Erniedrigung.

4) Perhydrierung des Anthracens: Je nachdem, ob man mit Nickel-Katalysator oder unter Druck und bei höherer Temperatur oder mit Platin-Katalysator hydriert, erhält man isomere Perhydride.

a) Hydrierung mit Nickel-Katalysator: Die Güte des Katalysators, die auch bei anscheinend gleicher Herstellungsweise stark wechselt, und die Art des Lösungsmittels bedingen die Geschwindigkeit der Reaktion. Manchmal ließ sich die Verlangsamung der Hydrierung nach der Bildung des Oktthracens sehr gut erkennen, manchmal nicht. Wir beschreiben zwei charakteristische Versuche: 1) 17,8 g durch Krystallisation aus Tetralin gereinigtes Anthracen wurden in 75 ccm Cyclohexan suspendiert und bei 210° und unter 100 Atm. Wasserstoff-Druck mit etwa 1 g frisch reduziertem Nickel-Katalysator so lange hydriert, bis die Wasserstoff-Aufnahme sich wesentlich verlangsamte, was nach etwa 20 Min. der Fall war. Die Aufarbeitung einer Probe des Hydriergutes zeigte, daß Oktahydro-anthracen vorlag. Schmp. und Misch-Schmp. 73,5°. Bei der Weiterhydrierung mit PtO_2 in der Kälte nahm die Probe noch 3 Mole Wasserstoff auf. Die Hydrierung der Hauptmenge wurde daraufhin fortgesetzt, indem die Temperatur auf 240° erhöht wurde. Dieser Teil der Hydrierung verlief bedeutend langsamer als die Hydrierung zum Oktthracen. Nach Aufhören der Wasserstoff-Aufnahme wurde das Cyclohexan abdestilliert und das Perhydrid aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 93°. 2) Die Hydrierung verläuft ohne Lösungsmittel sehr rasch: 53,4 g reines Anthracen wurden mit 5 g Nickel-Katalysator in den Autoklaven getan und unter 50 Atm. Druck gesetzt. Beim Anheizen und Rühren setzte die Hydrierung bei 90° ein und war bei einer Endtemperatur von 110° in 15 Min. beendet. Das Reaktionsprodukt war nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein. Ausbeute 90%. Schmp. 93°, Sdp.₁₁ 129°. In Äther, Benzin (Sdp. 60–70°), Benzol und Chloroform sehr leicht löslich; aus Aceton, Alkohol, Methylalkohol, Eisessig und Essigester gut umkrystallisierbar. Krystallisiert in rhombischen Blättchen, ähnlich wie Anthracen.

0,0265 g Sbst.: 0,0851 g CO_2 , 0,0301 g H_2O . — 0,0126 g Sbst. in 0,1087 g Campher: $\Delta = 24^\circ$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}$ (192,19). Ber. C 87,42, H 12,58, Molgew. 192,2. Gef. C 87,58, H 12,71, Molgew. 193,2.

b) Hydrierung mit Platin-Katalysator: 1,78 g Anthracen oder 1,82 g Tethracen oder 1,86 g Oktthracen wurden in je 20 ccm Eisessig suspendiert und mit je 0,5 g PtO_2 -Katalysator bis zur Sättigung hydriert. Dauer der Versuche 6- bzw. 2- bzw. 1,5 Stdn. Bei der Hydrierung des Anthra-

cens mußten im Laufe des Versuches (etwa nach Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff) nochmals 0.5 g Katalysator nachgegeben werden, da die Hydrierung sich zu sehr verlangsamte. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß man das PtO_2 erst mit Wasserstoff schüttelte bis zur völligen Reduktion, und dann die Substanz hinzugab. Es wurden aufgenommen bzw. 1660, 1200 und 710 ccm, entspr. 7 oder 5 oder 3 Molen. Am Ende der Hydrierung hatten sich aus der Eisessig-Lösung nadelförmige Krystalle ausgeschieden. Die Aufarbeitung der 3 Versuche geschah nach derselben Methode. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Erwärmen in Lösung gebracht, und der Katalysator durch Filtrieren von der Lösung getrennt. Die Eisessig-Lösung wurde mit Wasser verdünnt und der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff aus Methylalkohol umkrystallisiert. Lange, glänzende Nadeln oder quadratische Prismen mit abgeschrägten Enden, Schmp. 61.5° . Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie bei dem Isomeren. Ein Gemisch der Isomeren schmolz von $48-59^\circ$. Gut umkrystallisierbar aus Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig. Ausbeute über 90 %.

0.0394 g Sbst.: 0.1262 g CO_2 , 0.0448 g H_2O . — 0.0116 g Sbst. in 0.1226 g Campher: $\Delta = 20^\circ$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}$ (192.19). Ber. C 87.42, H 12.58, Molgew. 192.2. Gef. C 87.36, H 12.72, Molgew. 189.2.

Hydrierung des Anthracen-dihydrids-9.10.

1 Mol Anthracendihydrid + 1 Mol Wasserstoff: Die Mengen und Bedingungen werden genau so wie bei der Hydrierung des Anthracens gewählt. Trotzdem das Dihydrid in Eisessig viel leichter löslich ist als das Anthracen, geht die Hydrierung bedeutend langsamer voran (s. Tafel 1). Das Reaktionsprodukt besteht darum auch nicht aus Tethracen; da dieses leicht hydrierbar ist, sind aus ihm höhere Hydrierungsprodukte entstanden, und dafür ist mehr als die Hälfte des Dihydrids (66 %) unangegriffen geblieben. Die genaue Menge dieses unveränderten Dihydrids im Hydrierungsgemisch wird wieder, wie in dem oben beschriebenen Beispiel, durch Oxydation zu Anthrachinon ermittelt.

Durch sorgfältige fraktionierte Krystallisation aus Eisessig und aus Alkohol ließ sich ein großer Teil des Dihydrids aus dem Gemisch rein herausholen. Merkwürdigerweise wurden auch 0.04 g Anthracen gefunden. Die Nachprüfung des Ausgangsmaterials ergab, daß es frei von jeder Spur von Anthracen war. Es muß also eine Dehydrierung des Dihydrids eingetreten sein. Da sie unter dem Einfluß des Katalysators allein nicht erfolgt, muß man annehmen, daß ein Zwischenprodukt der Hydrierung unter dem Einfluß des Katalysators den Wasserstoff entreißt und selbst aufnimmt. Der hydrierte Anteil wurde nur als Öl erhalten, aus dem sich keine einheitliche Verbindung isolieren ließ. Der Wasserstoffgehalt (10.19 %) deutet darauf hin, daß die Hydrierung zum Teil über das Oktahydrid (9.75 % H) hinausgegangen ist.

Würde kein anderer Weg vom Anthracen zum Tethracen verlaufen als der über das Dihydrid, so müßte das Endergebnis der Hydrierung von 1 Mol Anthracen mit 2 Molen Wasserstoff das gleiche sein wie das von 1 Mol Dihydrid mit 1 Mol Wasserstoff. Das ist aber nicht der Fall; im ersten Beispiel verläuft die Hydrierung viel rascher, und die Hauptprodukte der Reaktion sind Tethracen und Oktthracen, neben etwa 13 % Dihydrid, etwas Anthracen und höheren Hydrierungsprodukten.

Hydrierung eines Gemisches von Anthracen und Anthracendihydrid.

Ansatz: 1.78 g Anthracen ($\frac{1}{100}$ Mol.), 1.8 g Dihydrid, 40 ccm Eisessig, 1.8 g Platin-Katalysator.

Man mußte mit der Möglichkeit rechnen, daß der langsame Verlauf der Hydrierung des Dihydrids gegenüber der des Anthracens auf ein im Dihydrid vorhandenes Katalysatorgift zurückzuführen sei. Dann sollte aber auch die Hydrierungsgeschwindigkeit bei der Hydrierung des Gemisches kleiner sein als beim Anthracen. Das ist, wie die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse zeigt, nicht der Fall; das Gemisch wird zunächst fast ebenso rasch hydriert, wie das Anthracen.

Wir haben, ähnlich wie es im ersten Beispiel beschrieben ist, in dem Hydrierungsprodukt die Menge des unveränderten Anthracens und die des Dihydrids bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Mole H ₂ pro Mol Anthracen	Anthracen in g	Dihydrid in g
1	0.9	1.9
2	0.3	2.0
3	—	1.9

Da bei der Hydrierung des reinen Anthracens nur ein kleiner Bruchteil der Menge Dihydrid entsteht, die sich im hydrierten Gemisch findet, so geht auch aus diesen Versuchen mit aller Deutlichkeit hervor, daß die Hydrierung des Anthracens zu Tetracen viel rascher erfolgt als die des Dihydrids.

Hydrierung von 1 Mol Tetracen mit 1 Mol Wasserstoff: Der Versuch wurde unternommen, um festzustellen, ob sich ein Hexahydrid als Zwischenprodukt fassen läßt.

Ansatz: 9.1 g ($\frac{1}{80}$ Mol) reines Tetracen, 50 ccm Eisessig, 1.3 g Platinoxyd-Katalysator. Aufnahme 1200 ccm H₂.

Das Reaktionsgemisch wird bis zum Sieden des Eisessigs erhitzt und die Lösung vom Katalysator abfiltriert. Das mit Wasser ausgefällte und getrocknete Reaktionsprodukt (9.05 g) wurde mit 9 g Pikrinsäure verschmolzen und die gepulverte Schmelze mit 250 ccm einer kalt gesättigten alkohol. Pikrinsäure-Lösung kräftig durchgeschüttelt. Der Rückstand wird abgesaugt und mit kalter Pikrinsäure-Lösung gut ausgewaschen. Er besteht im wesentlichen aus dem Pikrat unveränderten Tetracens. Aus ihm erhält man in der üblichen Weise 4.5 g rohes (Schmp. 95—102°) und daraus durch Umkrystallisation aus Methylalkohol 4 g reines (Schmp. 103°) Tetracen. Aus der vom Pikrat abfiltrierten Lösung werden mit verd. Natronlauge 4.5 g eines Reaktionsproduktes gefällt, das zur Hauptsache aus Okthracen¹⁴⁾ besteht (Sintern bei 65°, Schmelzen bei 72°). Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gewinnt man 4 g der reinen Verbindung vom Schmp. 73.5°. Hiernach ist es wenig wahrscheinlich, daß bei der katalytischen Hydrierung des Tetracens ein Hexahydrid¹⁵⁾ gebildet wird.

¹⁴⁾ Schroeter, a. a. O., S. 2014.

¹⁵⁾ Auch G. Schroeter hat es nicht beobachtet. Er findet (a. a. O., S. 2014), daß Tetracen mit gleichbleibender Geschwindigkeit zum Okthracen hydriert wird.

Perhydrierung des Anthracen-dihydrids-9.10.

Ansatz: 1.8 g Dihydrid, 1 g Platinoxid-Katalysator, 50 ccm Eisessig.

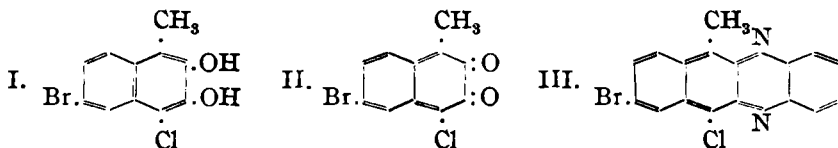
Die Hydrierung wird wie in den vorhergehenden Beispielen durchgeführt, mit dem Unterschied, daß man sie unterbricht, sobald man eine Ermüdung des Katalysators beobachtet. Man verdrängt dann den Wasserstoff durch Luft und fährt mit dem Schütteln fort. Nach 1 Stde. wird mit dem aktivierten Katalysator weiterhydriert, bis sich wieder Ermüdungs-Erscheinungen zeigen, worauf man von neuem mit Luft schüttelt usf. Es wurden im Laufe von 30 Stdn. rund 1500 ccm Wasserstoff aufgenommen, was einer Aufnahme von 6 Molen Wasserstoff auf 1 Mol des Ausgangsmaterials entspricht. Man filtriert die siedende Eisessig-Lösung vom Katalysator ab und extrahiert diesen mit Eisessig. Das aus der Lösung mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt wird aus Methylalkohol umkrystallisiert: 1.5 g farblose Nadeln, die scharf bei 61.5° schmelzen. Die Verbindung ist mit dem einen der oben beschriebenen Anthracen-perhydride identisch.

291. K. Fries und K. Schimmelschmidt: Über das angebliche 2.3-Chinon des Methyl-1-naphthalins; eine Richtigstellung.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 16. August 1932.)

Vor vielen Jahren berichtete der eine von uns¹⁾ über eine Verbindung, die aus dem Bleisalz des Brom-6-chlor-4-methyl-1-dioxy-2.3-naphthalins (I) mit Jod entsteht, und die er wegen der analytischen Ergebnisse und des chemischen Verhaltens für das Brom-6-chlor-4-methyl-1-naphthochinon-2.3 (II) hielt. Es waren vor allem zwei Tatsachen, die



für diese Auffassung sprachen, einmal die, daß durch Reduktion wieder die Dioxyverbindung (I) entsteht, und dann die bestechendere, daß mit *o*-Phenylendiamin sich glatt das lineare Naphthophenazin bildet, dem wir früher die Formel III zuschrieben²⁾.

Auffällig war allerdings, daß die Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Siedepunkts-Methode nur bei der Verwendung von Äthylacetat als Lösungsmittel zu Werten führten, die sich dem Molekulargewicht des Chinons II näherten; mit Benzol als Lösungsmittel wurden doppelt so hohe Werte gefunden. Man führte sie auf Assoziations-Erscheinungen zurück. Auch daß die oben erwähnte Reduktion zur Dioxyverbindung sich in sehr unvollkommener Weise vollzog, stand mit der Auffassung der Verbindung als Chinon schlecht in Einklang. Die angekündigte eingehende Untersuchung des angeblichen Chinons hat sich aus äußeren Gründen lange

¹⁾ Fries, B. 42, 3375 [1909].

²⁾ Aus leicht verständlichen Gründen müssen wir ihr heute die Formel VII zuerteilen; s. B. 58, 2847 [1925].