

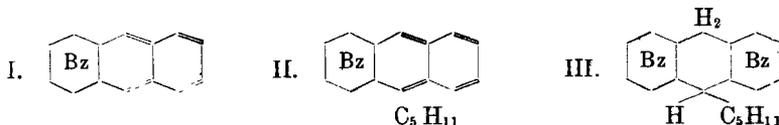
ist nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser für weitere Bestimmungen wieder bereit. Das schön grüne Filtrat wird mit $\frac{1}{10}$ -Permanganat titriert. Die Methode wurde mit unverdünntem und verdünntem Acetylen erprobt.

Angewandtes Acetylen		verbrauchtes KMnO ₄	gefundenes Acetylen	Fehler
ccm (0°, 760 mm)	mg			
5.24	6.13	4.70	6.11	- 0.3
7.19	8.41	6.50	8.45	+ 0.5
13.69	16.02	12.27	15.93	- 0.5
17.75	20.78	15.90	20.67	- 0.5
21.37	25.00	19.15	24.90	- 0.4
25.15	29.47	22.55	29.32	- 0.5
32.50	38.18	29.45	38.28	+ 0.3
36.38	42.57	32.80	42.64	+ 0.2

109. K. v. Auwers: Über die Konstitution des Anthracens.

(Eingegangen am 12. April 1920.)

Neben dem alten Graebe-Liebermannschen Symbol für das Anthracen hat in neuerer Zeit die zuerst von Armstrong¹⁾ vorgeschlagene »orthochoinoide« Formel (I.) in steigendem Maße Beachtung gefunden. So wurde sie von Hinsberg²⁾ aus Gründen, die der



Spannungstheorie entnommen waren, empfohlen und von K.H. Meyer³⁾ bei seinen Untersuchungen über das Anthranol und Anthrahydrochinon neben der Thieleschen Formel benutzt. Ferner zeigte Scholl⁴⁾, daß sich Bildungsweise und Eigenschaften gewisser Reduktionsprodukte des Flavanthrens nur verstehen lassen, wenn man für das Anthracen eine orthochoinoide Struktur annimmt, und wies zugleich darauf hin, daß auch die farbige Natur vieler einfacher Anthracen-Derivate für diese Auffassung spreche⁵⁾. Wohl den stärksten Beweis für die chinoide Natur des Anthracens hat aber Schlenk⁶⁾ erbracht, indem er feststellte, daß dieser Kohlenwasserstoff mit besonderer Leichtigkeit Natrium anlagert, eine Tatsache, die mit der alten Formel unvereinbar erscheint.

¹⁾ B. 24, R. 728 [1891]. ²⁾ A. 319, 282 ff. [1901]

³⁾ A. 339, 37 [1911]; 396, 133, 152 [1913]. ⁴⁾ B. 41, 2311 ff. [1908].

⁵⁾ Vergl. auch Kehrman, B. 27, 3349 [1894]. ⁶⁾ B. 47, 479 [1914].

Diesen chemischen Beweisen für die neue Formulierung des Anthracens läßt sich ein physiko-chemischer anreihen.

Vergleicht man beide Formeln vom spektrochemischen Standpunkt aus miteinander, so darf man von einem Anthracen mit *para*-Bindung im mittleren Ring ein ähnliches optisches Verhalten erwarten, wie es die einfachen Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe zeigen, denn die beiden Benzolkern in jener Formel sind derart von einander getrennt, daß keine aktiven Konjugationen bestehen; die *para*-Bindung aber sollte nach Analogien entweder gar keinen, oder höchstens einen schwach exaltierenden Einfluß ausüben. Dagegen enthält das neue Symbol eine fortlaufende Kette von 4 konjugierten Doppelbindungen, die sich nicht neutralisieren können, und wenn auch dieses System zweimal gestört ist und durch seine Lage in Ringen vermutlich nicht zur vollen Wirkung gelangen kann¹⁾, so wird doch zweifellos ein derartiger Körper durch starke Exaltationen des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens ausgezeichnet sein.

Das Anthracen selber ist wegen seines hohen Schmelzpunktes für die spektrochemische Untersuchung ungeeignet, denn Bestimmungen in Lösungen, wie sie Chilesotti²⁾ in Naphthalin angestellt hat, geben nach vielfacher Erfahrung wegen der vorläufig unbekannt Beziehungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel keinerlei Gewähr für richtige Ergebnisse. Es mußte vielmehr ein Anthracen-Derivat mit genügend niedrigem Schmelzpunkt im homogenen Schmelzfluß untersucht werden, und außer ihm auch seine Dihydroverbindung, damit durch den Versuch festgestellt wurde, daß tatsächlich ein Abkömmling des Anthracens mit zwei Benzolkernen ohne aktive Konjugationen sich spektrochemisch wie ein einfaches Benzol-Derivat verhält.

Ein passendes Körperpaar bot sich in dem bei 59° schmelzenden *ms-i*-Amyl-anthracen (II) und der zugehörigen öligen Dihydroverbindung (III), die sich nach den von Liebermann³⁾ gegebenen Vorschriften ohne besondere Schwierigkeiten in reinem Zustand gewinnen lassen.

Im Folgenden sind die spezifischen Exaltationen für beide Verbindungen zusammengestellt, wie sie sich als Mittelwerte aus je zwei Beobachtungsreihen ergeben haben. Für das Amyl-anthracen sind die Werte einmal für die Formel mit der *para*-Bindung, das andere Mal für das chinoide Schema berechnet.

¹⁾ Vergl. Auwers, A. 415, 98 [1918]. ²⁾ G. 30, I, 156 [1900].

³⁾ A. 212, 104, 79 [1882].

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Dihydro- <i>i</i> -amyl-anthracen	+ 0.41	+ 0.42	+ 5 %	+ 25 %
<i>i</i> -Amyl-anthracen (6 $\overline{\text{I}}$)	+ 3.98	+ 4.28	+ 192 %	—
» » (7 $\overline{\text{I}}$)	+ 3.30	+ 3.58	+ 172 %	—

Die Zahlen reden eine Sprache, wie sie klarer nicht gedacht werden kann. Das Dihydro-Derivat, das man sich aus zwei Molekülen eines *o*-Dialkyl-benzols zusammengesetzt denken kann, besitzt Exaltationen der Refraktion und Dispersion, die doppelt so groß sind, wie bei jenen einfachen Kohlenwasserstoffen, denn für *o*-Xylol, *o*-Äthyl-toluol, *o*-Propyl-toluol und *o*-Cymol wurden folgende Mittelwerte der spezifischen Exaltationen gefunden¹⁾:

$$+ 0.21 \quad + 0.20 \quad + 13 \% \quad + 14 \%$$

Die optische Wirkung der beiden Benzolkerne im Dihydro-amyl-anthracen summiert sich also.

Treten zwei *meso*-ständige Wasserstoffatome aus, so schnellen die Zahlen außerordentlich in die Höhe. Daß dies der Einfluß einer *para*-Bindung sei, ist vollkommen ausgeschlossen. Auch für die Formel mit 7 Doppelbindungen berechnen sich noch sehr hohe Exaltationen; dies entspricht aber, wie bemerkt, durchaus der angenommenen Struktur, wie ein Vergleich etwa mit dem Phenyl-butadien und seinen Homologen oder gewissen Cinnamyliden-Verbindungen lehrt²⁾.

So entscheidet die Spektrochemie eindeutig zu Gunsten der chinoiden Formel des Anthracens und bestätigt damit die Schlüsse, zu denen die neueren chemischen Forschungen geführt haben.

Frl. A. Frühling und Hrn. H. Gerlt, die mich bei dieser Untersuchung unterstützten, sage ich meinen besten Dank.

Versuche.

ms-i-Amyl-anthracen (248.26).

Die Substanz wurde genau nach den Vorschriften von Liebermann dargestellt und besaß die in der Literatur angegebenen Eigenschaften. Nur wurde der Schmelzpunkt bei 58° statt bei 59° gefunden.

Es wurden zwei Bestimmungsreihen mit dem gleichen Präparat aus geführt.

¹⁾ Auwers, A. 419, 99 [1919].

²⁾ Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 72, 73, 91 [1911].

Ia. $d_4^{76.5} = 0.9982$. — $n_\alpha = 1.62353$, $n_D = 1.63475$, $n_\beta = 1.67008$
bei 76.5° .

Ib. $d_4^{74.4} = 0.9987$; daraus $d_4^{71.1} = 1.0017$. — $n_\alpha = 1.62491$, $n_D = 1.63636$,
 $n_\beta = 1.67152$ bei 71.1° .

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{19}H_{20}$ $\overline{17}$	79.49	80.07	1.89
Gef. { Ia	87.76	89.02	5.15
{ Ib	87.60	88.88	5.13
EM (Mittel)	+ 8.19	+ 8.88	+ 3.25
EΣ »	+ 3.30	+ 3.58	+ 172 %

Dihydro-*ms-i*-amyl-anthracen (250.28).

Auch diesen Körper gewann man nach den Angaben von Liebermann. Das einmal im Vakuum destillierte Präparat (Ia) besaß eine Dichte, die der von Liebermann gefundenen nahe lag; nach der zweiten Destillation (Ib) war sie etwas geringer. Im übrigen entsprach die Substanz der Liebermannschen Beschreibung.

Ia. $Sdp_{.73} = 202^\circ$. — $d_4^{45.1} = 1.0022$. — $d_4^{20} = 1.025$; Liebermann:
1.028. — $n_\alpha = 1.56091$, $n_D = 1.56584$, $n_\beta = 1.58047$ bei 45.1° . — n_D^{20}
= 1.5771.

Ib. $Sdp_{.17} = 201-205^\circ$. — $d_4^{44.4} = 0.9940$. — $d_4^{20} = 1.016$. — n_α
= 1.55791, $n_D = 1.56261$, $n_\beta = 1.57651$, $n_\gamma = 1.58868$ bei 44.4° . — n_D^{20}
= 1.5736.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{19}H_{22}$ $\overline{6}$	79.99	80.54	1.80	2.91
Gef. { Ia	80.86	81.44	2.31	—
{ Ib	81.17	81.73	2.21	3.65
EM (Mittel)	+ 1.03	+ 1.05	+ 0.46	+ 0.74
EΣ »	+ 0.41	+ 0.42	+ 25 %	+ 25 %

Marburg, Chemisches Institut.