

erhaltene Dodekahydro-triphenylen, $C_{18}H_{24} = \text{---}^{\text{24}}$, Schmp. 232 bis 233⁰ (korr.). Im Sublimationskolben hinterbleibt eine kleine Menge eines intensiv gelben, krystallinischen Körpers, der nicht ganz einheitlich ist, aber durch Krystallisation aus Benzol einheitliche gelbe Blättchen, Schmp. 320⁰ (im zugeschmolzenen Rohr), ergibt, in Benzol-Lösung ein schwarzgrünes Pikrat, Schmp. 198—201⁰, liefert, also wohl ein polycyclisches, aromatisches Kohlenstoffgerüst enthalten muß.

Der nach Abtrennung dieser Körper im Äther gelöst bleibende Rückstand ist ein sehr viscoses, hochsiedendes Öl, dessen Menge rd. 10 g beträgt. Bei Destillation mit etwas $AlCl_3$ im Vakuum liefert dieses Öl kleine, durch Siedepunkt und Geruch deutlich erkennbare Mengen Tetralin, ferner Okthracen und Oktanthren, ein Zerfall, welcher der Spaltung des Phenyl-tetralyl-butans in 2 Mol. Tetralin konform ist und darauf hindeutet, daß das Öl ein Gemisch von Phenyl-bis-okthracenylbutan, $C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{14}H_{17})_2$, und Tetralyl-oktanthrenyl-butan, $C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{14}H_{17}$, ist, welches der Theorie zufolge (s. allgem. Teil, Schema e) auch das Vorprodukt der Bildung des Dodekahydro-triphenylens sein muß.

c) Umlagerung des Oktanthrens in Okthracen usw.

10 g reines Oktanthren wurden mit 0.5 g $AlCl_3$ versetzt und unter Turbinieren 4 Stdn. auf dem Wasserbade bei 80⁰ digeriert und das Reaktionsprodukt sodann in der gleichen Weise behandelt wie oben. Das bei 167—170⁰ bei 14 mm erhaltene Destillat (9 g) erwies sich als Gemenge gleicher Teile Okthracen und Oktanthren; der Rückstand der Destillation ergab auch hier Dodekahydro-triphenylen, kleine Mengen eines gelben Kohlenwasserstoffs und ein hochsiedendes, viscoses Öl, sodaß die prozentische Zusammensetzung des Reaktionsgemisches dieselbe ist, gleichgültig ob man von Okthracen oder von Oktanthren ausgeht.

390. G. Schroeter: Über Hydrierung des Anthracens.

[Aus d. Chem. Institut d. Tierärztl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 1. September 1924.)

Im Schrifttum ist eine beträchtliche Anzahl von Arbeiten und Anmerkungen über hydrierte Anthracene zu finden, aber wenige der beschriebenen Produkte sind in reinem Zustande erhalten, und für keines ist bisher ein ganz einwandfreier Strukturbeweis erbracht worden.

1. Dihydro-anthracen, $C_{14}H_{12}$, Schmp. 108.5⁰, ist aus Anthracen mit Natrium oder Natrium-amalgam und Alkoholen oder flüssigem NH_3 ¹⁾, sowie mit HJ²⁾, aus Anthrachinon mit HJ³⁾ oder Zink und HCl⁴⁾ erhalten worden. Als Strukturbeweis kann die letztere Bildungsweise des Dihydro-anthracens nicht betrachtet werden, weil bei der Reduktion des Anthrachinons als Zwischenprodukt Meso-dihydro-anthranol, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH(OH) \end{matrix} > C_6H_4$, auftritt, das bekanntlich leicht Wasser abspaltet und in Anthracen

²⁴⁾ In diesem Zeichen bedeutet der wagerechte Strich den Benzolkern, die 3 Bogen die 3 ringförmig angegliederten Tetramethylen-Gruppen (vergl. a. A. 426, 37, 108).

¹⁾ C. r. 159, 70 [1900].

²⁾ B. 20, 3076 [1887].

³⁾ A. 212, 5 [1882].

⁴⁾ B. 47, 684 [1914].

kann daher auch bei der Reduktion des Anthrachinons das unmittelbare Vorprodukt der Bildung des Dihydro-anthracens sein. Ähnliche Betrachtungen gelten auch für die bekannten Umwandlungen des Dihydro-anthracens, welche durchweg so gedeutet werden können, daß zunächst Anthracen entsteht, und dieses dann weiter verändert wird. Bei verschiedenen Synthesen des Anthracens ist Meso-dihydro-anthracen als hypothetisches Zwischenprodukt angenommen, z. B. bei der Anthracen-Synthese aus Benzylchlorid oder *o*-Benzyl-benzylchlorid^{5) 6)}, aber nicht isoliert worden⁷⁾. Es ergibt sich demnach, daß ein exakter Beweis für die übliche Annahme der Meso- oder 9.10-Stellung der H-Atome im Dihydro-anthracen nicht vorliegt, obschon der Umstand, daß nach den verschiedenen oben erwähnten Methoden stets das gleiche Dihydro-anthracen entsteht, für die bevorzugte symmetrische Lage der beiden eintretenden H-Atome spricht. Wohl aber ist ein solcher Beweis für einige Dihydro-anthracen-Derivate als gegeben anzunehmen: β -Anthramin z. B. hat nicht den Charakter eines rein aromatischenamins, indem es sich nicht in Salzsäure löst und nicht diazotierbar ist; man muß dem β -Anthramin also eine Formel geben, welche nicht eine normale Aminogruppe enthält, sondern etwa die eines Parachinoids (s. u.). Bei der Reduktion des β -Anthramins zu Dihydro-anthramin aber nimmt letzteres den Charakter eines regelrechten aromatischenamins an, was durch Aufnahme von Wasserstoff an der Mesogruppe seine Erklärung findet⁸⁾:



Wenn es also gelingt, Dihydro- β -anthramin in gewöhnlicher Weise zu entaminieren, so muß das so zu erhaltende Dihydro-anthracen das Meso- oder 9.10-Derivat sein. Wegen der Bedeutung, welche die Dihydro-anthracen-Formel für weitere Betrachtungen dieser Arbeit hat, haben wir uns dieser Mühewaltung unterzogen⁹⁾: Dihydro-anthramin wurde diazotiert, zu Dihydro-anthryl-hydrazin reduziert und dieses mit Kupfersulfat verkocht; das so erhaltene Meso-dihydro-anthracen erwies sich mit dem bekannten Dihydro-anthracen identisch, wodurch dessen Struktur als $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ bewiesen ist.

2. Tetrahydro-anthracen, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$, Schmp. 103–105⁰, entsteht nach Ipatiew durch katalytische Hochdruck-Reduktion aus Anthracen¹⁰⁾; Struktur unbekannt (s. w. u.).

3. β -Tetrahydro-anthracen, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$, Schmp. 89⁰, ist aus Anthracen katalytisch nach der Sabatierschen Methode erhalten worden, soll leicht Anthracen zurückbilden¹¹⁾; Struktur unbekannt (s. w. u.).

4. γ -Tetrahydro-anthracen, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$, Schmp. 101⁰, ist durch Reduktion des sog. „Dihydro-oxanthranols“ durch Kochen mit HJ erhalten worden¹¹⁾; seine Struktur ist, wie aus den weiter unten anzustellenden Betrachtungen folgt, bisher falsch gedeutet worden.

⁵⁾ A. 139, 308 [1866]. ⁶⁾ B. 7, 276 [1874]. ⁷⁾ Am. 2, 394 [1880].

⁸⁾ Ähnliche Beziehungen müssen auch zwischen β -Anthranol und Dihydro- β -anthranol bestehen.

⁹⁾ In Gemeinschaft mit Dr. Kresse.

¹⁰⁾ B. 41, 998 [1908]. ¹¹⁾ Bl. [4] 1, 723, 705 [1907].

5. Hexahydro-anthracen, $C_{14}H_{16}$, Schmp. 66.5° , durch Umwandlung von Oktahydro-anthracen erhalten¹¹⁾, muß, falls es ein einheitlicher Körper sein sollte, wie gleichfalls aus den späteren Betrachtungen hervorgeht, anders als bisher formuliert werden.

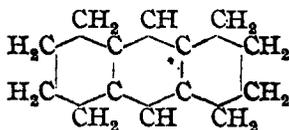
6. Oktahydro-anthracen, $C_{14}H_{18}$, Schmp. 71° , aus Anthracen oder Anthrachinon durch katalytische Reduktion nach Sabatier erhalten¹²⁾, ist das am eingehendsten untersuchte Hydro-anthracen-Derivat, seine Struktur aber völlig falsch gedeutet worden, wie unten gezeigt wird.

7. Dekahydro-anthracen, $C_{14}H_{20}$, Schmp. $73-74^{\circ}$, soll nach Ipatiew mit obigem Oktahydro-anthracen nicht identisch sein¹²⁾; Ipatiew hat es aus Anthracen bzw. Tetrahydro-anthracen (s. o.) durch Hochdruck-Reduktion erhalten. Struktur unbekannt.

8. Dekahydro-anthracen, $C_{14}H_{20}$, Schmp. $52-53^{\circ}$, aus Anthracen mit HJ bei 250° in 6 Stdn.¹⁴⁾; Struktur unbekannt.

9. Tetradekahydro-anthracen (Perhydro-anthracen), $C_{14}H_{24}$, Schmp. 88° , nebst flüssigen Produkten der gleichen empirischen Zusammensetzung, sind aus Anthracen mit HJ bei 250° in 12 Stdn.¹⁴⁾, und durch katalytische Reduktion sowohl nach Sabatier¹²⁾ als nach Ipatiew¹³⁾ gewonnen worden. Über die Strukturmöglichkeiten, insbesondere die große Zahl der in Verfolg der Sachse-Mohrschen Anschauungen möglichen raumisomeren Formulierungen sind schon in der vorigen Abhandlung Betrachtungen angestellt worden, woselbst auch ein bei der katalytischen Einwirkung von $AlCl_3$ auf Tetralin gewonnener Körper als stereoisomeres Perhydro-anthracen, Schmp. 93° , angesprochen wurde¹⁵⁾.

In der vorigen Abhandlung¹⁵⁾ wurde die Bildung eines Oktahydro-anthracens aus Tetralin durch katalytische Einwirkung von Aluminiumchlorid beschrieben; die Formulierung dieses Bildungsvorganges machte es wahrscheinlich, daß unter den vielen für ein Oktahydro-anthracen möglichen Formeln — es gibt deren mindestens 20¹⁶⁾ — die eines symmetrischen Oktahydroderivates allein in Betracht käme.



Um festzustellen, ob das gleiche Oktahydro-anthracen auch bei der Hydrierung des Anthracens gebildet wird, ist diese Hydrierung nach meinem Verfahren untersucht worden mit dem Resultat, daß in geeigneter Weise gereinigtes Anthracen bei ähnlicher Behandlung, wie früher bei der Reduktion des Naphthalins beschrieben worden ist¹⁷⁾, mit außerordentlicher Leichtigkeit¹⁸⁾ das gleiche Produkt gibt, welches aus Tetralin mit $AlCl_3$ gewonnen wird. Hierdurch ist das Oktahydro-anthracen = Okthracen ein auch in großem Maßstabe leicht zugängliches Produkt geworden.

Dies ist ein auch theoretisch bemerkenswertes Resultat besonders dann, wenn das Okthracen sich wirklich gemäß obiger Formel als symmetrisch

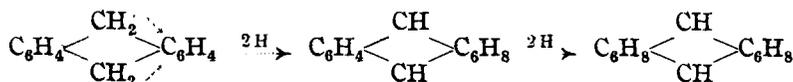
¹¹⁾ Bl. [4] 1, 121, 701 [1907]. ¹³⁾ B. 41, 998 [1908].

¹⁴⁾ B. 21, 2510 [1888]. ¹⁵⁾ s. S. 1998.

¹⁶⁾ vergl. Godchot (l. c.), der fälschlich nur 6 Isomeren für möglich hält.

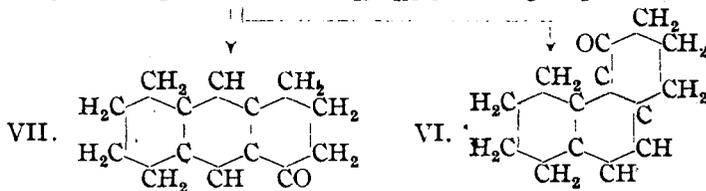
¹⁷⁾ A. 426, 11 [1921]. ¹⁸⁾ D. R. P. 325721.

konstituiert erweist. Denn, da bei gelinder Reduktion nach den verschiedensten Methoden sich nach den bisherigen Erfahrungen stets zunächst Mesodihydro-anthracen bildet, wie wir oben bewiesen haben, so muß bei der weiteren katalytischen Reduktion der Übergang des Mesoderivates in Okthracen — und auch schon in das weiter unten zu beschreibende Tethracen, $C_{14}H_{14}$ — notwendig von einer Wasserstoff-Wanderung im Sinne der Pfeile:



begleitet sein.

Da aber die Aluminiumchlorid-Synthese des Okthracens aus Tetralin ein verwickelter Vorgang ist, und die umlagernde Wirkung des $AlCl_3$ auch Wasserstoff-Verschiebungen mit sich bringen kann¹⁹⁾, ist diese Synthese als Strukturbeweis nicht anzusehen. Zur Erlangung dieses Beweises wurde daher der Weg des schrittweisen Aufbaues des Okthracens aus Tetralin begangen. Dieser Aufbau ließ sich unter Vermeidung irgendwelcher umlagernder Reagenzien glatt durchführen und ergab in seinem Verlauf auch eine ebensolche Synthese des symm.-Oktahydro-phenanthrens oder Oktanthrens¹⁸⁾ und somit auch für dieses den Strukturbeweis. Der Gang dieser Synthese war der folgende: Tetralin (I) gibt mit Chlor-acetylchlorid und etwas P_2O_5 2 isomere Chloracetyl-tetraline: 1- und 2-Tetralacylchlorid genannt, die sich leicht trennen lassen. 2-Tetralacylchlorid (II), dessen Substituenten-Stellung durch Abbau zu der bekanntesten 2-Tetralin-carbonsäure (2-Tetroesäure) bewiesen wurde, kondensiert sich mit Na-Malonester leicht zu 2-Tetralacyl-malonester (III), der durch Verseifung und CO_2 -Abspaltung 2-Tetroyl-propionsäure (IV) liefert, welche letztere mit Zink und Salzsäure 2-Tetralyl-buttersäure (V) bildet. Das Chlorid dieser Säure gibt ohne Kondensationsmittel beim Erwärmen unter HCl-Abspaltung ein Gemisch zweier cyclischer Ketone: neben 4-Oktanthrenon (VI) 1-Okthracenon (VII), welche mittels ihrer Semicarbazone getrennt werden, und das 1-Okthracenon liefert durch Reduktion mit Zink und Salzsäure das 1-Okthracen (symm. Oktahydro-anthracen), identisch mit dem aus Tetralin und $AlCl_3$ und aus Anthracen durch katalytische Reduktion gewonnenen Produkt, und ebenso gibt das 1-Oktanthrenon das Oktanthren (symm. Oktahydro-phenanthren):

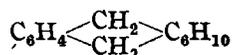


Andrerseits gibt das Okthracen durch Oxydation wieder Okthracenon (VII) und ebenso das Oktanthren Oktanthrenon (VI).

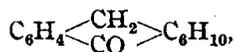
¹⁹⁾ s. d. vorige Abhandl.

Das Ergebnis dieser Synthese führt zu einer weitgehenden Kritik der Angaben M. Godchots, welche dieser in einer Reihe von Experimentalarbeiten und schließlich in einer Monographie über das Oktahydro-anthracen niedergelegt hat²⁰⁾: Die Eigenschaften des Oktahydro-anthracens nach den Beschreibungen Godchots weichen von den unsererseits beobachteten Eigenschaften des Okthracens in einigen Punkten ab: Godchot gibt als Schmelzpunkt 71° an, während wir bei reinen Produkten den Schmelzpunkt 73—74° fanden; Godchot gibt ferner eine blaue Fluoreszenz der Lösungen an, die wir bei Lösungen des reinen Okthracens nicht beobachteten, und schließlich soll nach Godchot das Oktahydro-anthracen ein Pikrat, Schmp. 80°, liefern, während wir mit Okthracen kein Pikrat erhalten konnten. Aber es ist berechtigt, diese Abweichungen nicht für wesentlich zu halten; die kleine Schmelzpunktdifferenz ist belanglos, Fluoreszenz kann bekanntlich auch durch kleine Verunreinigungen hervorgerufen werden, und die Angabe der Pikrat-Bildung beruht vielleicht darauf, daß Godchot mechanische Mischungen für einheitlich gehalten hat. Die Identität der beiden Produkte, des Godchotschen Oktahydro-anthracens und unseres Okthracens geht mit Sicherheit aus dem gleichen Verhalten bei der Oxydation mit Chromsäure und bei der Bromierung hervor.

Godchot kommt nach Erörterung einiger der für ein Oktahydro-anthracen möglichen Formulierungen (s. oben) zu dem Schluß, daß seinem Produkt die Formel

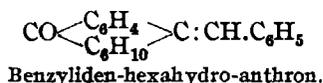
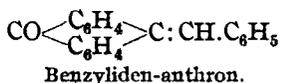


zukommen, es daher einen perhydrierten neben einem dihydrierten Benzolkern enthalten müsse, insbesondere deshalb, weil es durch Chromsäure zu einem Keton, das Godchot „Hexahydro-anthron“ nennt und folgenderart formuliert



oxydiert wird. Die Strukturauffassung dieses sog. „Hexahydro-anthrons“ bildet den Angelpunkt der Godchotschen Arbeiten und der daraus gezogenen Folgerungen über die Struktur der gesamten Substanzen dieser Körperreihe.

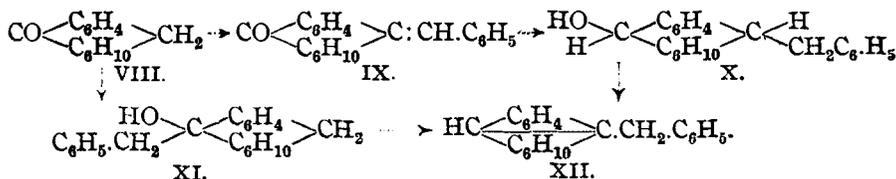
Wie die Benennung „Hexahydro-anthron“ zeigt, stellt Godchot diesen Körper mit dem Anthron in Parallele; wie dieses mit Benzaldehyd das Benzyliden-anthron, so liefert, vermeintlich analog, das „Hexahydro-anthron“ ein „Benzyliden-hexahydro-anthron“.



Wenn aber diese Formel analogie nicht ganz oberflächlich betrachtet wird, muß sie auffallend erscheinen; denn durch die Perhydrierung des einen aromatischen Kerns müßte Anthron seinen eigentümlichen Charakter, insbesondere die Beweglichkeit der H-Atome der mittleren CH₂-Gruppe verloren haben und damit auch die leichte Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden. Aber Godchot glaubt doch einen Beweis für seine Formulierung erbracht

²⁰⁾ M. Godchot, Contribution à l'études des hydrures d'anthracene, Paris 1907.

zu haben. Er gibt nämlich an, daß ein bei der Reduktion des „Benzylidenhexahydro-anthrone“ (IX) entstehender sekundärer Alkohol (X) durch H_2O -Abspaltung einen Kohlenwasserstoff (XII) liefere, und daß der gleiche Kohlenwasserstoff auch entstehe, wenn „Hexahydro-anthron“ (VIII) mit Benzyl-magnesiumchlorid behandelt, und ein hierbei entstehender tertiärer Alkohol (XI) zur Wasserabspaltung gebracht wird:



Wenn die Identität dieses auf zwei Wegen gewonnenen Kohlenwasserstoffs „Benzyl-hexahydro-anthracen“ (XII) richtig wäre, dann hätte die Godchotsche Formulierung allerdings etwas Bestehendes. Aber die von Godchot behauptete Identität ist, wie wir nachweisen werden, unzutreffend; die beiden Kohlenwasserstoffe, welche sich aus dem sekundären Alkohol (X) einerseits und dem tertiären Alkohol (XI) bilden, haben nur das gemeinsam, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur Öle sind. Ihre Siedepunkte unter 13 mm Druck liegen schon 12° auseinander; die Angabe Godchots, daß beide Kohlenwasserstoffe das gleiche Pikrat, Schmp. 120° , geben, ist unzutreffend; anscheinend hat Godchot in beiden Fällen Pikrinsäure (Schmp. 121°) in Händen gehabt. Daß er für die beiden sog. „Pikrate“ auf Benzyl-hexahydro-anthracen-Pikrat stimmende Analysen angibt, ist freilich sehr bedenklich!

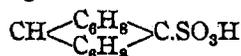
Was den Godchotschen Formulierungen schließlich allen Boden entzieht, ist unsere Beobachtung, daß das sog. „Hexahydro-anthron“ mit dem oben beschriebenen, aus 2-Tetraalylbuttersäurechlorid durch Erwärmen synthetisch erhaltenen 1-Okthracenon (VII) identisch ist; es gleicht dem letzteren in Schmelzpunkt und Siedepunkt, sowie im Schmelzpunkt des Semicarbazons und des Oxims, und wir haben denselben Körper, wie schon erwähnt, aus Okthracen durch Oxydation mit Chromsäure, genau den Godchotschen Vorschriften für Oxydation des nach Sabatier gewonnenen Oktahydro-anthracens folgend, gewonnen. Die Identität ist also außer Zweifel, und das Gebäude der Godchotschen Formulierungen fällt damit in allen Teilen zusammen, weil eben „Hexahydro-anthron“ vielmehr 1-Okthracenon ist.

Wir können, um nicht weitläufig zu werden, die Konsequenzen der Godchotschen Irrtümer nicht in alle Einzelheiten seiner umfangreichen Arbeiten verfolgen; denn fast alle dort beschriebenen Körper, welche meist schon in die Hand- und Lehrbücher übergegangen sind, sind falsch formuliert, und teilweise ist auch die Richtigkeit der experimentellen Angaben mindestens zweifelhaft.

Nur zwei Beispiele mögen für die letztere Behauptung angeführt werden, weil es sich hierbei um wichtige Charakterisierungen des Okthracens handelt:

1. Godchot gibt an, bei — anscheinend längerem — Erwärmen seines Oktahydro-anthracens mit konz. Schwefelsäure eine Oktahydro-anthracensulfonsäure in Form ihres leicht löslichen Ba-Salzes erhalten zu haben; die freie Sulfonsäure soll nicht beständig sein, sondern sich beim Eindampfen

der wäßrigen Lösung unter Abspaltung von Schwefelsäure und Bildung von Kohle zersetzen. Abgesehen davon, daß sich in den Godchotschen Analysen des Ba-Salzes dieser Sulfonsäure ein Fehler findet²¹⁾, hat Godchot den Sulfierungsprozeß unvollkommen beobachtet: Okthracen (= symm.-Oktahydro-anthracen) wird nämlich durch konz. Schwefelsäure innerhalb weniger Minuten in eine in Schwefelsäure schwerlösliche Sulfonsäure verwandelt, der nach Feststellung der Struktur des Okthracens nur die Formel



zukommen kann. Diese Sulfonsäure ist beständig, aus Salzsäure umkristallisierbar. Allerdings wird sie durch vielstündiges Kochen mit rauchender Salzsäure quantitativ wieder in Okthracen und Schwefelsäure hydrolysiert; ihre Salze sind aber nicht leicht löslich, sondern in kaltem und z. T. auch in heißem Wasser schwer löslich und vortrefflich kristallisierbar. Was Godchot in Händen hatte, ist vermutlich ein durch zu langes Einwirken der heißen Schwefelsäure gebildetes Oxydationsprodukt der wahren Okthracensulfonsäure, zu dem man bei oberflächlicher Arbeitsweise gelangen kann²²⁾.

2. Godchot gibt an²³⁾, daß sein Oktahydro-anthracen bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton-Lösung oder Wasser nur Phthalsäure ergebe; auch dieses Ergebnis beruht wahrscheinlich auf unzuverlässiger Versuchsanordnung, indem Godchot die Oxydationsflüssigkeit stets sauer gehalten hat. Bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler oder alkalischer Lösung erhält man vielmehr, wie zu erwarten war, nachdem ich die Struktur des Okthracens festgestellt hatte, in sehr glatter Reaktion Pyromellitsäure oder Benzol-1.2.4.5-tetracarbonsäure²⁴⁾. Das sich daraus ergebende Verfahren, entweder aus Tetralin (s. die voranstehende Abhandlung) oder aus Anthracen über Okthracen Pyromellitsäure darzustellen, zeigt den Weg zur Gewinnung dieser bislang sehr schwer zugänglichen Säure im Großen. Von den mannigfachen Umwandlungen sei hier die Umlagerung in *p*-Diaminoterephthalsäure (H_2N)₂[2.5]C₆H₂[1.4](COOH)₂ erwähnt, weil sich im Schrifttum²⁵⁾ die Bemerkung findet, „daß der Hofmannsche Abbau beim Pyromellitsäureimid, selbst unter Anwendung von Vorsichtsmaßregeln, nur schlecht gelinge, die Ausbeuten sehr schlecht seien, die Identifizierung der Reaktionsprodukte nicht einwandfrei erfolgen konnte“. Bei unserer Arbeitsweise gelangt man aber praktisch quantitativ vom Pyromellitimid zur reinen, freien *p*-Diaminoterephthalsäure, über die sich im Schrifttum²⁶⁾ nur kurze Bemerkungen finden; ich möchte dieser jetzt gleichfalls leicht zugänglichen Säure die Nebenbezeichnung Tereanilsäure geben.

²¹⁾ Bl. [4] 1, 702. Godchot gibt dort an: 14.12% S gefunden und 14.39% S berechnet; tatsächlich enthält ein Ba-Salz der Formel (C₁₄H₁₇.SO₃)₂Ba 9.89% S.

²²⁾ Irrtümlich sagt daher Schrauth (Z. Ang. 37, 402 [1924]), daß „die Okthracensulfonsäure schon von Godchot beschrieben worden sei“

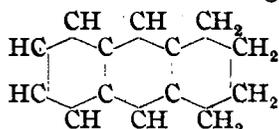
²³⁾ Bl. [4] 1, 121 [1907].

²⁴⁾ Die Veröffentlichung dieser Feststellung, die wir natürlich längst gemacht hatten, hat v. Braun (B. 57, 681 [1924]) vorweggenommen, obschon ich Hrn. v. Braun bei einer schon vor längerer Zeit stattgehabten Konferenz gebeten hatte, das Studium der Oxydation des Okthracens und Oktanthrens mir noch so lange zu überlassen, bis ich mein experimentelles Material ausführlich veröffentlicht haben würde.

²⁵⁾ M. 35, 399 [1914].

²⁶⁾ B. 21, 1765 [1888]; ausführlicher sind die Ester dieser Säure untersucht (A. v. Bayer, u. a. m.).

Ich kehre nun zu den obigen Betrachtungen über die Vorgänge bei der katalytischen Reduktion des Anthracens zurück: Es könnte ein Zweifel bestehen darüber, ob sich bei der katalytischen Reduktion, wie bei den anderen gelinden Reduktionsmethoden des Anthracens, wirklich zunächst Mesodihydro-anthracen bildet. Es wurde daher die Reduktion des Anthracens nach meiner Methode mit wenig Wasserstoff untersucht; es ist schwierig, den Punkt festzuhalten, an welchem nur 2 H-Atome aufgenommen sind, weil, einmal in Gang gebracht, die Reduktion des reinen Anthracens mit staunenswerter Geschwindigkeit vor sich geht. Immerhin gelang es, wenigstens ein Gemisch von Di- und Tetrahydro-anthracen festzuhalten und dadurch zu trennen, daß das erstere bekanntlich keine Neigung zur Pikrat-Bildung zeigt, während das Tetrahydro-anthracen ein schönes, in rotgelben Nadeln krystallisierendes Pikrat bildet: das so gewonnene Dihydro-anthracen erwies sich identisch mit dem einzigen bisher bekannten, oben als Mesoderivat erwiesenen Dihydro-anthracen, $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$, es geht aber mit mehr Wasserstoff sehr schnell in ein Tetrahydro-anthracen und dann in Okthracen über. Dieses Tetrahydro-anthracen ist, formell betrachtet, ein Analogon des Tetralins, und es gelingt, jenes als Hauptprodukt vorsichtiger Reduktion des Anthracens sowohl als des Dihydro-anthracens festzuhalten; auch kann es aus Okthracen durch Dehydrierung mit Schwefel erhalten werden (s. voranstehende Abhandlung). Es ist 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen, und ich benenne es in Analogie zum Tetralin Tethracen,



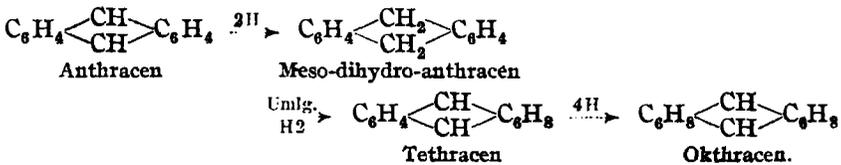
Schon die Pikrat-Bildung macht wahrscheinlich, daß dieses Tethracen ein Naphthalin-Derivat ist; bewiesen wurde dies durch die Ergebnisse der Oxydation: mit Chromsäure bildet sich nicht etwa 1-Tethracenon, also ein den α -Tetralonen, dem 1-Okthracenon usw. analoges Keton, sondern ein Chinon, Tethracenchinon oder 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrachinon-9.10, $C_{14}H_{12}O_2$, ein Analogon des gewöhnlichen Anthrachinons, welches z. B. wie letzteres mit Zinkstaub und Alkali die Liebermannsche Reaktion liefert. Dieses Verhalten des Tethracens erinnert an die 2.3-Dialkyl-naphthaline; ähnlich wie das von uns dargestellte 2.3-Dimethyl-naphthalin oder Guajen und das 2.3-Dimethyl-6.7-dimethoxy-naphthalin oder Methyl-pyrogujacin²⁷⁾ sehr leicht in Chinone, Guajenchinon bzw. Methyl-pyrogujacinchinon, mittels CrO_3 oxydiert werden, so auch das Tethracen.

Ob das Tethracen mit einem der eingangs aufgeführten Tetrahydro-anthracene des Schrifttums identisch ist, ist nicht ganz sicher; ich habe aber die begründete Vermutung, daß es identisch ist sowohl mit dem „Tetrahydro-anthracen“ Ipatiews, als auch mit dem „ γ -Tetrahydro-anthracen“ Godchots. Mit dem ersteren zeigt es den gleichen Schmelzpunkt $103-105^\circ$, Ipatiew gibt aber sonstige Eigenschaften nicht an; von dem „ γ -Tetrahydro-anthracen“ unterscheidet es sich zwar durch den um einige Grade höheren Schmelzpunkt (Godchot: 101° , wir: $103-105^\circ$), Tethracen liefert aber ein Dibromprodukt $C_{14}H_{12}Br_2$, das ebenso schmilzt, wie Godchots Dibromid

²⁷⁾ B. 51, 1605 [1918].

aus γ -Tetrahydro-anthracen, und das Tetracenchinon ist wahrscheinlich nichts anderes als Godchots „Dihydro-oxanthranol“, welches Godchot u. a. auch aus dem γ -Tetrahydro-anthracen mit Chromsäure erhalten, aber falsch interpretiert hat, worüber unten noch weitere Erörterungen angestellt werden. Was das dritte, das sog. „ β -Tetrahydro-anthracen“ anlangt, so habe ich die Vermutung, daß es ein mit höheren Hydrierungsprodukten des Anthracens verunreinigtes Meso-dihydro-anthracen ist; denn nach Godchots Angaben liefert dieses „ β -Tetrahydro-anthracen“ mit verschiedenen Reagenzien wieder reine Anthracen-Derivate, — das typische Verhalten des Meso-dihydro-anthracens, und wir haben beim Aufarbeiten von Gemischen von Dihydro-anthracen, Tetracen und Okthracen mehrfach recht einheitlich aussehende Produkte erhalten, die Schmelzpunkte um 89° herum (wie „ β -Tetrahydro-anthracen“) zeigten, sich aber bei der Trennung mit Pikrinsäure usw. doch als Mischkristalle erwiesen.

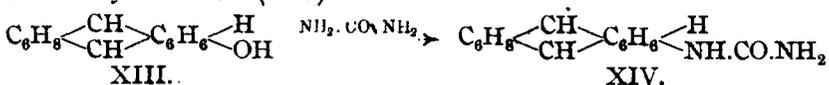
Wenn also dieses „ β -Tetrahydro-anthracen“ als Individuum ausscheidet, gestaltet sich das Bild der Hydrierung des Anthracens, angesichts der großen Zahl theoretisch möglicher Hydro-anthracene, praktisch in den ersten 3 Phasen einfach und übersichtlich:



Soweit verläuft die Hydrierung, ohne daß die gemeinsame Ebene der 14 C-Atome des Anthracens verändert wird; bei weiterer Hydrierung aber, welche zunächst weit weniger energisch vor sich geht, müssen die Ebenen des 3 Ringe des Anthracens mit einander Winkel bilden; es ist verständlich, daß dagegen ein gewisser Widerstand besteht, und die weitere Gruppe von höheren Anthracen-Hydrierungsprodukten bildet ein neues Kapitel, dessen Entwicklung auf eine spätere Arbeit verschoben werden möge.

Wenn gemäß dem obigen Schema bei der Umwandlung des Meso-dihydro-anthracens in Tetracen und Okthracen eine Wanderung von H-Atomen (wahrscheinlich infolge einer „Spannung“ in der Bindung dieser H-Atome) und gleichzeitig auch von Doppel- oder Aroma-Bindungen erfolgen muß, so geben die folgenden Betrachtungen Anlaß zu der Annahme, daß solche Wasserstoff- und Bindungs-Wanderungen auch rückläufig werden können:

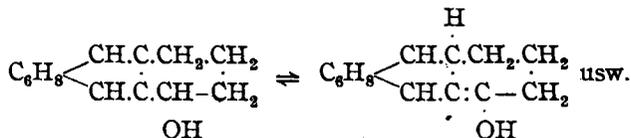
1. Das Okthracen wird, wie dargetan, durch Oxydation in 1-Okthracenon und dieses durch Reduktion in einen sekundären Alkohol, 1-Okthracenol (XIII) umgewandelt; letzterer liefert mit verdünnten Harnstoff-Lösungen 1-Okthracenyl-harnstoff (XIV):



Eine solche Ersetzung einer sekundären Alkoholgruppe durch den Harnstoff-Rest findet ihre Analogie nur noch bei den ähnlich gebauten Körpern, wie 5-Tetralol²⁸⁾, 1-Oktanthrenol (s. folgende Abhandlung), ist aber bei den desmotropie-fähigen „Enolen“, wie β -Oxy-crotousäure-ester, $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{:CH}$

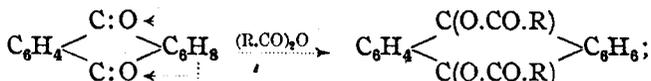
²⁸⁾ vergl. Ch. Z. 44, 759 [1920].

.CO.OC₂H₅, usw. die Regel; daher liegt es nahe, auch bei dem Okthracenol (ebenso bei Tetralol, Oktanthrenol usw.) Desmotropie anzunehmen, entsprechend den Formeln



2. Noch eine zweite Reaktion, welche durch Wasserstoff-Verschiebungen ähnlicher Art erklärt werden kann, ist hier zu erörtern: Wie oben mitgeteilt, liefert Tetracen mit Chromsäure Tetracenchinon; Godchot (l. c.) hat aus verschiedenen Umwandlungsprodukten seines Oktahydro-anthracens einen der Beschreibung nach gleichen Körper erhalten, den er aber als „Dihydro-oxanthranol“ bezeichnet und folgenderart formuliert: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C(OH)} \\ \text{C(OH)} \end{array} > \text{C}_6\text{H}_6$.

Diese Formel paßt nicht auf die Haupteigenschaften dieses Körpers; denn er ist in Alkali unlöslich, kann also kein zweiwertiges Phenol sein, erweist sich andererseits durch Farbe, Krystallform und leichte Reduzierbarkeit zu einem Hydrochinon als ein typisches α -Chinon. Godchot nahm zu seiner Formulierung Anlaß aus dem Verhalten des Körpers gegen Säure-anhydride: sehr lange fortgesetztes Kochen mit Essigsäure- oder Benzoesäure-anhydrid lieferte ihm Diacetyl- und Dibenzoylderivate $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C(OAc)} \\ \text{C(OAc)} \end{array} > \text{C}_6\text{H}_6$. Diese Formeln sind die einzigen in den Godchotschen Arbeiten auf diesem Gebiet, die vielleicht als richtig gelten dürfen, aber die Bildung dieser Acylderivate muß von einer Wasserstoff-Verschiebung begleitet sein:

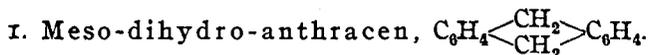


hier läge also ein weiterer Fall der Rückverschiebung von H-Atomen eines Außenringes im Anthracen-Komplex zu dem mittleren Benzolkern vor.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von A. Gluschke, E. van Hulle²⁹⁾, S. Götzky.)

Technisch reines Anthracen wurde zweimal aus Tetralin (1:6) umkrystallisiert, die abgesogenen Krystalle mit Alkohol nachgewaschen. Die dann rein weißen, die charakteristische blaue Fluoreszenz zeigenden Krystalle wurden in ein frisch aus Naphthalin bereitetes Tetralin-Katalysator-Gemisch eingetragen (2 Tle. Tetralin, 3 Tle. Anthracen, 0.07 Tle. Katalysator) und unter 10–20 Atm. H₂-Druck im Rührautoklaven reduziert.



Die Absorption beginnt bei 120–150° und verläuft zunächst so außerordentlich schnell, daß innerhalb weniger Sekunden mehr Wasserstoff aufgenommen wurde, als der Bildung eines Dihydro-anthracens entsprach. Die Reduktion wurde daher sofort durch Abstellung des Rührwerks und Kühlung unterbrochen und der Autoklaven-Inhalt der fraktionierten Destillation

²⁹⁾ Inaug.-Dissertat., Aachen 1920.

unterworfen. Unverändertes Anthracen war nicht mehr nachzuweisen; die Substanz ging unter 13 mm Druck bei 165—172° über und schmolz unscharf bei 73—95°. In alkohol. Lösung mit Pikrinsäure vermischt, wurde etwa die Hälfte als Tetracen-Pikrat (s. u.) erhalten, von welchem aus der Mutterlauge beim langsamen Verdunsten noch mehr in sehr langen, roten Nadeln, vermischt mit den farblosen, derben Prismen des Dihydro-anthracens, ausgeschieden wurden. Letztere konnten durch Auslesen und Absieben von den Nadeln leicht getrennt und durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten werden, Schmp. 107—109°, identisch mit dem bekannten Mesodihydro-anthracen; denn es gibt, wie jenes, mit Brom in Chloroform-Lösung Dibrom-anthracen, Schmp. 221°, und mit Chromsäure in Eisessig Anthraquinon.

0.1870 g Sbst.: 0.6405 g CO₂, 0.1152 g H₂O.

C₁₄H₁₂. Ber. C 93.33, H 6.67. Gef. C 93.41, H 6.89.

2. Konstitutionsbeweis für das Meso-dihydro-anthracen: 5 g β-Anthramin, welches uns die Badische Anilin- und Soda-Fabrik gütigst überlassen hatte, wurden in 250 ccm Amylalkohol mit 7 g Natrium reduziert, nach Abtreiben des Amylalkohols der in Wasser unlösliche Rückstand durch Verreiben mit konz. Salzsäure in Chlorhydrat verwandelt und dieses mit kochendem Wasser erschöpfend extrahiert, aus der Lösung mit Natronlauge das Dihydro-anthramin ausgefällt, Ausbeute 3 g. 2 g Dihydro-anthramin wurden mit 50 ccm 2-n. Salzsäure digeriert und mit 0.69 g Natriumnitrit diazotiert, die filtrierte Diazonium-Lösung wird in die Lösung von 5 g Zinnchlorür in konz. Salzsäure eingetragen, wobei das Chlorhydrat des β-Hydrazino-dihydro-anthracens, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{matrix} > C_6H_3 \cdot NH \cdot NH_2, HCl$, als weißes Pulver ausfällt (Ausbeute 1.7 g) und nach Umkrystallisieren aus angesäuertem Wasser analysiert wurde:

0.1160 g Sbst.: 11.0 ccm N (17°, 764.5 mm). — C₁₄H₁₂N₂Cl. Ber. N 11.36. Gef. N 11.03.

Das freie Hydrazino-dihydro-anthracen ist unbeständig und zersetzt sich schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol unter starker Steigerung des Schmelzpunktes. Es wurde daher das Hydrazin-Chlorhydrat unmittelbar nach Zusatz von etwas Alkali mit Kupfersulfat verkocht, und das nach Abspaltung des Stickstoffs entstandene Produkt mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Dihydro-anthracen wurde aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz dann bei 106° und zeigte mit reinem Dihydro-anthracen der Sammlung (aus Anthracen mit Na und Amylalkohol gewonnen) keine Schmelzpunkt-Depression und auch in Löslichkeit und Krystallform Übereinstimmung. Damit ist für das bekannte Dihydro-anthracen die Mesoform erwiesen.

3. Tetracen (1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen),



53.4 g minder reines, wengleich auch sorgfältig gereinigtes Anthracen in 50 g Tetralin-Katalysator-Gemisch nahmen bei 140—170° innerhalb 10 Min. 15.75 l Wasserstoff (ber. f. 4 H-Atome 13.5 l) auf und ergaben bei 14 mm ein Destillat vom Sdp. 170—173°, Schmp. 82—90°.

Zur Reinigung wurde 1 Tl. dieses Rohproduktes in 5 Vol.-Tln. absol. Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge Pikrinsäure, in 4 Vol.-Tln. Alkohol gelöst, vermischt; es krystallisierten 75% d. Tl. an Tetracen-Pikrat in rotgelben Nadeln,

Schmp. 112—114°, nach Umkrystallisieren 116—117°, die Mutterlauge gab bei langsamem Verdunsten noch mehr Pikrat, jedoch vermisch mit weißen, derben Krystallen, die Dihydro-anthracen und anscheinend auch Okthracen waren. Dieses Pikrat ist identisch mit dem oben neben Dihydro-anthracen gewonnenen.

0.0633 g Sbst. verbrauchten eine 0.1565 g Fe entsprechende Menge TiCl_3 .
 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$, $\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. Ber. M. 411. Gef. M. 408.

Der aus dem Pikrat mit verdünntem Ammoniak regenerierte Kohlenwasserstoff hat den Schmp. 100—102°, nach Umkrystallisieren aus Alkohol 103—105° und bildet glänzende Blättchen.

0.1892 g Sbst.: 0.6390 g CO_2 , 0.1308 g H_2O .
 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$. Ber. C 92.3, H 7.7. Gef. C 92.13, H 7.68.

Der gleiche Kohlenwasserstoff wurde aus reinem Dihydro-anthracen erhalten: 1.8 g Dihydro-anthracen wurden mit 3.6 g Tetralin-Katalysator-Gemisch im elektrisch beheizten Schüttelrohr unter 14 Atm. H_2 -Druck bei ca. 180° reduziert, bis 1 Mol. H_2 aufgenommen war. Der erhaltene Kohlenwasserstoff erwies sich nach Reinigung über das bei 116° schmelzende Pikrat als identisch mit Tetracen, Schmp. 103°.

Mit 2 Mol. Brom in Chloroform-Lösung entsteht ein Dibrom-Substitutionsprodukt $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2$, Schmp. 166—168°, prismatische Blättchen von schwach gelblicher Farbe.

0.1082 g Sbst.: 0.1178 g AgBr . — $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2$. Ber. Br 47.06 Gef. Br 46.34.

Bei der Oxydation mit Permanganat liefert das Tetracen Phthalsäure, ein Vorgang, der durch das Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegen CrO_3 erläutert wird.

Oxydation des Tetracens zu Tetracenchinon: 3.64 g Tetracen, in 25 ccm Eisessig suspendiert, werden mit 5 g CrO_3 (86-proz.) in 25 ccm 90-proz. Essigsäure unter zeitweisem Kühlen versetzt, der Kohlenwasserstoff geht in Lösung, die nach mehrstündigem Stehen grün wird und 2 g lange, feine, gelbe Nadeln auskrystallisieren läßt. Die Nadeln schmelzen nach Umkrystallisieren aus Essigester bei 155.5°; die von Eisessig befreite Mutterlauge gibt auf Wasserzusatz noch 1.1 g gelbe Flocken, welche minder rein sind.

0.1748 g Sbst.: 0.5077 g CO_2 , 0.0900 g H_2O .
 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 79.25, H 5.66. Gef. C 79.23, H 5.72.

Charakteristisch für dieses Chinon, welches auch als 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrachinon bezeichnet werden kann, ist sein Verhalten gegen Zinkstaub und Alkali: 0.5 g Chinon wurden mit 10 ccm 2-n. Natronlauge verrührt, worin es unlöslich ist, und mit 0.3 g Zinkstaub bei gefinder Wärme digeriert; dabei geht das gebildete Hydrochinon in Lösung, das rotgelbe Filtrat läßt bei Durchleiten von Luft unter Entfärbung das Chinon quantitativ wieder fallen, Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Eisessig 156—158°, glänzende, goldgelbe Nadeln.

4. Okthracen (1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen), $\text{C}_8\text{H}_8 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array} \right\rangle \text{C}_8\text{H}_8$.

Wird das Reduktionsgemisch Anthracen-Tetralin-Katalysator (wie unter 1) nach begonnener H_2 -Absorption weiter der Einwirkung des Wasserstoffs überlassen, so wird dieser mit ungefähr gleichbleibender Geschwindigkeit so lange aufgenommen, bis im ganzen 8 H-Atome absorbiert sind. Bei rechtzeitigem Abbrechen des Prozesses wird das gesamte Anthracen als Okthracen in einer von 159—162° unter 12 mm siedenden Fraktion erhalten, und dieses Okthracen erweist sich als identisch mit den in der vorigen Abhandlung beschriebenen, nach Krystallisation aus Eisessig in glänzenden

Blättern vom Schmp. 73–74° erhaltenen Krystallen. Bei Versuchen, in denen willkürlich etwas überhydriert worden war, wurde aus den Eisessig-Mutterlaugen in kleiner Menge ein zweites Produkt isoliert, welches bei 30 bis 35° schmolz und unter 10 mm bei 147–152° siedete; dieser Körper, dessen Einheitlichkeit aber nicht sichergestellt ist, könnte der Analyse zufolge als Dekahydro-anthracen, $C_{14}H_{20}$, angesprochen werden:

0.2268 g Sbst.: 0.7452 g CO_2 , 0.2107 g H_2O .

$C_{14}H_{20}$. Ber. C 89.36, H 10.64. Gef. C 89.61, H 10.32.

5. Aufbau des Okthracens aus 2-Tetralacylchlorid.

a) Synthese des 1- und 2-Tetralacylchlorids,

$C_{10}H_{11}[1]$ und $[2].CO.CH_2.Cl$.

225 g Tetralin, 100 g Chlor-acetylchlorid und 2.5 g Phosphorpenoxyd werden unter Rühren am Rückflußkühler erhitzt, zum Schluß bis 190° Innentemperatur, wobei rd. 30 g HCl-Abspaltung nachgewiesen wurden. Der flüssige Kolbeninhalt wird von abgeschiedener, kohlig Substanz abgesaugt, letztere mit Benzol extrahiert, die Filtrate fraktioniert. Die Fraktion 190 bis 200° unter 12 mm erstarrt zum Teil, die Krystalle werden scharf abgesaugt, aus Alkohol umkrystallisiert und so in farblosen Nadeln, Schmp. 63–64°, Sdp.₁₇ 202–203°, erhalten (Ausbeute 90 g).

0.2983 g Sbst.: 0.2050 g AgCl. — $C_{12}H_{13}OCl$. Ber. Cl 17. Gef. Cl 16.99.

Durch kurzes Aufkochen mit Semicarbazid-Acetat in alkohol. Lösung entsteht ein in Alkohol, Äther und Benzol schwer lösliches Semicarbazon, $C_{10}H_{11}[2].C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.Cl$, Schmp. 173°. Die Stellung der Seidenkette in diesem 2-Tetralacylchlorid wurde durch Abbau zu der bekannten 2-Tetrole Säure (Tetrahydro-naphthalin-2-carbonsäure³⁰), $C_{10}H_{11}[2].COOH$, bewiesen: 5 g 2-Tetralacylchlorid wurden mit 300 ccm überschüssiges Alkali enthaltender, 1.7-proz. Natriumhypochlorit-Lösung gekocht, die noch ungelöst gebliebene Substanz (1.5 g) abfiltriert, aus der Lösung mit Salzsäure die Carbonsäure (2.7 g) gefällt; diese schmolz nach Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 151–152° und erweist sich dadurch mit der von Scharwin (l. c.) durch Umlagerung des Oxims des α, β -Acetyltetrahydro-naphthalins erhaltenen Säure identisch. Die Bildung dieser Säure aus 2-Tetralacylchlorid entspricht dem Schema:



1-Tetralacylchlorid, $C_{10}H_{11}[1].CO.CH_2.Cl$ wird aus der flüssigen, vom krystallinischen 2-Tetralacylchlorid durch Ausfrieren möglichst befreiten Mutterlauge des Produktes der Kondensation von Tetralin mit Chlor-acetylchlorid durch Fraktionieren erhalten. Es siedet unter 0.2 mm bei 140–142°.

0.3592 g Sbst.: 0.2474 g AgCl. — $C_{12}H_{13}OCl$. Ber. Cl 17. Gef. Cl 17.03.

1-Tetralacylchlorid ist nicht zur Krystallisation zu bringen; mit Semicarbazid gibt es ein aus Alkohol in Nadeln krystallisierendes Semicarbazon $C_{10}H_{11}[1].C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.Cl$, Schmp. 142–143°.

b) 2-Tetralacyl-malonsäure, $C_{10}H_{11}[2].CO.CH_2.CH(COOH)_2$.

66 g Malonsäure-ester in 100 ccm Alkohol werden mit 5.8 g Natrium in Na-Malonester verwandelt und portionsweise mit 52 g gepulvertem 2-Tetralacylchlorid versetzt. Unter Selbsterwärmung scheidet sich NaCl ab, schließ-

³⁰) B. 35, 2515 [1902].

lich wird 30 Min. zum Sieden erhitzt, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und der so gewonnene 2-Tetraacyl-malonsäure-ester mit 20-proz. Kalilauge verseift. Die alkalische Lösung wird ausgeäthert und dann mit Salzsäure gefällt.

Es fällt jedoch nicht die freie Tetralacyl-malonsäure, sondern ein übersaures Kaliumsalz $C_{10}H_{11}[2].CO.CH_2.CH(COOH)_2, C_{10}H_{11}[2].CO.CH_2.CH(COOH)(COOK)$ aus.

0.1582 g Sbst. verbrauchten 8.0 ccm n_{10} -NaOH. — 0.6074 g Sbst.: 0.0804 g SO_4K_2 .
 $C_{30}H_{31}O_{10}K$. Ber. M. 590, K 6.2. Gef. M. 593, K 5.9.

Aus Wasser krystallisiert das übersaure Salz unverändert in Nadeln, aus 85-proz. Alkohol erhält man als erste Krystallisation einfach saures Kaliumsalz $C_{10}H_{11}.CO.CH_2.CH(COOH)COOK$,

0.1534 g Sbst. verbrauchten 8.0 ccm n_{10} -NaOH. — $C_{15}H_{16}O_6K$. Ber. M. 316. Gef. M. 310, während aus den Mutterlauge zunächst übersaures Salz und dann freie 2-Tetraacyl-malonsäure auskrystallisiert.

Durch Erwärmen mit Salzsäure wird das übersaure Salz quantitativ zu freier 2-Tetraacyl-malonsäure zerlegt, welche aus heißem Wasser oder verd. Alkohol in Nadelchen mit 1 H_2O krystallisiert.

0.8132 g Sbst. verloren bei 80—85° i. V. 0.0508 g H_2O . — 0.1226 g Sbst. verbrauchten 8.15 ccm n_{10} -NaOH.

$C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$. Ber. H_2O 6.29, M. 294. Gef. H_2O 6.25, M. 301.

c) β -2-Tetroyl-propionsäure, $C_{10}H_{11}[2].CO.CH_2.CH_2.COOH$.

Das übersaure Salz oder die 2-Tetraacyl-malonsäure selber spalten bei 130—140° quantitativ CO_2 ab: 3 g Salz gaben 0.45 g CO_2 (ber. 0.45 g), 0.9 g Säure gaben 0.137 g CO_2 (ber. 0.134 g). Aus dem übersauren malonsauren Salz entsteht das saure Salz der Tetroyl-propionsäure, $C_{10}H_{11}.CO.CH_2.CH_2.COOH, C_{10}H_{11}.CO.CH_2.CH_2.COOK$, das in wenig Wasser leicht löslich, beim Stehen der Lösung die freie 2-Tetroyl-propionsäure in derben Nadeln, Schmp. 121—122°, ausfallen läßt, während die andere Hälfte als neutrales Kaliumsalz in Lösung bleibt und durch Zusatz von verd. Salzsäure die andere Hälfte der Carbonsäure ergibt. Aus Benzol oder Essigester aber ist das saure Salz unverändert umkrystallisierbar und schmilzt scharf bei 125°.

0.2118 g Sbst. verbrauchten 4.2 ccm n_{10} -NaOH. — $C_{28}H_{31}O_6K$. Ber. M. 502. Gef. M. 504.

Die freie 2-Tetroyl-propionsäure ist auch in heißem Wasser schwer löslich, leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, aus einem Gemisch von Ligroin-Benzol umkrystallisiert bildet sie Nadeln, Schmp. 121—122°:

0.2089 g Sbst.: 0.5574 g CO_2 , 0.1254 g H_2O . — 0.1027 g Sbst. verbrauchten 4.4 ccm n_{10} -NaOH.

$C_{14}H_{16}O_3$. Ber. C 72.41, H 6.89, M. 232. Gef. C 72.75, H 6.67, M. 233.5.

Das farblose, schwer lösliche Ag-Salz ergab 31.42% Ag (ber. 31.28%).

γ -Tetraacyl-crotolacton, $C_{10}H_{11}.C \begin{array}{l} \text{CH}-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{CO} \end{array}$ ³¹⁾: 2 g Tetroyl-

propionsäure und 2 ccm Essigsäure-anhydrid wurden 5 Min. zum Sieden erhitzt, beim Erkalten krystallisieren 1.3 g schöne Nadeln, Schmp. 97—98° (aus Alkohol); das Lacton, schwer löslich in Äther, leicht in Benzol und Chloroform, addiert in Chloroform-Lösung glatt ein Mol. Br_2 , durch Erwärmen mit Natronlauge wird es wieder zu 2-Tetroyl-propionsäure gespalten, ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte zu Silber reduziert:

0.1974 g Sbst.: 0.5656 g CO_2 , 0.1194 g H_2O .

$C_{14}H_{14}O_2$. Ber. C 78.5, H 6.54. Gef. C 78.14, H 6.72.

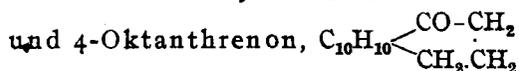
³¹⁾ vergl. ähnliche Crotolacton-Bildungen: A. 303, 217, 306, 177 [1898, 1899].

d) γ -2-Tetralyl-buttersäure, $C_{10}H_{11}[2].CH_2.CH_2.CH_2.COOH$.

23 g 2-Tetroyl-propionsäure wurden mit 250 ccm roher Salzsäure und 75 g geraspelttem, amalgamiertem Zink versetzt und unter Rühren am Rückflußkühler und zeitweiligem Einleiten von HCl 8–10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die auf der Zinkchlorid-Lösung schwimmende, farblose Säureschicht wird dann abgehoben und erstarrt; der zerkleinerte Krystallkuchen wird mit Wasser gewaschen, in Sodalösung aufgenommen, die filtrierte Sodalösung gibt auf Ansäuern die 2-Tetralyl-buttersäure als schnell erstarrenden Sirup. Zur Reinigung wird die Säure destilliert, Sdp.₁₅ 218–220°, Ausbeute 90% d. Th. Die Säure ist in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Wasser sehr schwer löslich, am besten wird sie aus Ameisensäure umkrystallisiert, Schmp. 50–52°.

0.1137 g Subst. verbrauchten 5.2 ccm n_{10} -NaOH. — $C_{14}H_{18}O_2$. Ber. M. 218. Gef. M. 219.

e) Kondensation der 2-Tetralyl-buttersäure zu 1-Okthracenon



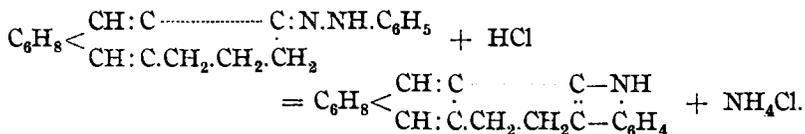
13.1 g 2-Tetralyl-buttersäure wurden mit 12.6 g Phosphorpentachlorid gemischt, das Gemisch verflüssigt sich unter Selbsterwärmung, nach kurzem Erwärmen auf 60–80° sind 2.5 g HCl abgespalten, also mehr als der Gleichung $C_{10}H_{11}[CH_2]_3.COOH + PCl_5 = C_{10}H_{11}[CH_2]_3.COCl + POCl_3 + HCl$ entspricht. Das Phosphoroxychlorid wurde im Vakuum sorgfältig entfernt, eine Probe mit Wasser behandelt und nach Entfernung hierbei schon ausfallenden cyclischen Ketons die H- und Cl-Ionen titriert; aus den Zahlen ergab sich, daß das Gemisch aus 60% Chlorid und 40% Keton bestand. Der Hauptteil wurde im Vakuum erhitzt, bei 120° tritt lebhaft HCl-Entwicklung ein, und bei 190–200° unter 15 mm gehen die Ketone über, Ausbeute 10 g. Bemerkenswert ist, daß $AlCl_3$ -Zusatz zu dem Chlorid die Ausbeute an Ketonen stark herabdrückt: aus 2.2 g Tetralyl-buttersäurechlorid wurden so nur 0.7 g Ketone neben beträchtlichen Mengen verharzter Stoffe erhalten.

f) Trennung des 1-Okthracenons und 4-Oktanthrenons, Reindarstellung des synthetischen 1-Okthracenons.

Zur Trennung des im vorigen Abschnitt beschriebenen flüssigen Keton-Gemisches eignen sich von dessen Derivaten nicht die

Phenyl-hydrzone, da diese bei der Spaltung mit Mineralsäuren in bekannter Weise³²⁾ Carbazole geben: 10 g Keton-Gemisch in 50 ccm Alkohol wurden mit 6 g Phenyl-hydrazin in 25 ccm 33-proz. Essigsäure 5 Min. zum Sieden erhitzt, beim Erkalten krystallisiert ein Teil der Phenyl-hydrzone aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 5.3 g gelbliche Nadelchen, Schmp. 115–118°, gibt. Dieses Phenyl-hydrzon des 1-Okthracenons ist beim Aufbewahren zersetzlich, beim Kochen mit Salzsäure resultiert ein stickstoff-haltiger Körper, der nach Umkrystallisieren aus Alkohol schimmernde, weiße Blättchen, Schmp. 208° (Lösungen fluorescieren blau) bildet und sich als 1.2-Okthracenophenocarbazol erweist:

³²⁾ Borsche, A. 359, 49 [1908].



0.3548 g Sbst.: 16.3 ccm N (24°, 758.5 mm). — $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}$. Ber. N 5.12. Gef. N 5.09.

Beim Vermischen konz. benzolischer Lösungen dieses Carbazols und Pikrinsäure krystallisiert ein Pikrat, Schmp. 144—145°, in schwarzen Nadelchen aus.

Ebenso wurde aus den alkohol. Mutterlaugen von Okthracenon-phenylhydrazon, welche das Phenylhydrazon des 4-Oktanthrenons gaben, dieses durch Kochen mit Salzsäure in 4.3-Oktanthrenophenocarbazol, $\text{CH: CH.C.CH}_2\text{.CH}_2\text{.C.C}_6\text{H}_4$ weiße Nadeln, Schmp. 142° (aus Alkohol), verwandelt, Pikrat, schwarzbraune Nadeln, Schmp. 135—137°.

0.1396 g Sbst.: 15.3 ccm N (24°, 760.5 mm). — $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}$. Ber. N 5.12. Gef. N 5.35.

Oxime: Auch diese eignen sich nicht zur Trennung der beiden cyclischen Ketone: 3 g Keton-Gemisch in 15 ccm Alkohol mit 2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 2.5 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser gaben nach einstündigem Kochen reichliche Krystallisation von Oximen, die sich aber auch durch wiederholtes Umkrystallisieren nur sehr unvollkommen zerlegen ließen.

Semicarbazone.

Geeignet zur Trennung sind die Semicarbazone: Das Semicarbazon des 4-Oktanthrenons ist in siedendem Alkohol 1:200, das des 1-Okthracenons 1:500 löslich. Das flüssige Keton-Gemisch wurde unter 0.1 mm Druck in 3 Fraktionen zerlegt: 150—155°, 155—158°, 158—163°, und jede derselben in alkohol. Lösung mit Semicarbazid-Acetat gekocht, die Extraktion der ausfallenden Semicarbazone mit siedendem Alkohol wurde so lange fortgesetzt, bis der ungelöst bleibende Rückstand oder die Krystalle aus der Lösung den Schmp. 250° erreicht hatten, z. B. wurden aus einer Probe von 7 g Semicarbazon-Gemisch 3 g 1-Okthracenon-semicarbazon, Schmp. 250—251° (unt. Zers.), 2.6 g 4-Oktanthrenon-semicarbazon, Schmp. 229—231°, und 0.5 g Gemisch erhalten. Das 1-Okthracenon-semicarbazon kann bequem aus Eisessig umkrystallisiert werden, in den anderen Lösungsmitteln ist es zu schwer löslich.

0.1954 g Sbst.: 29.1 ccm N (26°, 759 mm). — $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ON}_2$. Ber. N 16.34. Gef. N 16.58.

Durch halbständiges Kochen mit 2-n. Salzsäure wird das Semicarbazon gespalten, und man erhält das 1-Okthracenon durch Destillation, Sdp.₁₃ 205—207°, und Krystallisation aus Petroläther in farblosen Nadeln, Schmp. 48°, die sich an der Luft allmählich gelb färben, mit Wasserdämpfen etwas flüchtig sind.

g) Überführung des 1-Okthracenons in das Okthracen.

Es wurde nicht das reine Keton, sondern das unmittelbar synthetisch gewonnene Keton-Gemisch der Reduktion unterworfen: 4 g Keton-Gemisch wurden in 15 ccm konz. Salzsäure unter Rühren und Kochen am Rückflußkühler mit 25 g amalgamiertem Zink behandelt, die auf der Chlorzink-Lösung schwimmende Ölschicht erstarrt zu einem Krystallmagma, aus dem das reine Okthracen abgenutscht werden konnte; es schmolz nach Umkrystallisieren aus Eisessig scharf bei 73—74° und erwies sich durch Krystallform, Löslichkeit und Misch-Schmelzpunkt identisch mit den Produkten, welche 1. aus Tetralin oder Oktanthren (s. die voranstehende Abhandlung) mit AlCl_3 , sowie 2. durch katalytische Reduktion des Anthracens erhalten worden waren. Ausbeute an reinem Okthracen: 1 g.

6. Oxydation des Okthracens mit Chromsäure zu 1-Okthracenon,

40 g gepulvertes Okthracen wurden in 400 ccm Eisessig verrührt und unter Kühlung mit Eiswasser mit 35 g 86-proz. Chromsäure, in 75 ccm 80-proz. Essigsäure gelöst, innerhalb etwa 2 Stdn. versetzt; nach mehrstündigem Stehen wird die Essigsäure von der rein grünen Lösung abdestilliert und nach Zusatz von verd. Schwefelsäure der Rest der Essigsäure abgetrieben; der beim Erkalten festgewordene Krystallkuchen wird abgesogen, gewaschen, getrocknet und fraktioniert. 11 g Okthracen werden unverändert zurückgewonnen, bei 200—220° unter 15 mm Druck und in nochmaliger Destillation bei 210—212° unter 17 mm geht reines 1-Okthracenon, Schmp. 47—48°, über, Ausbeute 24 g, als Rückstand bleibt eine teerige Masse, aus der sich das Godchotsche „Dihydro-oxanthranol“ isolieren läßt, welches wir als Tethracenchinon, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ < \\ > \\ \text{CO} \end{matrix} C_6H_8$, oben erwiesen haben.

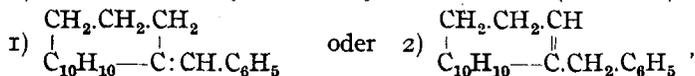
Die Oxydation kann auch mit Natriumbichromat und Schwefelsäure bewirkt werden: 9.3 g Okthracen, in 150 g Wasser aufgeschlämmt, wurden mit 10 g Natriumbichromat in 60 ccm 30-proz. Schwefelsäure versetzt und unter Rühren am Rückflußkühler 6 Stdn. bei 80° digeriert, filtriert und der Rückstand aufgearbeitet wie oben, Ausbeute 3.5 g Keton neben 4 g rückgewonnenem Kohlenwasserstoff.

Die Oxydationen wurden sowohl mit dem aus Tetralin als auch dem aus Anthracen gewonnenen Okthracen ausgeführt und führten zu dem gleichen Keton, dessen Identität mit dem synthetisch aus 2-Tetralyl-buttersäure gewonnenen 1-Okthracenon (s. o.) sowie dem von Godchot beschriebenen sog. „Hexahydro-anthron“ noch durch Oxim- und Semicarbazon-Bildung nachgewiesen wurde: 1. je 0.5 g Keton in 5 ccm Alkohol mit 0.2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 0.3 g Natriumacetat in 3 ccm Wasser wurden 10 Min. gekocht, das auskrystallisierende Oxim aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 147—148° aus allen Keton-Proben (Godchot gibt den Schmp. 143° an). 2. Je 0.5 g Keton in 5 ccm Alkohol wurden mit 0.4 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 0.4 g Natriumacetat in wenig Wasser kurze Zeit gekocht, die quantitativ ausgeschiedenen Semicarbazone zeigten übereinstimmend den Schmp. 250—251° (Godchot gibt 250° an). Die Identität der bei den verschiedenen Herstellungen gewonnenen Ketone und ihre Struktur als 1-Okthracenon ist damit bewiesen.

7. Umsetzung von 1-Okthracenon mit Benzyl-magnesiumchlorid: Bildung von 1-Benzyl-hexahydro-anthracen,



6.3 g Benzylchlorid, im dreifachen Volum Äther gelöst, werden mit 1.2 g Magnesium und 2 Tropfen Jodmethyl³³⁾ digeriert, nach Auflösung des Metalls mit 8 g Okthracenon in 50 ccm Äther versetzt (Grünfärbung, gelber Niederschlag), zum Sieden erwärmt, mit Eissalzsäure zerlegt, getrocknet, destilliert. Bei der Destillation spaltet sich Wasser ab, indem das zunächst gebildete 1-Benzyl-1-okthracenol entweder in 1-Benzyliden-okthracylen (Formel 1) oder in 1-Benzyl- Δ^1 -hexahydro-anthracen (Formel 2) übergeht:



Formel 2 ist die wahrscheinlichere wegen des leichten Übergangs in 1-Benzyl-tethracen (s. u.). Das zähflüssige, gelbe Destillat geht unter 16 mm

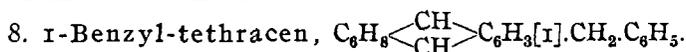
³³⁾ B. 37, 1449 [1904].

Druck bei 240–245° über und erstarrt auch im Kältegemisch nicht, Ausbeute 7 g.

0.2041 g Sbst.: 0.6890 g CO₂, 0.1469 g H₂O.

C₂₁H₂₂. Ber. C 91.98, H 8.02. Gef. C 92.20, H 8.00.

Ein Pikrat dieses Kohlenwasserstoffs zu erhalten gelang nicht, weder in Alkohol- noch in Benzol-Lösung, es krystallisierte sofort oder nach Einengen Pikrinsäure, Schmp. 120–122°, aus; Godchots Angaben über das Pikrat sind also unzutreffend.

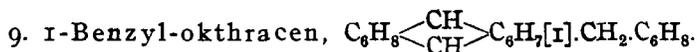


1.4 g 1-Benzyl-hexahydro-anthracen (5 Millimol) in 10 ccm Eisessig werden unter Kühlung mit 0.8 g Brom in 2.5 ccm Eisessig versetzt; es trat sofort Entfärbung und dann HBr-Entwicklung auf. Das auf Wasserzusatz sich ausscheidende, beim Reiben festwerdende, mit Äther gewaschene Bromierungsprodukt schmilzt unscharf und ist der Analyse zufolge ein Gemisch von einem Dibromid und bromärmeren Produkten (gef. 30.4% Br, ber. für C₂₁H₂₂Br₂ 36.9% Br). Beim kurzen Erwärmen in Eisessig-Lösung spaltet es sein gesamtes Brom als HBr ab, und es krystallisiert 1-Benzyl-tetracen in farblosen, schönen Nadeln aus.

0.2074 g Sbst.: 0.7060 g CO₂, 0.1374 g H₂O.

C₂₁H₂₀. Ber. C 92.65, H 7.35. Gef. C 92.84, H 7.36.

Daß nicht etwa eine Substanz mit Olefin-Bindung, sondern infolge Umagerung ein neuer aromatischer Ring entstanden ist, wird dadurch bewiesen, daß dieses Benzyl-tetracen nicht mehr Brom addiert.



5 g 1-Benzyl-hexahydro-anthracen mit 20 g Tetralin-Katalysator-Gemisch wurden im Rührautoklaven unter H₂-Druck in gewöhnlicher Weise reduziert. Die Absorption begann bei 150° und war in 5 Min. beendet. Die Fraktionierung gab ein farbloses, viscoses Öl, Sdp.₁₄ 244–246°, das auch im Kältegemisch nicht krystallinisch, sondern nur glasig wird:

0.2148 g Sbst.: 0.7195 g CO₂, 0.1690 g H₂O.

C₂₁H₂₄. Ber. C 91.31, H 8.69. Gef. C 91.36, H 8.74.

Mit 1 Mol. Br₂ in Eisessig-Lösung gibt das 1-Benzyl-okthracen ein Brom-Substitutionsprodukt, Schmp. 106°, farblose Blättchen.

10. Umsetzung des 1-Okthracenons mit Benzaldehyd: 2-Benzyliden-1-okthracenon, 2-Benzyl-1-okthracenol, 2-Benzyl-Δ¹-hexahydro-anthracen.

6 g 1-Okthracen in 30 ccm Alkohol mit 4 g Benzaldehyd und 1 g KOH in 1 ccm Wasser wird aufgekocht, nach mehrstündigem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesogen und aus Essigester umkrystallisiert. Das 2-Benzyliden-1-okthracenon, (C₁₄H₁₄O):CHC₆H₅, bildet gelbliche Nadelchen, Schmp. 140°, Ausbeute 7 g; 5 g Benzyliden-okthracenon werden in 180 ccm absol. Alkohol mit 10 g Natrium versetzt, das Gemisch unter Rühren bis zur Auflösung des Na in kräftigem Sieden erhalten, dann mit Wasser versetzt, die ausgeschiedenen Krystalle nach Absaugen und Trocknen aus Petroläther umkrystallisiert. Das 2-Benzyl-1-okthracenol,

$\text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH.CH}_2\text{.C}_6\text{H}_5$, Schmp. 168—170°, bildet weiße Nadelchen, welche $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{—CH.OH}$ in ihren Eigenschaften mit dem „Benzyl-oktahydro-anthranol“ Godchots (l. c.) übereinstimmen. Der Alkohol wurde daher den Angaben Godchots folgend dehydratisiert: 4 g Benzyl-okthracenol wurden mit 20 g Kaliumbisulfat auf 170° erwärmt, der entstandene Kohlenwasserstoff mit Äther extrahiert und rektifiziert, Sdp.₁₃ 255—258°, Ausbeute 3.6 g. Der Siedepunkt dieses Öles, des 2-Benzyl- Δ^1 -hexahydro-anthracens, $\text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.C.CH}_2\text{.C}_6\text{H}_5$, liegt also 10—15° höher als der des isomeren $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{—CH}$ 1-Benzyl-hexahydro-anthracens (s. o., unter 7), auch hat das 2-Benzyl-hexahydro-anthracen bei längerem Stehen Neigung zur Krystallisation.

0.2233 g Sbst.: 0.7544 g CO₂, 0.1620 g H₂O.

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}$. Ber. C 91.98, H 8.02. Gef. C 92.14, H 8.06.

Ferner zeigt dieses 2-Benzyl-hexahydro-anthracen im Gegensatz zu seinem Stellungsisomeren Neigung, ein, wenn auch labiles, Pikrat zu bilden, das aber ganz andere Eigenschaften hat, als Godchot (l. c.) angibt, der anscheinend auch in diesem Falle nur Pikrinsäure in Händen gehabt hat: 0.5 g Kohlenwasserstoff, in wenig Alkohol gelöst, werden mit 0.5 g Pikrinsäure in heißgesättigter alkohol. Lösung versetzt, worauf rote Blättchen ausfallen, die unscharf bei 80—100° schmelzen; durch Benzol wird das Pikrat alsbald dissoziiert, und es krystallisiert Pikrinsäure, Schmp. 120—122°, aus.

Auch gegen Brom verhält sich 2-Benzyl-hexahydro-anthracen anders als das Stellungsisomere (s. o., unter 7): 1.4 g Kohlenwasserstoff (5 Millimol) in 10 ccm Eisessig wurden mit 0.8 g Brom (5 Millimol) in 2 ccm Eisessig versetzt, es trat sofort Entfärbung, aber keine HBr-Entwicklung auf, und das ausgeschiedene 2-Benzyl-hexahydro-anthracen-dibromid, $\text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.CBr.CH}_2\text{.C}_6\text{H}_5$, (gef. 36.9% Br, ber. f. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{Br}_2$ 37.6% Br) $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{—CHBr}$ schmilzt bei 119—120° unter HBr-Entwicklung, spaltet aber beim Kochen mit Eisessig nur träge HBr ab.

II. 2-Benzyl-okthracen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{<CH>C}_6\text{H}_7[2]\text{.CH}_2\text{.C}_6\text{H}_5$.

5.7 g 2-Benzyliden-okthracenon (s. o., unter 10) wurden in 20 g Tetralin-Katalysator-Gemisch im Rührautoklaven wie üblich reduziert, unter 13 Atm. H₂-Druck waren in wenigen Minuten 3 Mol. H₂ aufgenommen. Durch Rektifizieren wurden 5 g eines bei 248—251° unter 12 mm Druck siedenden Öles erhalten, das alsbald erstarrte, Schmp. 65—66° nach Krystallisieren aus Eisessig; Nadelchen, leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin:

0.2022 g Sbst.: 0.6778 g CO₂, 0.1547 g H₂O.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}$. Ber. C 91.31, H 8.69. Gef. C 91.42, H 8.50.

Durch diesen eingehenden Nachweis der Verschiedenheit der beiden Kohlenwasserstoffe (Benzyl-hexahydro-anthracene) sind die Godchotschen Anschauungen und Versuche völlig widerlegt, und die gesamten Umsetzungen finden eine anderweitige befriedigende Erklärung im Sinne obiger Formeln.

12. 1-Okthracenol (XIII).

5 g 1-Okthracenon in 100 ccm absol. Alkohol wurden auf 5 g Natriumscheiben gegeben, wobei an dem Na intensive Grünfärbung auftrat; nach Auflösung des Na wurde auf Wasserzusatz ein bald fest werdender Niederschlag erhalten, der nach Krystallisieren aus wenig Alkohol und dann aus

Ligroin (70—110°) 3 g Krystalle, Schmp. 94—95°, ergibt, während Godchot (l. c.) für „Oktahydro-anthranol“ den Schmp. 81—82° angibt. An der Identität beider Produkte, abgesehen von den in Godchots Präparat noch vorhanden gewesenen Verunreinigungen, ist darum nicht zu zweifeln, weil die Phenylurethane nahezu den gleichen Schmelzpunkt zeigen: 0.5 g 1-Okthracenol und 0.4 g Phenylcyanat in Ligroin gekocht geben das Urethan $C_{14}H_{17}O.CO.NH.C_6H_5$ in feinen, strahlig angeordneten Nadelchen, Schmp. 153° nach Krystallisieren aus Aceton (Godchot: Schmp. 151—152°).

13. 1-Okthracenyl-harnstoff (XIV).

1 g 1-Okthracenol und 1 g Harnstoff in 12 ccm 90-proz. Alkohol wurden unter Zusatz einiger Tropfen 2-n. Schwefelsäure 5 Min. gekocht und nach mehrstündigem Stehen die ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert; der 1-Okthracenyl-harnstoff bildet feine Nadelchen, Schmp. 255°:

0.215 g Sbst.: 20.1 ccm N (22°, 762.5). — $C_{15}H_{20}ON_2$. Ber. N 11.38. Gef. N 10.80.

14. Okthracen-meso-sulfonsäure, $CH < \begin{matrix} C_6H_8 \\ C_6H_8 \end{matrix} > C.SO_3H$.

18.6 g Okthracen (gepulvert) wurden mit 110 g konz. Schwefelsäure unter Rühren auf 70° erwärmt, innerhalb 5 Min. geht alles in Lösung, worauf plötzlich die Masse zum Krystallbrei erstarrt. Nach Abkühlen wird mit dem doppelten Volum Eis versetzt, die Sulfonsäure abgesaugt, in wenig Wasser gelöst, von etwas unangegriffenem Kohlenwasserstoff abfiltriert und mit gesättigter Kochsalz-Lösung das Na-Salz der Okthracen-sulfonsäure ausgeschieden. Das Salz krystallisiert aus Wasser in schimmernden, weißen Blättchen, aus Alkohol in glänzenden Nadelchen; die Blättchen verwittern, frisch bereitetes Salz enthält 5 H_2O , älteres nur 4 H_2O .

1.7384 g frisches Salz verloren bei 120° 0.4104 g H_2O .

$C_{14}H_{17}.SO_3Na + 5 H_2O$. Ber. H_2O 23.81. Gef. H_2O 23.64.

0.4135 g älteres Salz verloren 0.0437 g H_2O .

$C_{14}H_{17}.SO_3Na + 4 H_2O$. Ber. H_2O 15.78. Gef. H_2O 16.27.

0.3372 g wasserfreies Salz: 0.0836 g SO_4Na_2 .

$C_{14}H_{17}.SO_3Na$. Ber. Na 8.0. Gef. Na 8.03.

Wird das wasserhaltige Salz mit Essigsäure-anhydrid behandelt, so werden glänzende, prismatische Nadeln mit Krystall-Essigsäure erhalten.

0.1114 g Sbst. verbrauchten 3.4 ccm n_{10} -NaOH. — 0.5216 g Sbst. verloren bei 130° 0.0918 g H_2O .

$C_{14}H_{17}.SO_3Na, C_2H_4O_2$. Ber. $C_2H_4O_2$ 17.24. Gef. $C_2H_4O_2$ 17.59, 18.3.

Das Kaliumsalz, aus der Sulfonsäure oder dem Na-Salz mit KCl-Lösung gewonnen, Nadelchen, ist in Wasser etwas leichter löslich, ähnlich das NH_4 -Salz; das Mg-Salz ist schwerer löslich als die vorigen Salze, Blättchen. Ca-, Pb- und Ba-Salz sind auch in heißem Wasser schwer löslich; das Pb-Salz krystallisiert in glasklaren Tafelchen bei Zusatz von heißer Bleinitrat-Lösung zu sehr verdünnter, heißer Na-Salz-Lösung. Das Ba-Salz krystallisiert ohne H_2O .

0.4106 g Ba-Salz: 0.1415 g SO_4Ba . — $(C_{14}H_{17}.SO_3)_2Ba$. Ber. Ba 20.58. Gef. Ba 20.36.

Okthracen-meso-sulfochlorid, $C_{14}H_{17}.SO_2Cl$, wird aus dem trocknen Na-Salz mit PCl_5 oder einfacher aus Okthracen unmittelbar mit Chlorsulfonsäure erhalten: 20 g Okthracen werden unter Kühlung und Rühren zu 50 g Chlorsulfonsäure gegeben, die entstandene Lösung auf Eis gegossen, das Chlorid abgesaugt und gewaschen, Ausbeute 30 g. Nadelchen, Schmp. 87° nach Umkrystallisieren aus Ligroin.

0.2250 g Sbst. verbrauchten 15.8 ccm n_{10} -NaOH.

$C_{14}H_{17}.SO_2Cl$. Ber. M. 284.5. Gef. M. 285.

Okthracen-meso-sulfamid, $C_{14}H_{17}.SO_2.NH_2$, aus dem Chlorid durch Digerieren mit 20-proz. Ammoniak erhalten, bildet kleine Nadeln, Schmp. 227—228°.

0.1738 g Stbst.: 0.4034 g CO_2 , 0.110 g H_2O .

$C_{14}H_{19}O_2NS$. Ber. C 63.39, H 7.17. Gef. C 63.30, H 7.03.

Das Amid bildet ein Na-Salz: 20 g Amid werden in 160 ccm *n*-Natronlauge heiß gelöst, beim Erkalten krystallisiert das Salz aus, wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet.

0.4398 g Stbst.: 0.1086 g SO_4Na_2 . — $C_{14}H_{18}SO_2NNa$. Ber. Na 8.01. Gef. Na 8.00.

Durch Kochen mit konz. Salzsäure wird die Okthracen-sulfonsäure quantitativ hydrolysiert; verwendet man hierzu das Na-Salz der Sulfonsäure, so krystallisiert zunächst letztere, welche bei der Behandlung mit Brom scheint die SO_3H -Gruppe der Okthracen-sulfonsäure als Schwefelsäure abgespalten zu werden. Das Chlorid der Säure liefert mit Natriumbisulfid glatt das Na-Salz der Okthracen-sulfinsäure, $C_{14}H_{17}.SO_2Na$, bei weiterer Reduktion das Thiophenol. Das Verhalten der Säure und ihrer Abkömmlinge wird weiter untersucht.

0.1124 g Stbst. verbrauchten 3.5 ccm $n/_{10}$ -NaOH.

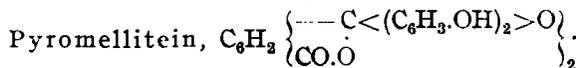
$C_{14}H_{18}O_3S + 3 H_2O$. Ber. M. 320. Gef. M. 321.

Bei weiterem Kochen zerfällt dann die Sulfonsäure in Schwefelsäure und reines Okthracen: 0.6168 g Okthracen-natriumsulfonat gaben nach dreistündigem Kochen mit 10 ccm starker Salzsäure 0.4874 g SO_4Ba und 0.396 g Okthracen. Auch bei der Kalischmelze sowie bei der Behandlung mit Brom scheint die SO_3H -Gruppe der Okthracen-sulfonsäure als Schwefelsäure abgespalten zu werden. Das Chlorid der Säure liefert mit Natriumbisulfid glatt das Na-Salz der Okthracen-sulfinsäure, $C_{14}H_{17}.SO_2Na$, bei weiterer Reduktion das Thiophenol. Das Verhalten der Säure und ihrer Abkömmlinge wird weiter untersucht.

15. Oxydation des Okthracens zu Pyromellitsäure,



37 g Okthracen wurden in 1.5 l Wasser suspendiert und auf kochendem Wasserbade am Rückflußkühler unter Rühren innerhalb etwa 10 Stdn. mit 460 g gepulvertem Permanganat versetzt, das abgeschiedene MnO_2 abgesaugt, das farblose Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und, um etwas nachweislich gebildete Oxalsäure u. dergl. zu zerstören, mit noch einigen Gramm MnO_4K in Lösung versetzt, die freie Schwefelsäure dann mittels $BaCl_2$ durch HCl verdrängt und das salzsaure Filtrat auf etwa 500 ccm eingengt. Beim Erkalten scheiden sich 43 g ganz reine Pyromellitsäure in schönen Krystallen ab, aus der zur Trockne eingedampften Mutterlauge sind durch Extraktion mit Äther oder anderen Lösungsmitteln noch etwa 4—5 g dieser Säure zu gewinnen, sodaß die Ausbeute über 90% d. Th. beträgt. Phthalsäure (s. Godchot, l. c.) haben wir nicht nachweisen können. Die so gewonnene Pyromellitsäure enthält 2 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 264° unter H_2O -Abspaltung. Ihr Anhydrid gewinnt man am besten durch Sublimation der Säure unter 13 mm Druck, Bad 290°, es schmilzt bei 286°.



0.5 g Pyromellitsäure-anhydrid, mit 1 g Resorcin verschmolzen und nach Zusatz von 0.2 $ZnCl_2$ auf 220° erhitzt, liefern eine tiefrote Schmelze, die nach wiederholtem Auskochen mit Salzsäure 1.2 g eines roten Pulvers gibt, das nach Umkrystallisieren aus Pyridin rotgelbe Kryställchen bildet; die Fluoreszenz dieses Körpers ist sehr schwach.

Pyromelliteosin: 0.5 g Pyromellitein wurden in 5 ccm Pyridin gelöst und 1 g Brom zutropft, wobei die Farbe der Lösung in Blaurot umschlägt und auf Zusatz von Salzsäure ein blaurotes Pulver erhalten wird. In verdünnter essigsaurer, mit Acetat versetzter Lösung färbt dieser Körper Seide tief blaurot.

16. *p*-Diamino-terephthalsäure (Tereanilsäure).

Pyromellitsäure-diimid, $C_6H_2[(CO)_2NH]_2$, aus dem Ammoniumsalz durch Erhitzen im NH_3 -Strom auf 200° erhalten, bildet aus Pyridin umkrystallisiert feine, seidige Nadeln, auch in konz. Schwefelsäure löst sich das Imid leicht und wird durch Wasser unverändert wieder ausgefällt; beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht pyromellitamidsaures Natrium, $C_6H_2(CO.NH_2)_2(COONa)_2$, welches sich aus der Lösung in schwerlöslichen Krystallen abscheidet:

0.1424 g Sbst.: 0.0684 g SO_4Na_2 . — $C_{10}H_6O_8N_2Na_2$. Ber. Na 15.54. Gef. Na 15.53.

5 g Pyromellitdiimid wurden in 100 g Eis suspendiert und mit 175 ccm einer Lösung, die 10 g NaOH und 4 g NaOCl enthielt, allmählich unter Schütteln versetzt. Nach Verlauf einer Stunde war das Imid bis auf einen geringen Rest (0.2 g) in Lösung gegangen; zur Fällung der entstandenen Tereanilsäure wurde SO_2 in die Lösung eingeleitet und die Säure so als hellgelbes, sehr feines Krystallpulver erhalten. Ausbeute 4 g.

0.1152 g Sbst. verbrauchten 11.7 ccm n_{10} -NaOH. — $C_8H_6O_4N_2$. Ber. M. 196. Gef. M. 196.9.

Die Tereanilsäure löst sich leicht schon in Bicarbonat, in starker Salzsäure in der Hitze, beim Erkalten krystallisiert in farblosen, stark lichtbrechenden Prismen das Dichlorhydrat der Tereanilsäure, ähnlich wird das Sulfat erhalten, durch Wasser werden diese Salze hydrolysiert. Das Na-Salz, in Wasser sehr leicht löslich, wird aus konz. Lösung durch Alkohol als gelbes Pulver ausgefällt. Mit Kupferacetat wird aus der Na-Salz-Lösung das Cu-Salz als grüngelber, unlöslicher Niederschlag gefällt. Die sich bei der sehr leicht erfolgenden Oxydation der Tereanilsäure abspielenden Vorgänge sollen in einer späteren Mitteilung erörtert werden.

Veresterung der Tereanilsäure: 0.5 g Säure wurden in 40 ccm Alkohol suspendiert, bei Zuleiten von HCl bildet sich erst das farblose Chlorhydrat der Säure, das sich bei längerem Kochen in das ebenfalls farblose Chlorhydrat des Esters umwandelt; letzteres (Ausbeute 0.6 g) ist in Wasser ohne Hydrolyse löslich, durch Bicarbonat wird aus der Lösung der freie Ester als gelbroter Niederschlag abgeschieden, der nach Krystallisieren aus Alkohol rote, dem Kaliumbichromat ähnliche Krystalle, Schmp. 168° , bildet und demgemäß als der bekannte *p*-Diamino-terephthalsäure-ester des Schrifftums anzusprechen ist.

Damit ist der Beweis geliefert, daß Pyromellitimid bei der Hofmannschen Umlagerung nur Tereanilsäure und nicht die theoretisch auch mögliche *m*-Diamino-isophthalsäure liefert:

