

Äther, wurde eine Lösung von 30 g Benzal-phthalid (VIII)³⁾ in Benzol portionsweise zugegeben. Da die Reaktion unter lebhafter Wärmetönung einsetzt, muß das Reaktionsgefäß zeitweise durch Eintauchen in kaltes Wasser gekühlt werden. Ein beim Zusammenfügen der Komponenten vorübergehend auftretender Niederschlag geht bald, besonders bei kräftigem Umschütteln, in Lösung. Schließlich wurde das Gemisch noch etwa 1 Stde. im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde es mit einer eiskalten wäßrigen Salmiak-Lösung vorsichtig zersetzt. Während der Zersetzung schlägt die ursprünglich gelbliche Farbe der Lösung in eine intensiv rote um. Die ätherisch-benzolische Schicht wurde abgehoben und zur Entfernung des entstandenen Diphenyls und etwa noch unveränderten Brom-benzols mit Wasserdampf behandelt. Es hinterbleibt eine stark mit Krystallen durchsetzte, zähe, halbfeste Masse, die nach Abgießen des überstehenden Wassers mit etwa 100 ccm Alkohol aufgekocht wurde. Dabei ging ein Teil der roten Masse in Lösung, und der größte Teil (22 g) zerfiel in granatrof gefärbte Krystalle des Diphenyl-indons. Aus der heiß abfiltrierten Mutterlauge krystallisierten weitere 7.5 g des genannten Indons. Mithin erhielten wir eine Ausbeute von 80% der Theorie.

0.1564 g Sbst.: 0.5114 g CO₂, 0.0725 g H₂O.

C₂₁H₁₄O. Ber. C 89.44, H 4.96. Gef. C 89.20, H 5.19.

Das Diphenyl-indon krystallisiert in gut entwickelten roten Prismen, zeigt den Schmp. 150—151° und hat alle in der Literatur⁴⁾ angegebenen Eigenschaften.

Diese Darstellungsweise des Diphenyl-indons bietet sowohl hinsichtlich der guten Ausbeute wie auch der einfachen Arbeitsweise und leicht zugänglichen Ausgangssubstanzen gewisse Vorteile gegenüber den bisherigen Vorschriften.

482. Julius v. Braun und Otto Bayer: Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen, IX.¹⁾: Anthrachinon, Phenanthrenchinon und Benzanthron.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1925.)

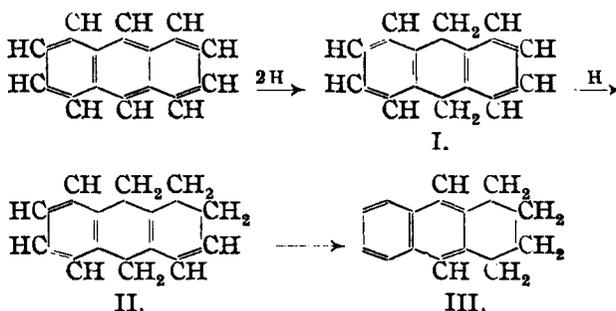
Den Ausgangspunkt für die im Folgenden beschriebenen Versuche, durch welche ein großes Gebiet in mannigfacher Weise substituierter polycyclischer Systeme zugänglich gemacht wird, bildete eine Beobachtung, die von uns vor etwa anderthalb Jahren beim Anthracen gemacht worden ist und sich ganz mit dem deckt, was inzwischen G. Schroeter unabhängig von uns festgestellt und in seiner schönen Anthracen-Arbeit²⁾ veröffentlicht hat: die Zufuhr von katalytisch angeregtem Wasserstoff zu Anthracen scheint — mindestens zu einem Teil — so zu verlaufen, daß in der ersten Phase der mittlere Kern genau so wie bei anderen milden Reduktionen des Anthracens angegriffen wird (I); in zweiter Phase erfolgt dann eine Auf-

³⁾ Gabriel, B. 18, 3470 [1885].

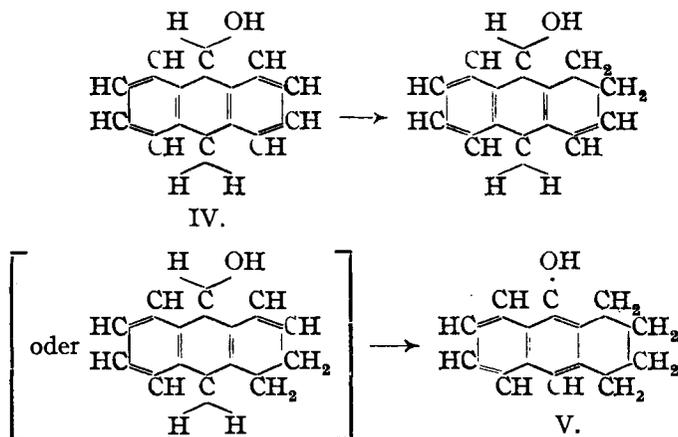
⁴⁾ V. Meyer und Weil, B. 30, 1281 [1897]; ferner E. Weitz und A. Scheffer, B. 54, 2341 [1921].

¹⁾ VIII. Mitteilung: B. 57, 392 [1924]. ²⁾ B. 57, 2003 [1924].

nahme von zwei weiteren Wasserstoffatomen, und zwar natürlich in einem der Seitenkerne, und in einer dritten Phase endlich eine Verschiebung des Wasserstoffs (bzw. der Doppelbindungen) unter Aromatisierung des Mittelkerns:



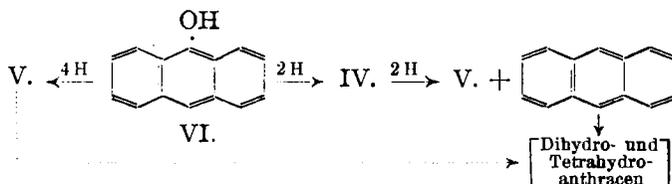
Eine Bestätigung dieser sehr merkwürdigen intramolekularen Umlagerung von II in III schien uns durch die Untersuchung des Dihydro-anthranols (IV) möglich zu sein; dieses mußte nämlich bei einer gleichsinnigen Umformung unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in das Tetrahydro-anthranol (V) übergehen, dessen Entstehung jede andere



Deutung des Reaktionsverlaufs ausschloß. In der Tat zeigte sich, daß bei der Hydrierung von Dihydro-anthranol aus der Reaktionsmasse neben Dihydro- und Tetrahydro-anthracen (I und III), die zweifellos ihre Entstehung der so leicht aus Dihydro-anthranol erfolgenden Bildung des Anthracens verdanken, eine Substanz isoliert werden konnte, deren Struktur als die eines 2,3-Tetramethylen-1-naphthols sich streng beweisen ließ.

Ob die katalytische Hydrierung des Anthracen-Komplexes ausschließlich den Weg über den Meso-Kern einschlägt, oder ob parallel dazu auch ein primärer Angriff auf einen Seitenkern erfolgt, kann für das Anthracen selbst natürlich nicht entschieden werden. Für die sauerstoff-haltige Reihe bot sich aber eine Entscheidungsmöglichkeit durch die Heranziehung des Anthranols (VI): es war klar, daß hier bei einem bloß auf den Mittelkern gerichteten Primärangriff des Wasserstoffs die Ausbeute an Tetrahydro-

anthranol unter gleichen äußeren Bedingungen keinesfalls größer als beim Dihydro-anthranol sein konnte, während eine gleichzeitig in einem Seitenkern stattfindende Hydrierung dessen Ausbeute erhöhen mußte.



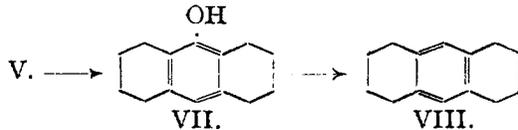
Unsere experimentelle Entscheidung fiel zugunsten der gleichzeitigen Seitenkern-Hydrierung aus: denn es zeigte sich, daß, während bei der Dihydroanthranol-Reduktion die Ausbeute an Tetrahydro-anthranol bloß 15% und die an Hydroanthracen-Derivaten fast 80% beträgt, das Zahlenverhältnis beim Anthranol sich umkehrt. Man kann also für das Anthranol sicher annehmen, daß die Wasserstoff-Zufuhr zum Seitenkern überwiegt, ja vielleicht stellt sie sogar die einzige primäre Hydrierungsform dar, indem die Primär-Aufnahme in den Meso-Kern nur bei den Molekülen erfolgt, die in der Anthron-Form vorliegen. Wie groß die relative Menge dieser Anthron-Moleküle unter den im Autoklaven bei etwa 200° und starkem Druck herrschenden Verhältnissen ist, wissen wir zwar nicht, zu einem gewissen Bruchteil werden sie aber sicher vorhanden sein.

Zwischen dem Anthracen und dem meso-hydroxylierten Anthracen scheint also in der Tat in bezug auf die Art und Weise, wie sie von Wasserstoff angegriffen werden, eine erhebliche Verschiedenheit vorzuliegen, und es ist danach zu erwarten, daß zwischen den zahlreichen anderen Derivaten des Anthracens in dieser Beziehung auch Unterschiede zutage treten müssen; es dürfte ein reizvolles Kapitel der Anthracen-Chemie bilden, den Einfluß einer Reihe von Substituenten auf die Stabilität des mittleren und der seitlichen Kerne dem Wasserstoff gegenüber messend zu verfolgen, und wir glauben, daß dies in vielen Fällen bei einer passenden Überlegung möglich sein dürfte.

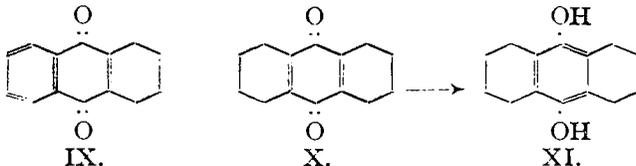
Wie ein Blick auf das oben gegebene Schema zeigt, besitzt unsere Beweisführung allerdings noch eine Lücke: es ist von vornherein denkbar, daß das Tetrahydro-anthranol (V) selber leicht weiter von Wasserstoff angegriffen wird und unter Eliminierung des Hydroxyls in Tetrahydro-anthracen übergeht, wie es die punktierte Pfeillinie andeutet; dann würde das oben ermittelte Mengenverhältnis von hydrierten Anthracen-Kohlenwasserstoffen und Tetrahydro-anthranol keinen wahren Maßstab für den Reaktionsverlauf abgeben, und unsere Schlüsse würden viel an Beweiskraft verlieren. Glücklicherweise stellte sich heraus, daß die Verhältnisse anders liegen. Tetrahydro-anthranol läßt sich zwar weiter hydrieren, aber einmal verläuft die Wasserstoff-Aufnahme deutlich schwieriger als beim Anthranol und Dihydro-anthranol, und zweitens wird dabei kein Tetrahydro-anthracen gebildet, sondern es entsteht, indem der aromatische Seitenring angegriffen wird, zuerst das Oktahydro-anthranol (VII) und weiterhin das bereits von Schroeter isolierte und genau charakterisierte Oktahydro-anthracen (VIII).

Der Hauptweg der Anthranol-Hydrierung läuft also über das Tetrahydro- zum Oktahydro-anthranol und von da zum Oktahydro-anthracen, das auch auf einem kleinen Seitenweg über das Anthracen, das Di- und

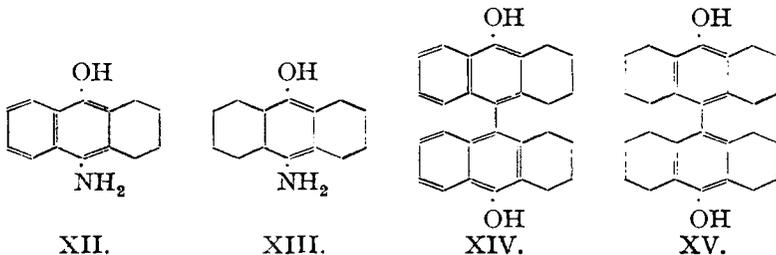
Tetrahydro-anthracen erreicht werden kann. Selbstverständlich können die Mittelglieder übersprungen und kann das Anthranol auch direkt in das Oktahydrophenol und sogar den Oktahydrokohlenwasserstoff ohne Isolierung der Zwischenglieder übergeführt werden.



Die beiden neuen sauerstoff-haltigen Derivate der Tetra- und Oktahydro-anthracen-Reihe, von denen das erstere als Naphthalin-, das letztere als Benzol-Abkömmling aufgefaßt werden muß, schließen sich in ihren Eigenschaften teils den bekannten Naphtholen und Phenolen an, teils zeigen sie Besonderheiten, die offenbar auf die starke Belastung der aromatischen Ringe mit cyclischen Seitenketten zurückgeführt werden müssen. Durch Oxydation gehen sie mit Leichtigkeit in die zugehörigen Chinone (IX und X) über, von denen IX sich mit dem von Schroeter aus Tetrahydro-anthracen



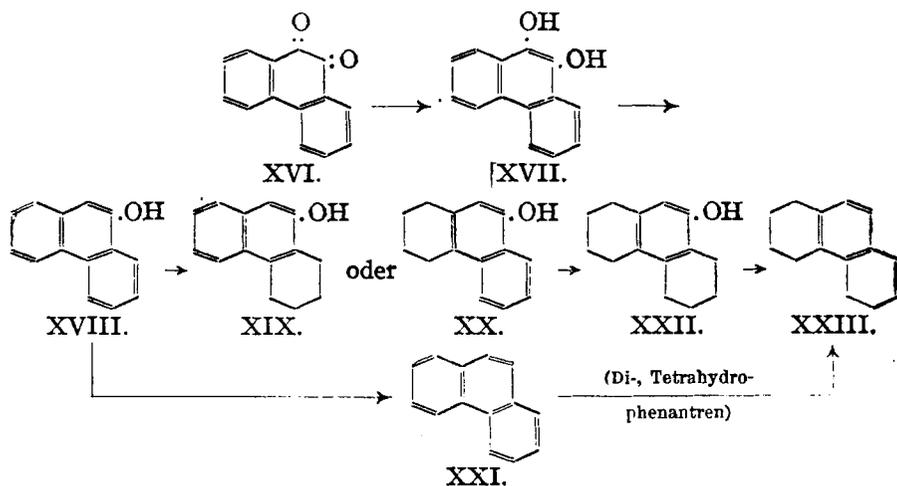
bereits erhaltenen Chinon identisch erwies (aus dieser Identität folgt die Konstitution des Tetrahydro-anthranols), während X ebenso wie das zugehörige Hydrochinon XI noch nicht bekannt war; mit Brom werden sie glatt (in *p*-Stellung) bromiert, sie kuppeln mit Diazoverbindungen und können auf diesem Wege in die *p*-Aminophenole XII und XIII verwandelt werden;



sie zeigen endlich bei der Alkylierung und Acylierung die normale Reaktionsfähigkeit von Phenolen. Aber auf der anderen Seite ist das Oktahydroanthranol im Gegensatz z. B. zum 2,3,5,6-Tetramethylphenol (Durenol) auffallend wenig löslich in Alkali, das Aminophenol XIII löst sich auffallenderweise weder in Alkalien noch in Säuren, das Tetrahydro- und Oktahydroanthranol lassen sich nicht nitrieren, und sie werden mit salpetriger Säure teils zu den Chinonen IX und X, teils zu Di-tetrahydroanthranol (XIV) bzw. Di-octahydroanthranol (XV) oxydiert, während die Nitrosoderivate nur in geringem Betrage entstehen.

Andeutungen für Tautomerie-Erscheinungen konnten wir bei keinem der zwei neuen Phenole finden.

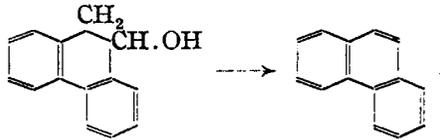
Das Anthranol als Ausgangspunkt für die Gewinnung seines Tetra- und Oktahydroderivats ist zwar verhältnismäßig leicht zugänglich, immerhin war es nicht uninteressant zu sehen, wie weit das Anthrachinon, aus dem ja das Anthranol erst gewonnen werden muß, direkt zur Darstellung der zwei Phenole Verwendung finden kann³⁾. Wir erwarteten gewisse Komplikationen dadurch, daß mit der primären Bildung des Anthrahydrochinons, dessen Entstehung aus Anthrachinon bei der Platinmohr-Hydrierung Manchot und Gall⁴⁾ nachgewiesen haben, gerechnet werden mußte, und dessen Verhalten bei der weiteren Wasserstoff-Aufnahme sich nicht sicher übersehen ließ. Merkwürdigerweise zeigte sich, daß bei der Druck-Hydrierung mit Nickel die Anthrahydrochinon-Bildung ausbleibt, oder richtiger gesagt, daß diese Stufe übersprungen wird: die erste faßbare Reduktionsstufe ist die des Anthranols, und bei richtig abgestufter Wasserstoff-Zufuhr kann man das Anthranol (bzw. das Anthron) so leicht und in so quantitativer Weise fassen, daß wir diesen Weg für den bequemsten halten, der das Anthranol überhaupt zu liefern vermag. Vermehrte Wasserstoff-Zufuhr führt dann zu den anderen Stoffen, so daß sich für das Anthrachinon in der präparativen Laboratoriumspraxis ein neues Anwendungsgebiet erschließt.



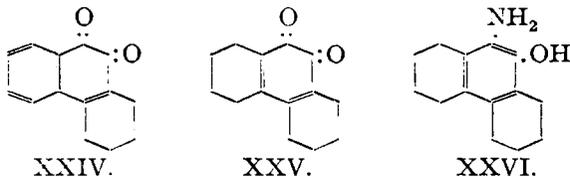
Was für das Anthrachinon gilt, gilt auch für das Phenanthrenchinon (XVI). Es läßt sich, indem erst der Chinon-Komplex und dann der eine Seitenring nach dem anderen vom Wasserstoff angegriffen werden, nach dem Schema XVI—XXIII hydrieren, wobei die gleichzeitige Bildung von Tetrahydrophenanthrol (XIX oder XX) und von Phenanthren (XXI), Di- und Tetrahydrophenanthren aus Phenanthrol (XVIII) die Annahme berechtigt erscheinen lassen, daß auch hier wie in der Anthracen-Reihe einerseits ein Seitenkern des Phenanthrols vom Wasserstoff angegriffen wird, andererseits der Mittelkern unter vorübergehender Bildung des leicht Wasser abspaltenden 9-Oxy-dihydrophenanthrens hydriert wird:

³⁾ Daß aus Anthrachinon bei energischer Hydrierung nach Sabatier Oktahydroanthracen entsteht, hat schon im Jahre 1904 Godchot (C. r. 139, 605) gezeigt.

⁴⁾ B. 58, 486 [1925].

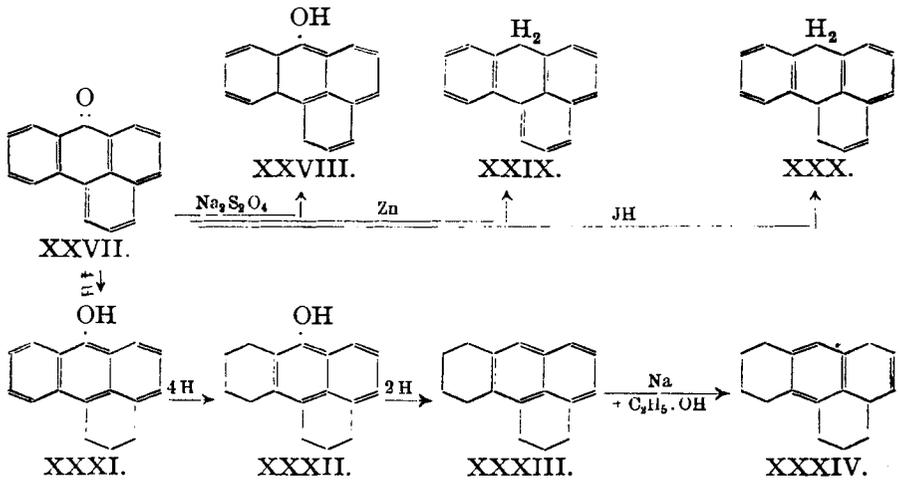


Soweit scheint mit der Anthracen-Reihe eine völlige Analogie zu bestehen. Daneben bestehen zwischen den zwei Reihen auch Unterschiede, und zwar springen namentlich drei solche in die Augen. Erstens ist es beim Phenanthrenchinon bei gemäßigter Reduktion möglich, neben dem 9-Phenanthrol das Phenanthrohydrochinon (XVII), das somit wohl sicher die erste Reduktionsstufe bildet, zu fassen. Zweitens sind bei dem dem Tetrahydroanthranol entsprechenden Tetrahydro-phenanthrol theoretisch zwei Isomere XIX und XX zu erwarten; tatsächlich scheint die Bildung eines einzigen bevorzugt zu werden, denn wir haben bei zahlreichen Versuchen bisher immer nur eine einheitliche Verbindung fassen können, ohne daß es uns freilich bisher möglich gewesen wäre zu ermitteln, ob sie dem Typus eines α -Naphthols (XX) oder eines β -Naphthols (XIX) entspricht. Und drittens verdient hervorgehoben zu werden, daß — offenbar dank der geringeren Beständigkeit der hydrierten Phenanthrenkörper im Vergleich zu den entsprechenden Stoffen der Anthracen-Reihe — die einzelnen Reduktionsprodukte sich unter den von uns angewandten Druck- und Temperaturverhältnissen nicht mit so guter Ausbeute wie dort gewinnen lassen, und das Verfolgen der einzelnen Reduktionsphasen nicht in so quantitativer Weise möglich ist. Insbesondere war es uns nicht möglich, den der Anthracen-Reihe analogen Seitenweg der Reduktion, der vom Phenanthrol (wie soeben gesagt, wohl über das Dihydro-phenanthrol) verläuft, genau zu verfolgen und die neben dem Phenanthren mit entstehenden wasserstoff-reicheren Kohlenwasserstoffe, das Di- und Tetrahydro-phenanthren rein zu fassen. Was das Tetra- und Oktahydro-phenanthrol betrifft, so ähneln sie weitgehend den isomeren Anthracenverbindungen, nur liefern sie im ganzen weniger gut krystallisierende Derivate; leicht zu fassen sind die sich von ihnen ableitenden zwei Chinone XXIV und XXV und das Oktahydroaminphenol XXVI.

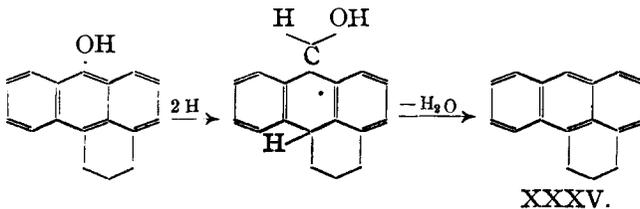


Die Riesenschaar der bekannten Abkömmlinge des Phenanthrenchinons und namentlich des Anthrachinons bietet ein willkommenes Material, um die bei den Stammsubstanzen gewonnenen Erfahrungen weiter zu prüfen und eventuell auch Abweichungen, die durch die Gegenwart des einen oder anderen Substituenten sich in dem Verlauf der Hydrierung zeigen können, festzustellen und somit auch nach dieser Richtung den Einfluß von Substituenten auf die Stabilitätsverhältnisse polycyclischer Ringsysteme zu erfassen. Wir werden das Material, das wir nach dieser Richtung zu sammeln begonnen haben, erst etwas später, nachdem es eine gewisse Abrundung erfahren haben wird, zusammenhängend schildern und möchten heute nur

auf ein besonders interessantes Derivat des Anthrachinons, das Benzanthron (XXVII), kurz eingehen. Es ist dadurch bemerkenswert, daß es bei der katalytischen Hydrierung eine ganz andere Reihe von Reduktionsprodukten, als man sie bisher hat fassen können⁶⁾ (es waren dies XXVIII, XXIX und XXX) liefert.



Während die Natriumhydrosulfit- oder alkalische Zinkstaub-Reduktion das Benzanthron unter Zufuhr von zwei Atomen Wasserstoff in das 5.8-Dihydro-benzanthron (XXVIII) verwandelt, geht die katalytische Hydrierung, auch wenn man noch so behutsam arbeitet, noch einen Schritt weiter und greift die isolierte Doppelbindung im untenstehenden Kern an. Das so entstehende 1.9-Trimethylen-anthranol⁶⁾ (XXXI) scheint nun von den zwei auf S. 2669 geschilderten Hydrierungswegen nur den dort links verzeichneten, der zum Trimethylen-tetrahydro-anthranol (XXXII) führt, einzuschlagen; denn würde wie dort Wasserstoff primär an den Meso-Kern angelagert werden, so müßte im Sinne der durch folgende Formeln ausgedrückten Umwandlung 1.9-Trimethylen-anthracen (XXXV) sich wenigstens in kleiner



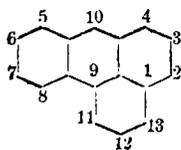
Menge nachweisen lassen, was nicht der Fall war. Daß es von den zwei Seitenkernen der isoliert stehende ist, auf den sich der Angriff des Wasserstoffs konzentriert, haben wir zwar noch nicht sicher beweisen können, halten es aber für äußerst wahrscheinlich; denn es liegt nahe, anzunehmen, daß der fest zwischen zwei anderen Ringen eingeklemmte rechte Ring weniger

⁶⁾ Bally und Scholl, B. 44, 1656 [1911].

⁹⁾ vergl. wegen der Bezeichnung weiter unten.

Angriffspunkte dem Wasserstoff bieten wird. Damit stimmt auch, daß die weitere Wasserstoff-Zufuhr im Gegensatz zum Tetrahydro-anthranol den seitlichen Kern intakt läßt und nur das Hydroxyl eliminiert: das so entstehende 1.9-Trimethylen-tetrahydro-anthracen (XXXIII) wird von katalytisch angeregtem Wasserstoff überhaupt nicht mehr angegriffen. Erst wenn man Natrium und Alkohol zur Einwirkung bringt, gelingt es noch einen Schritt weiter zu kommen und — wie beim Naphthalin — 2 Atome Wasserstoff zuzuführen. Wir fassen das neue Produkt, das eine reaktionsfähige (z. B. Brom anlagernde) Doppelbindung besitzt, aus Analogiegründen nach der Formel XXXIV auf und hoffen, daß es bei ihm möglich sein wird, eine Bresche in den fest zusammengefügteten Komplex von vier Ringen zu schlagen, das Molekül von dieser Stelle aus aufzurollen und so zu weiteren Abwandlungsprodukten der Benzanthron-Reihe zu gelangen.

Die Nomenklatur der von Bailly und Scholl erhaltenen Reduktionsprodukte des Benzanthrons schließt sich bekanntlich an den Namen der Stammsubstanz an (XXVIII = Dihydro-benzanthron, XXIX = Benzanthren, XXX = Dihydro-benzanthren). Es erscheint uns unmöglich, für die neuen Verbindungen Bezeichnungen zu konstruieren, die auf demselben Prinzip beruhen und die genetischen Beziehungen zum Benzanthron zum Ausdruck bringen. Eine durchsichtige Benennungsart ergibt sich aber, wenn man für den Komplex der drei linear angeordneten Ringe eine Anlehnung an die Bezeichnung entsprechender Anthracen-Derivate sucht und den vierten Ring als „1.9-Trimethylen“ — in den Namen hineinfectet im Sinne der Bezifferung der Kohlenstoffatome im nebenstehenden Schema.



Dann folgt für XXXI der Name 1.9-Trimethylen-anthranol, für XXXII 1.9-Trimethylen-5.6.7.8-tetrahydro-anthranol, für XXXIII 1.9-Trimethylen-5.6.7.8-tetrahydro-anthracen, für XXXIV 1.9-Trimethylen-1.4.5.6.7.8-hexahydro-anthracen. Wir glauben, daß auch für die Hydrierungsprodukte substituierter Benzanthrone, deren Unter-

suchung wir uns ebenso wie der Untersuchung substituierter Anthra- und Phenanthrenchinone zugewandt haben, sich nach diesem Prinzip eindeutige und nicht zu schleppende Namen ergeben werden.

Beschreibung der Versuche.

I. Hydrierung des Anthrachinons und der sauerstoff-ärmeren Anthracen-Derivate^{6a)}.

Der leichteren Übersicht halber sollen im Folgenden unsere Hydrierungsversuche nicht in der Reihenfolge geschildert werden, wie wir sie, veranlaßt durch theoretische Überlegungen, Schritt für Schritt durchgeführt haben, sondern wir beginnen mit der sauerstoff-reichsten Substanz, dem Anthrachinon und dessen Übergang in das Anthranol (Anthron); daran schließt sich die Bildung des Tetrahydro-anthrols aus Anthrachinon oder Anthranol, dann des Oktahydro-anthrols aus den drei vorgenannten Verbindungen und endlich die des Oktahydro-anthracens an; den Schluß bildet die Beschreibung des Verhaltens des Dihydro-anthranols gegen Wasserstoff.

^{6a)} D. R. P. angemeldet.

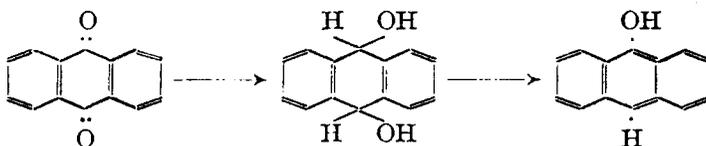
Anthranol aus Anthrachinon⁷⁾.

Das Anthrachinon wird katalytisch bei Gegenwart von Nickel unter Druck so leicht hydriert, daß selbst kleine Verunreinigungen sich kaum störend bemerkbar machen und man bequem das Handelspräparat benutzen kann. Die Reduktion eines solchen Präparats findet bei etwa 160° bis 170° mit einer so großen Geschwindigkeit statt, daß die 4 Atomen entsprechende Menge Wasserstoff bei Anwendung von 100 g Chinon in wenigen Minuten zur Absorption gelangt. Arbeitet man in Dekalin als Lösungsmittel, so geht die Wasserstoff-Aufnahme leicht weiter, und man muß, um eine quantitative Ausbeute an Anthranol zu erzielen, zum Schluß etwas weniger Wasserstoff in den Autoklaven einführen; bei Gegenwart einiger anderer Lösungsmittel hört — vermutlich infolge Lähmung des Katalysators — die Wasserstoff-Aufnahme, nachdem die Anthranol-Stufe erreicht ist, häufig völlig auf, so daß diese Vorsichtsmaßregel in Fortfall kommt. Man verdünnt den zu einem gelben Krystallbrei erstarrten Autoklaven-Inhalt mit Äther, saugt den aus Nickel und fast der Gesamtmenge des Anthranols bestehenden Niederschlag ab und krystallisiert aus Alkohol um, wobei nur Spuren von Anthrachinon zurückzubleiben pflegen. Aus dem äther-haltigen Filtrat kann noch eine kleine Menge des Reduktionsproduktes erhalten und die Gesamtausbeute leicht auf fast 100% gebracht werden. Die Reinheit des Präparats (Schmp. 163—165°), das alle bekannten Eigenschaften des Anthranols zeigte, wurde verschiedentlich durch Analysen kontrolliert, z. B.:

0.2054 g Subst.: 0.6539 g CO₂, 0.0971 g H₂O.

C₁₄H₁₀O. Ber. C 86.57, H 5.20. Gef. C 86.82, H 5.29.

Anthrahydrochinon entsteht vielleicht bei der Wasserstoff-Anlagerung an das Anthrachinon als erste Reduktionsstufe, ließ sich aber unter unseren Arbeitsbedingungen, auch als weniger Wasserstoff als 4 Atome angewandt wurde, nicht fassen. Möglicherweise entsteht es aber gar nicht, sondern die Druck-Hydrierung schlägt den Weg ein:



Tetrahydro-anthranol (V).

Wenn man dem Anthrachinon die 8 Atomen entsprechende Menge Wasserstoff (am besten auch in Dekalin und bei etwa 170°) zuführt, so macht sich das Vorhandensein anderer Reduktionsprodukte als Anthranol vor allem schon daran bemerkbar, daß der Autoklaven-Inhalt beim Verdünnen mit Äther bis auf das Nickel ziemlich leicht in Lösung geht. Die Verarbeitung geschieht am besten so, daß man die gelbrote Flüssigkeit mehrere Male mit 2-n. Natronlauge durchschüttelt, dann den Äther und den größten Teil des Dekalins abdestilliert und den halbfesten Rückstand mit 40° warmer Lauge digeriert. Die alkalischen Auszüge scheiden beim

⁷⁾ Der Einfachheit halber benützen wir im Folgenden stets den Ausdruck „Anthranol“, obwohl die Verbindung bekanntlich immer als Gemisch mit dem Keto-Isomeren, dem Anthron, vorliegt.

Ansäuern in einer Ausbeute von durchschnittlich 70% das Tetrahydro-anthranol ab, das in Alkali Unlösliche wird in Alkohol gelöst und scheidet beim fraktionierten Krystallisieren zunächst in kleiner Menge Anthracen ab. Dann folgt eine wasserstoff-reichere Fraktion, die durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol die Herausarbeitung von reinem Dihydro-anthracen (I) (Schmp. 108⁰) gestattet, während Tetrahydro-anthracen sich ganz rein nicht hat fassen lassen.

0.1852 g Sbst.: 0.6341 g CO₂, 0.1140 g H₂O.

C₁₄H₁₂. Ber. C 93.33, H 6.72. Gef. C 93.56, H 6.89.

In der letzten alkohol. Lauge bleibt noch ein Stoff, der durch vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser rein isoliert werden kann, und der sich als das weiter unten beschriebene Oktahydro-anthranol (Schmp. 124⁰), das in Alkohol leichter löslich als die hydrierten Anthracene ist, erweist.

Ein ganz analoger Hydrierungsprozeß, der mit über 70% Ausbeute zum Tetrahydro-anthranol führt, findet statt, wenn man statt vom Anthrachinon vom Anthranol ausgeht⁸⁾.

Das als gelblich-weißes, feines Pulver aus der alkalischen Lösung ausgefällte Tetrahydro-anthranol schmilzt bei 104–107⁰ und ist bereits fast rein. Beim Umkrystallisieren aus Ligroin, von dem es leicht in der Wärme, schwer in der Kälte aufgenommen wird, erhält man es in gut ausgebildeten, schwach gelben Krystallen vom Schmp. 108⁰, der sich beim weiteren Umkrystallisieren nicht mehr ändert.

0.1401 g Sbst.: 0.4365 g CO₂, 0.0904 g H₂O.

C₁₄H₁₄O. Ber. C 84.82, H 7.12. Gef. C 85.00, H 7.22.

Das Produkt ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Dekalin, sehr schwer in Petroläther. Auch von Alkali wird es ebenso leicht wie die zahlreich bekannten Naphthole gelöst, wobei die alkalischen Lösungen unerwarteterweise eine recht kräftige, gelbgrüne Fluorescenz zeigen: es ist bemerkenswert, daß im Gegensatz zu den Naphtholen, bei denen die Fluorescenz durch die Salzbildung mit Alkalien stark vermindert wird, sie beim Tetrahydro-naphthol umgekehrt in Lösungen des freien Phenols kaum auftritt.

Sie tritt wieder auf bei der Acetylverbindung, die leicht mit Essigsäure-anhydrid entsteht und in kaltem Alkohol schwer lösliche, violett fluoreszierende Nadeln vom Schmp. 109⁰ bildet.

0.1431 g Sbst.: 0.4196 g CO₂, 0.0847 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₂. Ber. C 79.97, H 6.73. Gef. C 79.99, H 6.62.

Die Benzoylverbindung ist gleichfalls schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 142⁰.

0.1568 g Sbst.: 0.4787 g CO₂, 0.0859 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₂. Ber. C 83.43, H 6.00. Gef. C 83.26, H 6.12.

Der Methyläther stellt ein rötlichgelb gefärbtes, unter 14 mm bei 197⁰ (unter ganz geringer Zersetzung) siedendes Öl dar.

0.1230 g Sbst.: 0.3800 g CO₂, 0.0825 g H₂O.

C₁₅H₁₆O. Ber. C 84.88, H 7.60. Gef. C 84.30, H 7.50.

⁸⁾ Der Versuch wurde mit Rücksicht auf seine theoretische Bedeutung unter denselben Konzentrations- und Temperatur-Bedingungen wie die am Schluß geschilderte Hydrierung des Dihydro-anthranols ausgeführt.

Mit Eisenchlorid zeigt das Tetrahydro-anthranol keine Farbreaktion, auch konnten wir irgendeine Andeutung für seine Fähigkeit, in die Tetrahydroanthron-Form überzugehen, nicht feststellen. Versetzt man es in Eisessig-Lösung mit Brom, so wird haarscharf ein Molekül des letzteren verbraucht: ein Überschuß bleibt stundenlang bestehen. Das Monobromderivat stellt nach dem Umlösen aus 70-proz. Essigsäure farblose, bei 123° schmelzende, etwas weniger leicht als das bromfreie Phenol in Alkali lösliche Blättchen dar.

0.1430 g Stbst.: 0.0958 g AgBr. - - $C_{14}H_{13}OBr$. Ber. Br 28.8. Gef. Br 28.52.

Mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig erfolgt erst die Abscheidung eines zähen dunklen Öls, das allmählich in Lösung geht. Wasser fällt dann ein Gemisch von wenig Anthrachinon und viel Tetrahydroanthrachinon (IX), die sich durch Alkohol trennen lassen, und von denen das Tetrahydro-chinon (Schmp. 154°) sich identisch mit dem von Schroeter aus Tetrahydro-anthracen dargestellten Produkt erwie.

Sehr eigenartig ist das Verhalten des Tetrahydro-anthranols gegen Salpetersäure und gegen salpetrige Säure. Eine Nitrierung konnten wir weder in schwefelsaurer noch in essigsaurer Lösung erzielen; selbst mit der genau berechneten Menge Salpetersäure entstehen nur schwarze, schmierige Flocken, und nicht anders ist das Resultat bei Anwendung von Acetyl-tetrahydro-anthranol.

Wenn man Tetrahydro-anthranol in Alkohol löst, schwach ansäuert und 1 Mol. Amylnitrit oder Natriumnitrit zufügt, so hängt der Verlauf der Reaktion sehr von der Konzentration ab. In 10-proz. Lösung scheidet sich alsbald in der Kälte in 30-proz. Ausbeute ein farbloser, bei 160–164° schmelzender Stoff (A) ab, von dem man am besten bald filtriert; das Filtrat sondert allmählich eine gelbe Krystallmasse (B) ab. A ist stickstoff-frei, in Alkohol sehr schwer löslich, wird von Alkali, wenn auch nicht leicht, aufgenommen, schmilzt nach der Reinigung bei 167° und erweist sich als das Di-tetrahydro-dianthranol (XIV).

0.1602 g Stbst.: 0.4985 g CO_2 , 0.0971 g H_2O .

$C_{28}H_{26}O_2$. Ber. C 85.25, H 6.65. Gef. C 84.93, H 6.78.

Seine in mancher Beziehung interessante nähere Untersuchung möchten wir uns für später vorbehalten.

B enthält vorwiegend das in Alkohol leicht lösliche Tetrahydro-anthrachinon, daneben in kleiner Menge einen stickstoff-haltigen, sehr schwer in Alkohol, leicht in Alkali mit gelbroter Farbe löslichen Stoff, der nach dem Umkrystallisieren gelbe Nadeln vom Schmp. 210° bildet und sich als das gesuchte Nitrosoprodukt erweist.

0.1011 g Stbst.: 5.2 ccm N (16°, 763 mm). — $C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. N 6.17. Gef. N 5.90.

Geht man beim Nitrosieren zu höheren Konzentrationen über, so ändert sich das Bild des Reaktionsverlaufs. Neben leicht in Alkohol löslichen, klebrigen, schwer charakterisierbaren Stoffen erhält man eine krystalline Abscheidung, die etwas mehr (bis zu 15%) Nitrosoverbindung enthält, im übrigen aus Tetrahydro-anthrachinon besteht, und in welcher das hydrierte Dianthranol ganz fehlt.

Mit Diazoverbindungen kuppelt Tetrahydro-anthranol nicht weniger leicht als α -Naphthol, die entstehenden Azokörper, die wir übrigens erst oberflächlich untersucht haben, zeigen aber viel weniger erfreuliche Eigenschaften in bezug auf ihre

Krystallisationsfähigkeit als die Naphthol-Derivate. Reduziert man die mit diazotiertem Anilin entstehenden amorphen, roten Flocken mit Natriumhydrosulfit, so erhält man das Amino-tetrahydro-anthranol (XII) als ein nicht krystallisierendes gelbliches Öl, das auch mit Salzsäure in ätherischer Lösung eine klebrige Fällung des zugehörigen Chlorhydrats ergab und dessen genauere Untersuchung noch aussteht.

Oktahydro-anthranol (VII).

Das Anthrachinon nimmt auch über 8 Atome hinaus noch Wasserstoff auf, man merkt dann aber eine Abnahme der Absorptionsfähigkeit und steigert daher zweckmäßig die Temperatur etwas. Nachdem im ganzen 12 Atome H aufgenommen worden sind, erweist sich der von einem farblosen Krystallbrei erfüllte Autoklaven-Inhalt als in Äther leicht löslich, die Lösung gibt aber an wäßriges Alkali kaum etwas ab. Man destilliert daher den Äther und den größeren Teil des Dekalins ab, kühlt, saugt ab und erhält eine im wesentlichen aus Oktahydro-anthranol (fast 70%) bestehende Krystallmasse, während im Filtrat neben kleinen Mengen Phenol nur noch Oktahydro-anthracen (VIII) enthalten ist. Die restlose Trennung und Reindarstellung der zwei Stoffe gelingt leicht, da von beiden das Phenol leichter in Alkohol, das Oktahydro-anthracen leichter in Dekalin löslich ist. Das Oktahydro-anthranol krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 125°.

0.2114 g Sbst.: 0.6460 g CO₂, 0.1708 g H₂O.

C₁₄H₁₈O. Ber. C 83.12, H 8.97. Gef. C 83.37, H 9.04.

Bemerkenswert ist seine schon in der Einleitung hervorgehobene Schwerlöslichkeit in Alkali (100 ccm 2-n. NaOH-Lösung nehmen 0.1 g Substanz auf) und sein dem Tetrahydro-anthranol parallel gehendes Verhalten gegen Salpetersäure und salpetrige Säure. Die übrigen Reaktionen sind die normalen eines Phenols.

Die Acetylverbindung ist fest, schmilzt aber verhältnismäßig niedrig (52°).

0.1188 g Sbst.: 0.3413 g CO₂, 0.0852 g H₂O.

C₁₆H₂₀O₂. Ber. C 78.63, H 8.25. Gef. C 78.38, H 8.03.

Die in Alkohol sehr schwer lösliche Benzoylverbindung zeigt den Schmp. 128°.

0.1140 g Sbst.: 0.3444 g CO₂, 0.0765 g H₂O.

C₂₁H₂₂O₂. Ber. C 82.31, H 7.24. Gef. C 82.42, H 7.51.

Das *p*-Bromderivat entsteht in Eisessig mit größter Leichtigkeit, ist leicht löslich in Alkohol, ebenso wenig löslich in Alkali wie das Phenol und schmilzt bei 123°.

0.2265 g Sbst.: 0.1493 g AgBr. — C₁₄H₁₇OBr. Ber. Br 28.42. Gef. Br 28.04.

Oxydiert man das Phenol in Gegenwart von Eisessig mit der berechneten Menge Chromsäure, so erhält man mit Leichtigkeit das Oktahydro-anthrachinon (X) als gelbes, feines Pulver, das sich in Alkohol viel leichter als das Anthrachinon löst und nach dem Umkrystallisieren daraus gelbe Nadeln vom Schmp. 182° bildet.

0.1577 g Sbst.: 0.4484 g CO₂, 0.1074 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₂. Ber. C 77.78, H 7.41. Gef. C 77.55, H 7.57.

Beim Versetzen seiner heißen alkohol. Lösung mit Natriumhydrosulfit tritt sofort Entfärbung ein, und wenn man nach dem Erkalten Wasser zusetzt, scheidet sich in berechneter Menge das Oktahydro-anthrahydrochinon (XI) als schneeweißes Pulver ab, das sich schwer in kaltem Alkohol, schwer in Äther und Benzol löst, auch von wäßrigem Alkali nur in Spuren aufgenommen wird und nach dem Umlösen aus Alkohol bei 234–236° schmilzt.

0.1712 g Sbst.: 0.4816 g CO₂, 0.1266 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₂. Ber. C 76.90, H 8.31. Gef. C 76.75, H 8.27.

In trockenem Zustand ist das Hydrochinon haltbar, in feuchtem Zustand wird es durch den Luft-Sauerstoff schnell zum Chinon oxydiert; ebenso tritt beim Erwärmen viel leichter als beim gewöhnlichen Hydrochinon unter Abspaltung von Wasserstoff Chinon-Bildung ein.

Mit Salpetersäure wird wie bei der Tetrahydroverbindung auch bei vorsichtigem Arbeiten ein amorph-flockiger, brauner erst über 300° schmelzender Körper gebildet. Auf Zusatz von Natriumnitrit zur alkoholischen, mit H₂SO₄ schwach angesäuerten Lösung des Phenols erfolgt auch beim Stehen keine Abscheidung (außer von etwas Natriumsulfat). Erst durch Wasser wird eine schwach gelbe Verbindung abgeschieden, die nach dem Lösen in heißem Benzol und Erkaltenlassen in ganz geringer Menge einen Stoff von den charakteristischen Eigenschaften eines Nitrosophenols (Schmp. 190°) abscheidet. In dem benzolischen Filtrat ist neben dem Oktahydro-anthracinon das Di-oktahydroanthranol (XV) enthalten, dessen Isolierung in scharf schmelzender Form uns noch nicht gelang. Ein durch wiederholte Behandlung mit eiskaltem Petroläther isoliertes, in warmem Alkali etwas lösliches Produkt vom Schmp. 100–115° ergab bei der Analyse:

0.1391 g Sbst.: 0.4232 g CO₂, 0.1081 g H₂O.

C₂₆H₃₄O₂. Ber. C 83.53, H 8.52. Gef. C 83.01, H 8.74.

Viel besser kristallisiert als in der Tetrahydroanthranol-Reihe erhält man in der Oktahydroanthranol-Reihe die Kupplungsprodukte mit Diazoverbindungen, von denen z. B. das mit Diazobenzol entstehende sich quantitativ in Form eines feinen roten Krystallpulvers abscheidet. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 163° und geht bei der Behandlung seiner alkohol. Lösung mit Natriumhydrosulfit glatt in das in Wasser unlösliche Amino-phenol XIII über, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 220–222° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt und bemerkenswerterweise nicht nur wie das Oktahydro-anthranol unlöslich in Alkalien, sondern auch in Säuren kaum löslich ist.

0.1503 g Sbst.: 0.4242 g CO₂, 0.1137 g H₂O. — 0.1842 g Sbst.: 9.6 ccm N (20°, 760 mm).

C₁₄H₁₆ON. Ber. C 77.41, H 8.82, N 6.40. Gef. C 76.99, H 8.46, N 6.10.

Daß der Verbindung trotz dieser Verdeckung jeglicher phenolischer und basischer Eigenschaften trotzdem die Struktur eines Di-tetramethylen-*p*-aminophenols zukommt, folgt daraus, daß die Oxydation mit Chromsäure in H₂SO₄-Aufschlammung zum vorhin beschriebenen Chinon führt, das auf diesem Wege sogar mit etwa; besserer Ausbeute als aus dem Phenol gewonnen werden kann.

Die zu einem Gemisch von viel Oktahydro-anthranol und wenig Oktahydro-anthracen führende Hydrierung kann ebensogut wie mit Anthracinon auch mit Tetrahydro-anthranol als Ausgangsmaterial bewerkstelligt werden. Beide Stoffe endlich und auch das Oktahydro-anthranol gehen, wenn man ihnen eine Menge Wasserstoff zuführt, die 14, 6 oder 2 Atomen H entspricht, im wesentlichen in das

Oktahydro-anthracen (VIII)

über, dessen Eigenschaften sich ganz mit den von Schroeter beschriebenen decken. Die kleinen Mengen beigemengten Oktahydro-anthranols konnten

wir durch Abkühlen der Dekalin-Lösung und eventuelles Waschen der abgeschiedenen Krystalle mit Ligroin fassen. Beim Destillieren des aus unserem Ausgangsmaterial dargestellten Oktahydro-anthracens konnten auch wir ebenso wie Schroeter in der Regel einen etwas niedriger siedenden Vorlauf beobachten, der nach längerer Abkühlung erstarrte, nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol Blättchen vom Schmp. 39° (Schroeter: 35°) bildete und die Zusammensetzung eines Dekahydro-anthracens besaß.

Hydrierung des Dihydro-anthranols (IV).

Reines Dihydro-anthranol, in Dekalin gelöst, wurde bei Gegenwart von Nickel möglichst schnell auf 200° gebracht, wo die Absorption sehr schnell einsetzte. Nachdem eine 2 Atomen entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen war, wurde abgekühlt (eine kleine Nachabsorption von etwa $\frac{1}{2}$ Atom Wasserstoff fand, wie das Manometer zeigte, noch statt), der Inhalt des Autoklaven wurde mit Äther verdünnt, vom Nickel filtriert und erschöpfend mit Alkali ausgeschüttelt. Aus der alkalischen Flüssigkeit konnte reines Tetrahydro-anthranol (V) mit 15% Ausbeute isoliert werden. Die Äther-Dekalin-Lösung gab beim Abkühlen und Abäthern erst eine kleine Abscheidung von Anthracen, dann folgte eine größere von reinem *meso*-Dihydro-anthracen (Schmp. 107°), und nach dem Abdestillieren des Dekalins hinterblieb ein unscharf zwischen 70° und 90° schmelzender Rückstand, der sich der Analyse nach als Di- und Tetrahydro-anthracen-Gemisch erwies.

II. Hydrierung des Phenanthrenchinons (XVI) und 9-Phenanthrols (XVIII).

Die Hydrierungen in der Reihe der Phenanthren-Derivate unterscheiden sich von denen in der Anthracen-Reihe dadurch in charakteristischer Weise, daß, während die erste Zufuhr von 2 Wasserstoffatomen zum Phenanthrenchinon außerordentlich leicht schon bei 160° verläuft, der weitere Hinzutritt von Wasserstoff sich erst bei einer $80-100^{\circ}$ höheren Temperatur erzwingen läßt. Es mag sein, daß dieser Umstand mit die Ursache dafür ist, daß — wie schon eingangs erwähnt — Zersetzungserscheinungen, die das quantitative Aufarbeiten der Reaktionsprodukte erschweren, hier einen breiteren Raum als im Anthracen-Gebiet einnehmen. Wir glauben nicht, daß Verunreinigungen des Ausgangsmaterials daran die Schuld tragen, denn ein vielfaches Umkrystallisieren des aus reinem Phenanthren gewonnenen Phenanthrenchinons schaffte keine Erleichterung und beeinflusste den Gang der Hydrierung nicht in merklicher Weise.

Phenanthrenhydrochinon (XVII) und 9-Phenanthrol (XVIII).

Wenn man dem Phenanthrenchinon (das wir in der Regel in Dekalin gelöst hydriert haben) nur 2 Atome Wasserstoff zuführen will, so genügt es dafür zu sorgen, daß die Temperatur nicht wesentlich über 160° steigt; die Hydrierung macht dann, nachdem diese verhältnismäßig kleine Menge Wasserstoff zugeführt worden ist, auch nach längerer Zeit keine nennenswerten Fortschritte. Man setzt zu dem krystallinisch erstarrten Autoklaven-Inhalt etwas Äther, filtriert und äthert ab. Die gelbgrüne Dekalin-Lösung scheidet beim Abkühlen Krystalle ab (ca. 15%), die durch Behandeln mit Alkohol in das darin schwerer lösliche Phenanthrenchinon und das leichter lösliche Phenanthrol (Schmp. 149° , vergleiche weiter unten) getrennt werden

können; eine weitere Menge Phenanthrol (10–15%) kann durch Abddestillieren des Dekalins gewonnen werden.

Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes (über 60%) ist in Äther schwerer löslich und bleibt mit dem Nickel zurück. Kocht man diesen Rückstand mit Alkohol aus, so sieht man, wie die zuerst grünlich gefärbte alkohol. Lösung sich schnell gelb färbt, und man kann dann fast reines Phenanthrenchinon fassen. Arbeitet man unter Ausschluß von Luft in einer Kohlensäure-Atmosphäre, so kann diese Veränderung sehr erheblich zurückgedrängt werden. Nachdem das Phenanthrenchinon auskrystallisiert ist, fällt man mit Wasser und kann so fast reines Hydro-phenanthrenchinon (Schmp. 148°, Mischprobe mit dem fast gleich schmelzenden 9-Phenanthrol: 135–140°) fassen, das namentlich an der leichten Oxydierbarkeit seiner alkalischen Lösungen zu Phenanthrenchinon erkannt werden kann. Es erscheint uns ziemlich sicher, daß der allergrößte Teil des über 60% betragenden Teiles der Reaktionsmasse ursprünglich aus dem Hydrochinon besteht und sich nur bei der Verarbeitung zum Chinon oxydiert.

Steigert man, nachdem das Phenanthrenchinon bei 160° 2 Atome Wasserstoff aufgenommen hat, die Temperatur auf 240° und läßt weitere 2 Atome absorbieren, was jetzt bedeutend langsamer erfolgt, so erhält man nach dem Erkalten eine sirupartige Masse, die mit Äther verdünnt, vom Nickel filtriert und im Vakuum vom Äther und einem großen Teil des Dekalins befreit wird. Beim Abkühlen scheidet sich in einer rund 60% betragenden Menge 9-Phenanthrol ab; es zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmp. 149–150° und wurde u. a. durch seine bei 76° schmelzende Acetylverbindung charakterisiert.

0.1353 g Sbst.: 0.4269 g CO₂, 0.0664 g H₂O.

C₁₄H₁₀O. Ber. C 86.50, H 5.19. Gef. C 86.10, H 5.49.

Die Dekalin-Lauge hinterließ nach völligem Eindunsten im Vakuum einen etwas klebrigen Rückstand, dem durch Extrahieren mit warmem Ligroin Tetrahydro-phenanthrol in einer etwa 20% betragenden Menge entzogen werden konnte; der Rest sah dunkel und verharzt aus.

Tetrahydro-phenanthrol (XIX oder XX).

Wenn man bei 160° 2 Atome und dann bei 240–250° 6 Atome Wasserstoff dem Phenanthrenchinon zuführt, so besitzt der erkaltete Autoklaven-Inhalt eine flüssige Konsistenz; man nimmt am besten in Äther auf und destilliert nach dem Abfiltrieren vom Nickel, wobei unter 14 mm, nachdem das Dekalin sich verflüchtigt hat, das meiste unter Hinterlassung eines etwa 20% betragenden verkohlten Rückstandes, ohne Zersetzungserscheinungen bei 150–230° farblos übergeht und in der Vorlage fast restlos erstarrt. Man löst das Destillat in der gerade ausreichenden Menge Petroläther vom Sdp. 60° und läßt erkalten, wobei sich fast die Hälfte krystallisiert abscheidet und als Tetrahydro-phenanthrol erweist. Das Filtrat wird vom Petroläther befreit und destilliert: es geht im wesentlichen bei 295–320° als farbloses Öl über und scheidet beim Erkalten in kleiner Menge reines Phenanthren fest ab; der flüssig bleibende Teil gibt auf ein Gemisch von Di- und Tetrahydro-phenanthren stimmende analytische Werte; seine Zerlegung in Einzelindividuen haben wir noch nicht durchgeführt.

Das Tetrahydro-phenanthrol stellt farblose Nadeln vom Schmp. 114–115° dar und löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther und in Ligroin.

0.1811 g Sbst.: 0.5627 g CO₂, 0.1139 g H₂O.

C₁₄H₁₄O. Ber. C 84.80, H 7.11. Gef. C 84.74, H 7.04.

Von Alkali wird es gleich dem Tetrahydro-anthranol spielend leicht aufgenommen und wie dieses durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Seine Derivate sind weniger krystallisationsfreudig: die Acetyl- und Benzoylverbindung konnten nur in dickölicher Form erhalten werden, die *p*-Nitrobenzoylverbindung ist zwar fest, aber undeutlich krystallinisch, die Bromierung, bei der genau 1 Mol. Brom verbraucht wird, führt zu einer glasartigen Masse, und auch die Kupplung mit Diazobenzol liefert eine etwas klebrige (carminrot gefärbte) Azoverbindung. Die Beschaffenheit dieser Derivate könnte dafür ins Feld geführt werden, daß das Phenol selber ein Gemisch zweier isomerer Formen darstellt, sein scharfer Schmelzpunkt und die Unmöglichkeit, es durch Krystallisation in Einzelindividuen zu zerlegen, scheinen aber einstweilen für seine Einheitlichkeit zu sprechen. Einen Weg, der eine klare Entscheidung zwischen den Formeln XIX und XX ermöglicht, haben wir noch nicht finden können.

Bei der Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig und Fällen mit Wasser erhält man gelbe Flocken, die wahrscheinlich als Tetrahydro-phenanthrenchinon (XXIV) zu betrachten sind, sich in Äther und Alkohol lösen, aus beiden Lösungsmitteln aber auch undeutlich krystallisiert herauskommen. Die Verbindung zersetzt sich zwischen 90° und 100° je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens.

0.1860 g Sbst.: 0.5380 g CO₂, 0.0972 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₂. Ber. C 79.20, H 5.70. Gef. C 78.92, H 5.85.

Oktahydro-phenanthrol (XXII).

Bei einer Gesamtzufuhr von etwas über 12 Atomen Wasserstoff (2 Atome bei 160°, 10 bei 245°) ist der Autoklaven-Inhalt wieder von einer Krystallmasse durchsetzt. Man löst in Äther, filtriert von Nickel, destilliert den Äther und einen Teil des Dekalins ab und läßt erkalten. Es scheidet sich mit etwas mehr als 50% Ausbeute eine gelblichgrün gefärbte Krystallmasse ab, die nach scharfem Absaugen und Auswaschen mit etwas Petroläther nur noch schwach farbig erscheint und das fast reine Oktahydro-phenanthrol darstellt. Das in das Filtrat übergehende Öl liefert beim Destillieren unter Zurücklassung eines braunen, ziemlich zähen Rückstandes im wesentlichen eine bei 294–298° siedende Fraktion (etwa 20% Ausbeute), die beim nochmaligem Rektifizieren recht scharf bei 295° übergeht und sich als das von Schroeter beschriebene Oktahydro-phenanthren erweist. Dieselben zwei Stoffe im nämlichen Gewichtsverhältnis erhält man, wenn man statt vom Phenanthrenchinon vom 9-Phenanthrol ausgeht und diesem bei 250° 8 Atome Wasserstoff zuführt.

Das Oktahydro-phenanthrol schmilzt in rohem Zustand bei etwas unterhalb 130°, nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 133°. Es löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Dekalin, fast gar nicht in Petroläther. Wäßriges Alkali nimmt es, ebenso wie das Oktahydro-anthranol, nur in Spuren auf.

0.2312 g Sbst.: 0.7001 g CO₂, 0.1849 g H₂O.

C₁₄H₁₈O. Ber. C 83.08, H 8.97. Gef. C 82.62, H 8.95.

Die Derivate krystallisieren alle weit besser als die des Tetrahydro-phenanthrols. Die leicht in Alkohol lösliche Acetylverbindung schmilzt bei 95°.

0.1685 g Sbst.: 0.4830 g CO₂, 0.1252 g H₂O.

C₁₆H₂₀O₂. Ber. C 78.62, H 8.27. Gef. C 78.20, H 8.31.

Bei der Bromierung entsteht ein sofort fest ausfallendes, in kaltem Eisessig und Alkohol schwer lösliches Monobromid vom Schmp. 110°.

0.1201 g Sbst.: 0.0794 g AgBr. — C₁₄H₁₇OBr. Ber. Br 28.42. Gef. Br 28.14.

Bei der Chromsäure-Oxydation erhält man gelbe Flocken des in Alkohol leicht, in Äther weniger, in Ligroin fast gar nicht löslichen Oktahydro-phenanthrenchinons (XXV) vom Zers.-Pkt. 150°.

Mit Diazobenzol kuppelt das Oktahydro-phenanthrol unter Bildung einer ziegelroten Oxyazoverbindung, die aus heißem Alkohol in schönen roten Nadeln vom Schmp. 140° herkommt und mit Natriumhydrosulfit in das schneeweiße Amino-oxy-oktahydro-phenanthren (XXVI) übergeht. Dieses ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, woraus es in verfilzten Nadeln vom Schmp. 184° krystallisiert, und wird ähnlich dem Aminophenol der Oktahydroanthracen-Reihe weder von Alkalien noch von Säuren aufgenommen. Mit Chromsäure in Eisessig geht es in das Chinon über. 0.1000 g Sbst.: 5.8 ccm N (22°, 761 mm). — C₁₄H₁₉ON. Ber. N 6.45. Gef. N 6.71.

III. Hydrierung des Benzanthrone (XXVII).

Technisches Benzanthron, von dem uns eine größere Menge die Fabrik L. Cassella & Co. freundlicherweise zur Verfügung gestellt hatte, läßt sich sehr schön aus Dekalin umkrystallisieren und reinigen. Ein auf diesem Wege gewonnenes Präparat nimmt recht gut Wasserstoff auf, und zwar werden die ersten 4 Atome äußerst rapide bei 160°, die folgenden 4 etwas langsamer und erst um 200°, die weiteren 2 um 250° absorbiert. Man arbeitet am besten auch hier in Dekalin-Lösung.

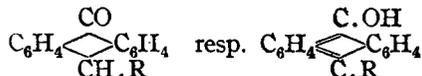
1.9-Trimethylen-anthranol (XXXI).

Der nach der Absorption von 4 Atomen H krystallin erstarrte Inhalt des Autoklaven wird am besten mit einem Gemisch von Äther und Aceton herausgelöst, das Nickel abfiltriert, die Lösung vom Äther und Aceton befreit und mit Petroläther versetzt: es fällt in quantitativer Ausbeute ein schwach gelb gefärbter Niederschlag aus, der um 140° schmilzt und durch einmaliges Umkrystallisieren aus Toluol rein in Form von schwach gelben, verfilzten Nadeln vom Schmp. 148° erhalten wird.

0.1355 g Sbst.: 0.4305 g CO₂, 0.0708 g H₂O.

C₁₇H₁₄O. Ber. C 87.14, H 6.00. Gef. C 86.71, H 5.85.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Aceton, weniger in Äther, so gut wie gar nicht in kaltem Benzol und Petroläther. Verd. Natronlauge nimmt sie mit Leichtigkeit auf. Die schwach gelb fluoreszierende Lösung läßt beim Ansäuern die Ausgangssubstanz unverändert ausfallen, die demnach gar keine Ketisierungstendenz zu haben scheint; das ist bemerkenswert, wenn man an das im Grunde demselben Typus



angehörende *ms*-Phenylanthron Baeyers⁹⁾ (R = C₆H₅) zurückdenkt, dessen Enol-Form gegenüber der Keto-Form ganz unbeständig ist.

⁹⁾ A. 202, 54 [1880].

Sehr leicht läßt sich das Trimethylen-anthranol nach Schotten-Baumann benzoylieren. Die Benzoylverbindung ist in kaltem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 135°.

1.9-Trimethylen-5.6.7.8-tetrahydro-anthranol (XXXII).

Auch nach der Absorption von 8—9 Atomen Wasserstoff (bei 180—200°) ist der Autoklaven-Inhalt zum größten Teil zu einem Krystallbrei erstarrt. Man nimmt mit Äther auf, filtriert vom Nickel, äthert ab, setzt Petroläther zu und saugt die abgeschiedene Krystallmasse (A) ab; das Filtrat liefert beim Fraktionieren unter 16 mm zwischen 220° und 240° einen fast sauerstoff-freien öligen Körper (B) und bei 240—255° ein zum größten Teil erstarrendes Destillat, das nach dem Zerreiben mit Petroläther sich mit A identisch erweist und damit vereinigt werden kann. Es stellt das in der Überschrift genannte Phenol dar, das so in etwa 70% Ausbeute gefaßt werden kann, während B im wesentlichen aus dem zugehörigen Kohlenwasserstoff (vergl. den folgenden Abschnitt) besteht.

Das Trimethylen-tetrahydro-anthranol schmilzt nach dem Absaugen bei ca. 132°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei man farblose, verfilzte Nadelchen bekommt, erhöht sich der Schmelzpunkt auf 137°.

0.1501 g Sbst.: 0.4694 g CO₂, 0.1031 g H₂O.

C₁₇H₁₈O. Ber. C 85.67, H 7.62. Gef. C 85.32, H 7.68.

Die Verbindung ist in Petroläther, Benzol, Dekalin in der Kälte sehr schwer löslich und wird auch, was auf den ersten Blick überraschend erscheint, von wäßrigem Alkali nur spurenweise gelöst; bei näherer Betrachtung stimmt aber dieses Verhalten ganz mit dem des Oktahydro-phenanthrols, dessen Gerüst sich im Trimethylen-tetrahydro-anthranol wiederfindet. Mit Essigsäure-anhydrid wird es leicht acetyliert.

Die in Alkohol schwer lösliche Acetylverbindung schmilzt bei 123°.

0.1230 g Sbst.: 0.3658 g CO₂, 0.08006 g H₂O.

C₁₈H₂₀O₂. Ber. C 81.39, H 7.20. Gef. C 81.11, H 7.33.

Eine Eigentümlichkeit des Trimethylen-tetrahydro-anthranols besteht darin, daß es in empfindlicher Weise die Haut angreift, so daß beim Arbeiten eine gewisse Vorsicht geboten erscheint.

1.9-Trimethylen-5.6.7.8-tetrahydro-anthracen (XXXIII).

Der Kohlenwasserstoff B läßt sich durch Destillation von den darin noch enthaltenen kleinen Mengen des Phenols nicht befreien. Man kommt aber glatt zum Ziel, wenn man das letztere durch Erwärmen mit etwas Essigsäure-anhydrid acetyliert und dann erst die Masse der Destillation unterwirft. Unter 16 mm geht fast alles unter Hinterlassung eines kleinen Rückstandes bei 228—230° als schwach gelbes, dickes Öl von der fast richtigen Zusammensetzung über.

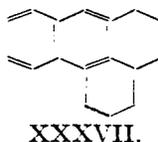
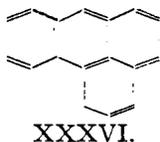
0.1267 g Sbst.: 0.4244 g CO₂, 0.0905 g H₂O.

C₁₇H₁₈. Ber. C 91.89, H 8.17. Gef. C 91.35, H 8.00.

Mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung erhält man nach kurzer Zeit ein ziegelrotes Pikrat, das nach dem Umlösen aus Alkohol bei 125° schmilzt.

Versuche, durch Dehydrierung mit Schwefel zu wohldefinierten, wasserstoff-ärmeren Verbindungen, insbesondere dem Dehydro-1.9-trimethylen-anthracen (XXXVI) zu kommen, hatten noch keinen Erfolg, ebensowenig konnten wir bisher durch Abbau mit Salpetersäure eine wohl charakterisierte Tetracarbonsäure des Naphthalins fassen, deren

Untersuchung zur Stütze unserer Annahme hätte dienen können, daß dem Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{18}$ die oben formulierte Konstitution und nicht die isomere XXXVII zukommt.



Um das Trimethylen-tetrahydro-anthracen aus dem Trimethylen-tetrahydro-anthranol glatt zu fassen, muß man mit der Temperatur auf etwa 250° heraufgehen. Es findet, auch wenn man länger bei dieser Temperatur bleibt, nur eine sehr geringe Mehraufnahme von Wasserstoff statt, und das Reaktionsprodukt, das direkt durch fraktionierte Destillation gewonnen werden kann, ist im wesentlichen mit der soeben beschriebenen Verbindung identisch.

1.9-Trimethylen-hexahydro-anthracen (XXXIV).

Die Natrium-Alkohol-Reduktion verwandelt das Trimethylen-tetrahydro-anthracen in einen Kohlenwasserstoff, der nach der üblichen Aufarbeitung unter 13 mm bei $212-214^{\circ}$ siedet, etwas leichtflüssiger ist, 2 Atome Wasserstoff mehr enthält und — da die Reduktion hier wohl ähnlich wie beim Naphthalin verlaufen dürfte — mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel XXXIV besitzt.

0.1416 g Sbst.: 0.4697 g CO_2 , 0.1150 g H_2O .

$C_{17}H_{20}$. Ber. C 91.00, H 9.00. Gef. C 90.51¹⁰), H 9.09.

Kaliumpermanganat wird momentan entfärbt, von einer Bromlösung werden genau 2 Atome aufgenommen, das entstehende Dibromid ist aber ölig. Man kann mit großer Wahrscheinlichkeit erwarten, daß die bekannten Umsetzungen des Δ^2 -Dihydro-naphthalins, insbesondere die Verschiebung der Doppelbindung in die stabilere Δ^1 -(Styrol-)Lage sich auch hier werden verfolgen lassen.

483. A. Skita: Über die Herstellung hydrierter mehrkerniger Chinone.

[Aus d. Institut für Organische Chemie der Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1925.)

Durch die bislang angewandten Reduktionsverfahren wurden mehrkernige Chinone — wie man am Beispiel des Anthrachinons am besten sehen kann — in sauerstoff-ärmere Verbindungen umgewandelt. Das Anthrachinon wird durch Reduktionsmittel wie Zinn und Salzsäure über das Anthrahydrochinon, wie K. H. Meyer¹⁾ gezeigt hat, unter Abgabe eines Sauerstoffatoms zu dem Anthrol bzw. Anthron reduziert, während besonders starke Reduktionsmittel wie Jodwasserstoff und Phosphor es unter völliger Entfernung des Sauerstoffs nach den Angaben von C. Liebermann²⁾ in das Anthracen-dihydrid umwandeln. Auch beim Phenanthrenchinon findet die Reduktion zu sauerstoff-ärmeren Verbindungen statt; so entsteht die dem Anthranol isomere Phenanthrenverbindung, das Phenanthron beim Behandeln

¹⁰⁾ Die Substanz ist äußerst schwer verbrennlich.

¹⁾ A. 379, 42 [1911]. ²⁾ A. 212, 5 [1882].