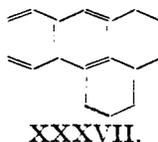
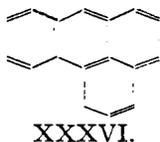


Untersuchung zur Stütze unserer Annahme hätte dienen können, daß dem Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{18}$ die oben formulierte Konstitution und nicht die isomere XXXVII zukommt.



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.

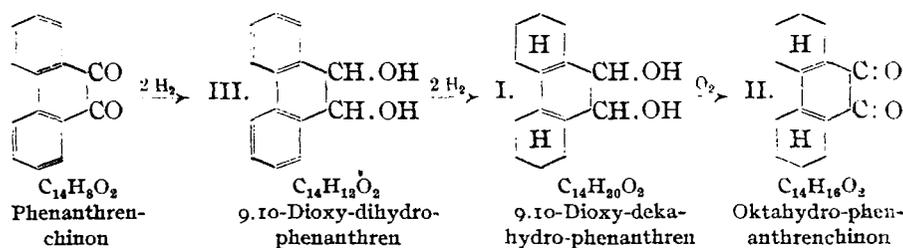
¹⁾ A. 379, 42 [1911]. ²⁾ A. 212, 5 [1882].

des Phenanthrenchinons mit Jodwasserstoff³⁾. Die katalytische Reduktion des Anthrachinons nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens führte M. Godchot⁴⁾ u. a. zu einem Anthracen-oktahydrid und einem Anthracen-tetrahydrid, welche Substanzen er durch Chromsäure-Oxydation einerseits in ein Keton von der Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O$ und andererseits in eine Verbindung $C_{14}H_{12}O_2$ umgewandelt hatte, die er als 9.10-Dioxydihydro-anthracen⁵⁾ anspricht, welche Verbindung von G. Schroeter⁶⁾ als Tetrahydro-anthracinon (Tetracenchinon) festgestellt wurde. Die Reduktions-Methode von Clemmensen⁷⁾ führt unter völliger Ausscheidung des Sauerstoffs, wie zu erwarten war, zu hydrierten Anthracenen. Auf diese Art wurde das Dihydro- und Hexahydro-anthracen hergestellt.

Kern-hydrierte Anthrachinone konnten demnach, wie das D. R. P. 346673 vom 21. Juli 1918 richtig ausführt, bisher nicht auf direktem Wege hergestellt werden, sondern beispielsweise durch Ringschluß des Kondensationsproduktes aus Phthalsäure-anhydrid und Tetralin nach den Angaben des genannten Patentes.

Nach diesen Ausführungen wird die Tatsache überraschen, daß sowohl mehrkernige *para*- wie auch *ortho*-Chinone bei der katalytischen Hydrierung Wasserstoff unter Bildung von kern-hydrierten Hydrochinonen bzw. Glykolen aufnehmen, welche meist schon durch gelinde Oxydationsmittel wie Luft oder Mercuriacetat in kern-hydrierte *para*- und *ortho*-Chinone überführt werden können. Hier findet also eine Kern-Hydrierung ohne Sauerstoff-Abgabe statt, was bei mehrkernigen Chinonen bisher noch nicht beobachtet wurde.

Die Platin-Katalyse des Phenanthrenchinons in salzsaurer Lösung führt unter Aufnahme von 12 Wasserstoffatomen zur Bildung des farblosen 9.10-Dioxy-dekahydro-phenanthrens (I). Dieses Glykol, dessen Diacetylverbindung bei 160° schmilzt, läßt sich sehr leicht in das korrespondierende Chinon umwandeln, dessen rote Krystalle bei der Analyse Zahlen ergaben, die mit denen des Oktahydro-phenanthrenchinons (II) übereinstimmen.



Wird die Intensität der Hydrierung durch Verminderung des Wasserstoff-Druckes, der Temperatur, der Platin-Konzentration, durch Verunreinigungen oder durch Weglassung der reaktionsbeschleunigenden Säuren herabgesetzt, so erreicht sie schon nach Aufnahme kleinerer Wasserstoffmengen ihr Ende. Bei Anwendung eines nicht über Platinsalmiak gereinigten

³⁾ Japp, Klingemann, Soc. 63, 770.

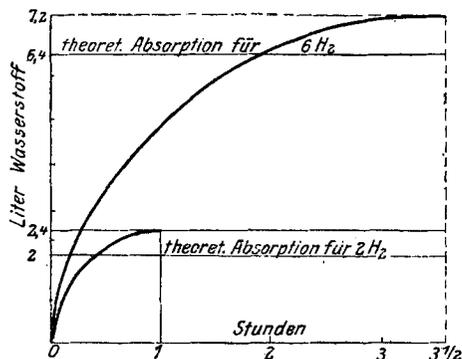
⁴⁾ C. r. 140, (C. 1905, I 673); Bl. [4] 1, 720 (C. 1907, II 1172).

⁵⁾ Bl. [4] 1, 719 (C. 1907, II 1172).

⁶⁾ B. 57, 2012 [1924]. ⁷⁾ B. 47, 684 [1914].

Platins war die Phenanthrenchinon-Hydrierung schon unter Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff beendet, wobei als einziges Reaktionsprodukt das 9.10-Dioxy-dihydro-phenanthren (III) erhalten wurde. Um die Herstellung dieser Substanz durch weitere Versuche sicherzustellen, wurde die Intensität der Platin-Katalyse, welche bekanntlich durch Salzsäure-Zusatz erheblich vergrößert wird, durch das Fortlassen dieses Zusatzes derart abgeschwächt, daß die Hydrierung nach Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff beendet war.

Fig. 1.

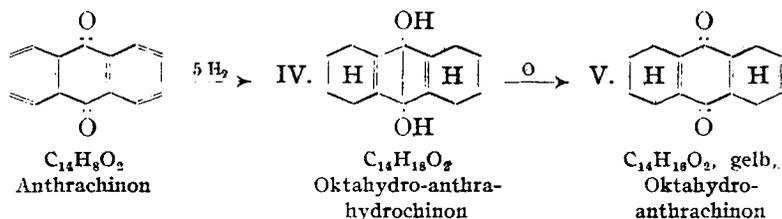


Absorptionskurve des 9.10-Dioxy-dihydro- und des 9.10-Dioxy-dekahydro-phenanthrens.

Die Steigerung der Intensität durch den Zusatz von Salzsäure ist besonders deutlich an den beiden Absorptionskurven zu ersehen, welche asymptotisch zu einem etwas über die theoretische Absorption für 4 und 12 Atome Wasserstoff gelegenen Punkt verlaufen, wobei die Mehrabsorption für die Reduktion der Platinchlorwasserstoffsäure und Absättigung des Platins mit Wasserstoff in Rechnung kommt (Absorptionskurve I).

Bei der katalytischen Reduktion des Anthrachinons^{*)} mit kolloidem Platin in saurer Lösung wurden sehr rasch 10 Wasserstoffatome aufgenommen.

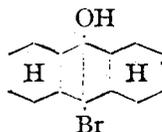
Es wurde eine farblose Substanz erhalten, die sich an der Luft, besonders leicht in Gegenwart des Platins, in einen gelben Körper umwandeln ließ. Im trocknen Zustande erwies sich jedoch das Reduktionsprodukt ziemlich beständig und konnte aus Alkohol kristallisiert werden. Diese Substanz ist um 10 Atome Wasserstoff reicher als das Anthrachinon, bildet eine Diacetylverbindung und ist alkali-löslich. Infolgedessen ist sie das Oktahydro-anthrahydrochinon (IV).



Dieses Hydrochinon wird in Aceton- oder Benzol-Lösung durch Einleiten von Luft leicht vollständig in das gelbe Oktahydro-anthrachinon (V) übergeführt, das aus Methylalkohol in Nadeln vom Schmp. 183—184° kristallisiert. Die Ausbeute an dem Oktahydro-anthrachinon beträgt ca. 90%

^{*)} Die von mir angeregte und gemeinsam mit H. Siegel bearbeitete Platin-Katalyse des Anthrachinons wurde nach meinem Abgang aus Freiburg i. B. nach Kiel unter der Leitung des Hrn. Kollegen K. Freudenberg weitergeführt und beendet (Dissertat., H. Siegel, Freiburg 1922).

d. Th., bezogen auf das angewandte Anthrachinon. Mit Brom wurde sowohl aus dem Chinon wie auch aus dem Hydrochinon dasselbe hellgelbe Dibromid in Prismen vom Schmp. 128° erhalten.



In den Mutterlaugen des Oktahydro-anthrahydrochinons findet sich in geringer Menge meist noch eine zweite farblose Substanz, die ein Sauerstoffatom weniger enthält, das Oktahydro-anthranol, welches ein Bromsubstitutionsprodukt, das Monobrom-oktahydro-anthranol, $C_{14}H_{17}OBr$ (Formel nebenstehend), in weißen Nadeln vom Schmp. 123° liefert. Die Acetylverbindung der Brom-anthranols wird in weißen Nadeln vom Schmp. 143° erhalten.

Das Oktahydro-anthrachinon ist in fast allen organischen Lösungsmitteln in der Hitze leicht löslich, in Alkali unlöslich. Seine alkoholische Lösung wird durch eine Spur Alkali rot gefärbt, mit konz. Schwefelsäure gibt es eine rotbraune Färbung, mit Zinkstaub und Eisessig läßt es sich leicht zu dem Oktahydro-anthrahydrochinon reduzieren.

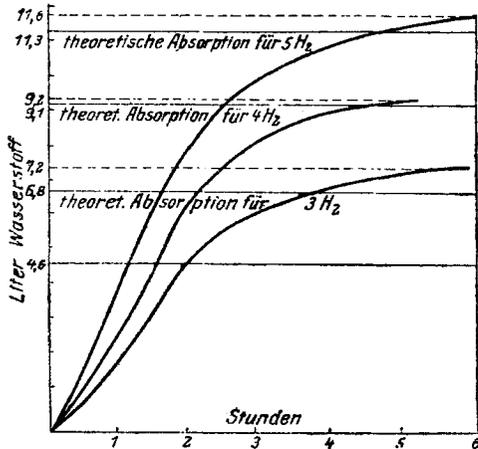
Es ist sehr merkwürdig, daß das Anthrachinon, in der im experimentellen Teil beschriebenen Weise hydriert, nicht immer in einer Reaktion unter Aufnahme von 10 Wasserstoffatomen in das Oktahydro-anthrahydrochinon überführt werden konnte. Einmal blieb die Wasserstoff-Absorption nach Aufnahme von 3 Mol. stehen, und das Reaktionsprodukt, welches in diesem Falle in gleicher Weise wie vorher erhalten wurde, erwies sich als Tetrahydro-anthrahydrochinon. Diese Substanz löst sich in Alkali mit gelber Farbe, liefert mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune Färbung und oxydiert sich an der Luft sehr leicht. Seine Diacetylverbindung schmilzt bei 220°. Am besten wird seine Benzol-Lösung beim Erwärmen unter Luftzutritt oxydiert, worauf beim Abkühlen das Tetrahydro-anthrachinon vom Schmp. 204—206° erhalten wird.

In einem zweiten Fall erreichte die Absorption von Wasserstoff ihr Ende, nachdem 4 Mol. absorbiert waren. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab ein farbloses Hexahydro-anthrahydrochinon, welches durch Oxydation leicht in das gelbe Hexahydro-anthrachinon vom Schmp. 170° überzuführen war. Das Hexahydro-anthrachinon gab ein Dibromid, welches in hellgelben Prismen vom Schmp. 118° erhalten wurde. Bei längerem Erhitzen in Methylalkohol oder in ähnlichen Lösungsmitteln geht es unter Bromwasserstoff-Abspaltung quantitativ in Tetrahydro-anthrachinon über.

Sowohl Tetra- wie Hexahydro-anthrachinon können durch neue Platin-Reduktion leicht in das Oktahydro-anthrahydrochinon überführt werden. Am nächsten liegt die Annahme, daß die Qualität der verwendeten Keimlösung nicht immer dieselbe war. Ultramikroskopische Versuche haben gezeigt, daß raschere Reduktionen von Platinsalzen zu Keimlösungen mit größeren Ultramikronen als langsamere Reduktionen führen. Es muß daher als wahrscheinlich bezeichnet werden, daß dieselbe Menge Platin, welche in Form von größeren Ultramikronen eine geringere Intensität in der Wasserstoff-Übertragung hat als in Form von kleineren Ultramikronen (welche eine entsprechend größere Oberfläche besitzen), die Wasserstoff-Aufnahme bei Stoffen mit mehreren Doppelbindungen oft nur bis zu partialhydrierten Stoffen vermitteln kann. Es war daher nicht ganz leicht, die günstigste präparative Herstellung der partialhydrierten Anthrachinone ichezustellen. Da es dem präparativen Chemiker heute noch schwer fällt,

Ultramikronen von ganz bestimmter Größe herzustellen, mußte die Darstellung von Tetra- und Hexahydro-anthrachinon durch eine andere Variation bei der Hydrierung wie die der Ultramikronen erreicht werden. Nach den beim Phenanthren gemachten Erfahrungen wurde auch die Anthrachinon-Hydrierung zunächst ohne Zusatz von Salzsäure ausgeführt. Es zeigte sich, daß die Wasserstoff-Aufnahme hierbei ziemlich rasch bis zu Tetrahydro-anthrahydrochinon unter Aufnahme von 3 Molen verlief, und daß die Herstellung dieser Substanz wohl so am einfachsten durchzuführen ist. Für die

Fig. 2.



Absorptionskurve des Tetrahydro-, Hexahydro- und des Oktahydro-anthrahydrochinons.

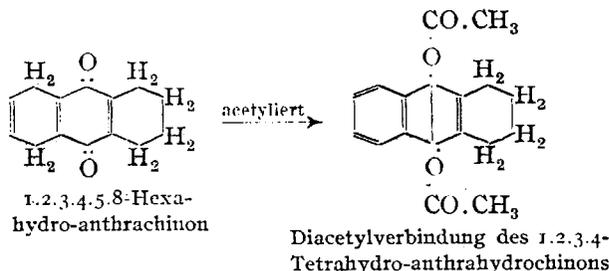
denen Hydride des Anthrachinons durch ansätze leicht durchzuführen sind.

Zur Konstitution der hydrierten Anthrachinone ist zu bemerken, daß die des Oktahydrids als der Perhydroverbindung einwandfrei feststeht. Auch die Konstitution des Tetrahydro-anthrachinons ist unzweifelhaft als die der 1.2.3.4-Tetrahydroverbindung anzusehen, da sie mit der von G. Schroeter identifizierten Substanz identisch ist. Dagegen konnte die Frage der Konstitution des Hexahydro-anthrachinons nach dem vorliegenden Tatsachenmaterial noch nicht als geklärt gelten, da drei isomere Hexahydride des Anthrachinons denkbar sind. Es zeigte sich nun, daß das Hexahydro-anthrachinon beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat in einer Ausbeute von über 80% sehr leicht in die Diacetylverbindung des Tetrahydro-anthrahydrochinons vom Schmp. 204–206° übergeht. Einen ähnlichen Vorgang hatte schon früher G. Schroeter⁹⁾ bei der Acetylierung des Tetrahydro-anthrachinons beobachtet, das hierbei in die Diacetylverbindung eines Dihydro-anthrahydrochinons überging, — ein Vorgang, der nur auf eine Verschiebung des Wasserstoffs unter Bildung eines Hydrochinons zurückzuführen ist. Auch bei der Acetylierung des Hexahydro-anthrachinons ist offenbar ein Wasserstoff-Paar von dem Außenring in den

Herstellung des Hexahydro-anthrachinons ist diese Darstellungsweise nicht verwendbar, da die Hydrierung hierbei nach Absorption von 3 Molen Wasserstoff entweder stillsteht, oder nur sehr langsam weiter fortschreitet. Zu einer präparativ befriedigenden Herstellung von Hexahydro-anthrachinon gelangt man durch Anwendung der im experimentellen Teil angegebenen Mengen von Salzsäure und Platin, welche geringer sind als bei der Herstellung des Oktahydro-anthrachinons. Die an Hexahydro-anthrachinon erzielte Ausbeute betrug über 60% d. Th., so daß, wie nebenstehende Absorptionskurve zeigt, die präparative Herstellung der drei verschiedenen Hydrierungs-

⁹⁾ B. 57, 2012 [1924].

Chinon-Kern unter Bildung des Hydrochinons eingetreten. Die Annahme, daß das Wasserstoff-Paar der Chinogruppe möglichst nahe liegt, ist hierbei wohl die wahrscheinlichste.

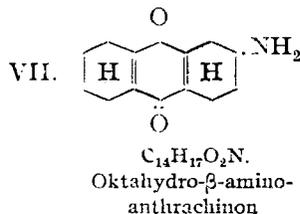
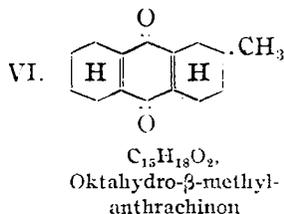


Wird das Tetrahydro-anthrachinon mit überschüssigem Zinkstaub reduziert und sodann acetyliert, so wird eine Diacetylverbindung eines Hexahydro-anthrahydrochinons erhalten, welche sich im Schmelzpunkt sowie in Farbe, Krystallform, Löslichkeit und Fluorescenz von der Diacetylverbindung des 1.2.3.4.5.8-Hexahydro-anthrahydrochinons unterscheidet.

Da bei der alkalischen Verseifung dieser Acetylverbindung und nachfolgender Luft-Oxydation ausschließlich das Tetrahydro-anthrachinon erhalten wurde, liegt hier die Diacetylverbindung des 9.10-Dioxy-dihydro-1.2.3.4-tetrahydro-anthracens vor.

Wie das Anthrachinon wurde auch das β -Methyl-anthrachinon durch die katalytische Platin-Reduktion in das farblose Oktahydro- β -methyl-anthrahydrochinon unter Aufnahme von 5 Mol. Wasserstoff übergeführt. Auch diese Substanz läßt sich sehr leicht durch Oxydation in das gelbe Oktahydro- β -methyl-anthrachinon (VI) überführen, das aus Methylalkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 158—159^d erhalten wurde. Auch hier wird leicht eine Ausbeute von über 90% d. Th. erhalten.

Auch das β -Amino-anthrachinon nahm — am besten in salzsaurer Lösung — ziemlich rasch 10 Wasserstoffatome auf, wenn es in sonst gleicher Weise unter Verwendung von kolloidem Platin hydriert wurde. Das so erhaltene Oktahydro- β -amino-anthrahydrochinon wurde als Hydrochlorid erhalten. Dieses Salz dissoziiert sehr leicht in wäßriger Lösung unter Rotfärbung und wird deshalb am besten aus konz. Salzsäure kristallisiert, wobei es in weißen Nadeln, deren Schmelzpunkt über 300^o liegt, erhalten wird. Wird seine wäßrige Lösung mit Sodalösung versetzt, so fällt, besonders beim Durchleiten von Luft eine carminrote Substanz aus, welche durch Krystallisation aus Äther gereinigt werden kann. Die Analysen dieser Substanz zeigten, daß das Oktahydro- β -amino-anthrachinon (VII) vorlag.



Schließlich wurde noch das Acenaphthenchinon unter ähnlichen Bedingungen wie das Anthrachinon der Platin-Katalyse unterworfen. Diese

Hydrierung verlief ganz außerordentlich rasch, und als die Reaktion nach Aufnahme von 10 Atomen Wasserstoff unterbrochen wurde, zeigte sich, daß eine ganze Reihe von Reduktionsprodukten vorlag. Unter diesen konnte ein farbloses Öl vom Sdp. 185° bei 9 mm isoliert werden, welches die Zusammensetzung eines Dioxy-tetrahydro-acenaphthens, $C_{12}H_{14}O_2$, zeigte und ein Diacetat vom Schmp. 115–116° lieferte. Außer dieser Verbindung wurde noch ein Kohlenwasserstoff erhalten, der bei 10 mm bei 114–115° destillierte und die Zusammensetzung des Hexahydro-acenaphthens, $C_{12}H_{18}$, zeigte. Über 185° destillierten bei 9 mm verschiedene Fraktionen, deren Analysen auf die Anwesenheit höher hydrierter Acenaphthenchinone hindeuten, die aber noch nicht einheitlich charakterisiert werden konnten. Beim Eindampfen der ätherischen Lösung des Reduktionsproduktes hatte sich eine Substanz in weißen Nadeln abgeschieden, die, aus Eisessig krystallisiert, bei 206° schmolzen und deren Zusammensetzung der Formel $C_{24}H_{30}O_4$ entspricht, die durch eine Molekulargewichts-Bestimmung bestätigt wurde. Die Fülle der Reaktionsprodukte bei der Acenaphthen-Hydrierung ist so groß, daß erst eine eingehendere Untersuchung einen Überblick über die hier zu erhaltenden Substanzen vollständig erbringen kann — eine Untersuchung, welche im hiesigen Laboratorium fortgesetzt wird.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von den HHrn. Dr. K. Warnat, Dr. C. Wulff, H. Siegel und B. Schreyer.)

I. Oktahydro-phenanthrenchinon.

(Dr. K. Warnat.)

1. 9,10-Dioxy-dekahydro-phenanthren.

8 g Phenanthrenchinon vom Schmp. 204° wurden mit 100 ccm Eisessig, 40 ccm konz. Salzsäure, 0,75 g Platin (als Platinchlorwasserstoffsäure) und 1,5 g kolloidem Platin (niedergeschlagen auf 15 g Gelatine) in 225 ccm Wasser in das Absorptionsgefäß gebracht, auf 50–60° erwärmt und mit Wasserstoff bei 3 Atm. geschüttelt. Die für 12 Atome erforderliche Wasserstoffmenge wird in 3–4 Stdn. aufgenommen, das Platin wird mit dem Reduktionsprodukt im Kohlensäure-Strom filtriert und letzteres im Soxhlet-Apparat mit Alkohol extrahiert. Aus der alkoholischen Lösung wurde mit Wasser eine farblose Substanz gefällt, welche, aus Essigsäure krystallisiert, den Sdp. 352–355° und den Schmp. 136° zeigt.

0,0979 g Sbst.: 0,2733 g CO_2 , 0,0772 g H_2O .

$C_{14}H_{20}O_2$ (220). Ber. C 76,4, H 9,1. Gef. C 76,2, H 8,8.

Diacylverbindung: Farblose Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 160°.

0,1003 g Sbst.: 0,2623 g CO_2 , 0,0678 g H_2O .

$C_{18}H_{24}O_4$ (304). Ber. C 71,1, H 7,9. Gef. C 71,3, H 7,6.

2. Oktahydro-phenanthrenchinon.

Das 9,10-Dioxy-dekahydro-phenanthren wird zur Oxydation einige Minuten mit einer verdünnten Mercuriacetat-Lösung gekocht, mit Wasser gefällt und aus Alkohol krystallisiert. Rote Nadeln vom Schmp. 142°.

0,1015 g Sbst.: 0,2885 g CO_2 , 0,0689 g H_2O .

$C_{14}H_{18}O_2$ (216). Ber. C 77,8, H 7,4. Gef. C 77,5, H 7,6.

3. 9.10-Dioxy-dihydro-phenanthren.

10 g Phenanthrenchinon, 2 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure und 0.25 g kolloides Platin (niedergeschlagen auf 0.25 g Gelatine) werden in 80 ccm Eisessig suspendiert, auf 50° erwärmt und bei 1 Atm. Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt. Nach Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff, die sehr rasch erfolgt, wird die weitere Wasserstoff-Aufnahme sehr langsam oder bleibt stehen. Die Hydrierung wird abgebrochen, das Reduktionsprodukt mit dem Platin im Kohlensäure-Strom filtriert, ersteres mit Alkohol extrahiert und aus Essigsäure krystallisiert. Die Ausbeute beträgt ca. 75 % d. Th. Das 9.10-Dioxy-dihydro-phenanthren ist eine farblose, in organischen Solvenzien lösliche Substanz, die sich an der Luft leicht bräunt.

0.1227 g Sbst.: 0.3562 g CO₂, 0.0577 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₂ (212). Ber. C 79.3, H 5.6. Gef. C 79.1, H 5.3.

Diacetylverbindung: Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 183°.

0.1363 g Sbst.: 0.3654 g CO₂, 0.0615 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₄ (296). Ber. C 72.9, H 5.4. Gef. C 73.1, H 5.1.

II. Oktahydro-anthrachinon.

(W. Siegel und Dr. K. Warnat.)

1. Oktahydro-anthrahydrochinon.

25 g Anthrachinon wurden mit 200 ccm Eisessig, 25 ccm konz. Salzsäure, 0.8 g kolloidem Platin (niedergeschlagen auf 0.8 g Gelatine) und 2 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure in 160 ccm Wasser in das Absorptionsgefäß gebracht, auf 60° erwärmt und bei 3 Atm. Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt. Die für 10 Atome Wasserstoff berechnete Menge wurde in 6 Stdn. aufgenommen, worauf eine weitere Absorption nicht mehr erfolgte. Die Aufarbeitung erfolgte wie früher durch Filtrieren des Reduktionsproduktes mit dem ausgefallenen Platin im Kohlensäure-Strom und Extraktion des Reduktionsproduktes mit Eisessig im Soxhlet-Apparat. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrochinon in farblosen Krystallen ab, die aus Alkohol krystallisieren und bei 242° schmelzen.

0.1002 g Sbst.: 0.2819 g CO₂, 0.0750 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₂ (218). Ber. C 77.1, H 8.2. Gef. C 76.8, H 8.4.

Die Diacetylverbindung, hergestellt aus obigem Hydrochinon sowohl durch Behandlung mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat (Analyse 1) wie auch durch Erhitzen mit Anhydrid in Pyridin-Lösung¹⁰) (Analyse 2) stellt farblose Nadeln dar, welche, aus Eisessig oder Alkohol krystallisiert, bei 224° schmelzen.

1. 0.1102 g Sbst.: 0.2881 g CO₂, 0.0708 g H₂O. — 2. 0.2073 g Sbst.: 0.5427 g CO₂, 0.1310 g H₂O.

C₁₆H₂₂O₄ (302). Ber. C 71.5, H 7.3. Gef. C (1) 71.3, (2) 71.4, H (1) 7.2, (2) 7.1.

Das Oktahydro-anthrahydrochinon wird in Aceton- oder Benzol-Lösung durch Einleiten von Luft leicht vollständig in das gelbe Oktahydro-anthra-chinon umgewandelt, das aus Methylalkohol in Nadeln vom Schmp. 183° bis 184° krystallisiert.

0.0992 g Sbst.: 0.2815 g CO₂, 0.0670 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₂ (216). Ber. C 77.8, H 7.4. Gef. C 77.1, H 7.4.

¹⁰) Verley und Bölsing, B. 34, 3354 [1901].

Oktahydro-anthrachinon-dibromid.

Oktahydro-anthrachinon (1 g) wird allmählich unter Kühlung in Brom (3 ccm) eingetragen. Die Lösung wird auf ein Uhrglas gebracht und die nach dem Verdampfen zurückbleibende zähe Masse verrieben, bis sie pulvrig geworden ist. Nach dem Stehen im Exsiccator über Kali wird sie aus Methylalkohol krystallisiert und in hellgelben Prismen vom Schmp. 128° erhalten. Zu derselben Verbindung kommt man, wenn Oktahydro-anthrahydrochinon in gleicher Weise behandelt wird.

0.1533 g Sbst.: 0.2508 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 0.1578 g Sbst.: 0.1596 g AgBr.
C₁₄H₁₆O₂Br₂. Ber. C 44.7, H 4.29, Br 42.41. Gef. C 44.63, H 4.68, Br 42.79.

2. Oktahydro-anthranol.

Die aus der Isolierung des Oktahydro-anthrahydrochinons verbliebenen Mutterlaugen werden zur Abstumpfung des Eisessigs mit Soda versetzt, wobei ein reichlicher Niederschlag ausfällt, der schwach gelblich gefärbt ist. Dieser wurde abgesaugt und nach dem Trocknen mit Tetrachlorkohlenstoff ausgekocht. Hierbei bleibt etwa noch vorhandenes Hydrochinon ungelöst, während das Hauptprodukt, das Oktahydro-anthranol, in Lösung geht. Nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs wird der Rückstand zur Trennung von Chinon mit wenig Ligroin gewaschen, wobei das Anthranol fast weiß zurückbleibt. Das Anthranol ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer löslich in Ligroin. Aus verd. Methylalkohol wurden Krystalle vom Schmp. 125° erhalten.

0.1387 g Sbst.: 0.4216 g CO₂, 0.1116 g H₂O.

C₁₄H₁₈O (202). Ber. C 83.2, H 8.9. Gef. C 82.9, H 9.0.

Das Oktahydro-anthranol ist in Alkali schwer löslich. Daß es dennoch ein Phenol ist, ist daran zu erkennen, daß es, in wenig Alkohol gelöst, auf Zusatz von verd. Natronlauge in Lösung bleibt, jedoch von Kohlensäure gefällt wird.

O-Benzoyl-oktahydro-anthranol: 0.97 g Oktahydro-anthranol wurden in 10 g Benzoylchlorid gelöst und diese Lösung mit 70 ccm einer 10-proz. Natronlauge geschüttelt. Die aus der schwach alkalischen Lösung ausgeschiedene Benzoylverbindung wird abgesaugt. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 129°.

0.1157 g Sbst.: 0.3482 g CO₂, 0.0740 g H₂O.

C₂₁H₂₂O₂ (306). Ber. C 82.4, H 7.2. Gef. C 82.1, H 7.1.

Oktahydro-brom-anthranol.

Zu einer Lösung von Oktahydro-anthranol (1.24 g) in Schwefelkohlenstoff, welche stark gekühlt wird, läßt man eine Bromlösung in Schwefelkohlenstoff zufließen, solange noch eine Entfärbung unter Bromwasserstoff-Entwicklung auftritt. Verbrauch: 1 Mol. = 0.9980 g Brom. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wird der Rückstand, aus Methylalkohol krystallisiert, in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 123° erhalten. Ausbeute so gut wie quantitativ.

0.1239 g Sbst.: 0.2712 g CO₂, 0.0684 g H₂O. — 0.1260 g Sbst.: 0.0833 g AgBr.

C₁₄H₁₇OBr Ber. C 59.8, H 6.1, Br 28.4. Gef. C 59.7, H 6.2, Br 28.1.

O-Acetyl-oktahydro-brom-anthranol: Oktahydro-brom-anthranol (1 g) wird mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat einige Minuten zum Sieden erhitzt. Versetzt man nach dem Erkalten die Lösung mit Wasser, so scheidet sich beim Reiben mit einem Glasstabe die Acetylverbindung krystallinisch ab. Sie bildet weiße Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 143° schmelzen.

0.1624 g Sbst.: 0.3546 g CO₂, 0.0820 g H₂O.

C₁₆H₁₉O₂Br. Ber. C 59.4, H 5.9. Gef. C 59.6, H 5.6.

3. Tetrahydro-anthrachinon.

(W. Siegel und Dr. C. Wulff.)

Führt man die Hydrierung von 20.5 g Anthrachinon ohne Salzsäure-Zusatz in 140 ccm Eisessig aus, wozu 50 ccm kolloides Platin (enthaltend 0.25 g Platin und 0.25 g Gelatine) sowie 1 g Platin in Form von Platinchlorwasserstoffsäure hinzugefügt werden, so flaut die Wasserstoff-Absorption nach Aufnahme von 3 Molen Wasserstoff stark ab, so daß die Hydrierung an dieser Stelle leicht unterbrochen werden kann. Bei 3 Atm. Überdruck und 40—50° waren auf diese Art 6.8 l Wasserstoff aufgenommen worden, während sich für 3 Mol. Wasserstoff 6.7 l berechnen. Das ausgeflockte Platin wird mit dem abgeschiedenen Reaktionsprodukt durch eine Soxhlet-Hülse filtriert und aus dieser mit Alkohol extrahiert. Aus dieser Lösung scheidet sich eine grüngelbe Krystallmasse ab, die, aus Alkohol umgelöst, zunächst noch etwas unverändertes Anthrachinon abscheidet, während das Hauptprodukt, die Tetrahydroverbindung, durch Verdünnen mit Wasser gefällt wird. Löst man diesen Niederschlag in Alkohol und leitet Sauerstoff durch die erwärmte Lösung, so krystallisiert beim Erkalten das Tetrahydro-anthrachinon in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 158° aus.

0.1621 g Sbst.: 0.4726 g CO₂, 0.0784 g H₂O.C₁₄H₁₂O₂. Ber. C 79.3, H 5.6. Gef. C 79.5, H 5.8.

Reduziert man dieses Chinon mit Zinkstaub und Eisessig, so erhält man eine grüne Lösung, aus der sich beim Erkalten grünliche Nadeln abscheiden. Diese Verbindung ist sehr leicht oxydierbar, besonders im feuchten Zustande. Aus Eisessig krystallisiert, zeigt sie den unscharfen Zers.-Pkt. 208—216°. Wegen der Zersetzlichkeit wurde die Substanz in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator getrocknet. Sie löst sich in Alkali mit gelber Farbe und gibt, wie das Oktahydro-anthrahydrochinon, mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune Färbung.

0.1086 g Sbst.: 0.3112 g CO₂, 0.0684 g H₂O.C₁₄H₁₄O₂ (214). Ber. C 78.5, H 6.5. Gef. C 78.2, H 7.0.

Diacetylverbindung: Krystalle aus Eisessig oder Alkohol. Schmp. 204—206°.

0.1612 g Sbst.: 0.4283 g CO₂, 0.0882 g H₂O.C₁₈H₁₈O₄ (298). Ber. C 72.5, H 6.0. Gef. C 72.5, H 6.1.

4. Hexahydro-anthrachinon.

(Dr. C. Wulff und B. Schreyer.)

10.4 g Anthrachinon ($\frac{1}{20}$ Mol.) wurden mit 150 ccm Eisessig, 15 ccm konz. Salzsäure, 0.8 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure und 50 ccm kolloider Platinlösung (enthaltend 0.25 g Platin, niedergeschlagen auf 0.25 g Gelatine) bei 60—70° und 3 Atm. Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoff-Aufnahme verlief bis zu dem Tetrahydro-anthrachinon sehr rasch in 1½ Stdn., die weitere Absorption bedeutend langsamer, so daß die für 4 Mol. Wasserstoff berechnete Menge von 4.48 Liter erst in 5 Stdn. aufgenommen war. Eine weitere Absorption erfolgte nicht mehr, und das Platin war ausgeflockt. Die Verarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte durch Filtration gemeinsam mit dem ausgeflockten Platin durch eine Soxhlet-Hülse, aus der das Reaktionsprodukt dann mit absol. Alkohol extrahiert wurde. Nach dem Erkalten schied sich aus der alkoholischen Lösung ein dicker Krystallbrei ab, der nach dem Abfiltrieren in Alkohol umgelöst wurde. Hierbei bleibt etwas unverändertes Anthrachinon zurück. Durch Einleiten von

Sauerstoff färbt sich die alkoholische Lösung rotbraun. Aus dieser Lösung krystallisieren zunächst etwa 30% d. Th. des schwerer löslichen Tetrahydro-anthrachinons aus. Durch das Einengen der Mutterlauge sowie des ersten Filtrier-Rückstandes wurden sodann in einer Menge von ca. 60% der berechneten das leichter lösliche Hexahydro-anthrachinon in goldgelben Nadeln vom Schmp. 170° erhalten, das am besten aus Methylalkohol krystallisiert, wobei es in langen, verfilzten Nadeln erhalten wird.

0.2325 g Sbst.: 0.6689 g CO₂, 0.1367 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂ (214). Ber. C 78.47, H 6.5. Gef. C 78.46, H 6.61.

Dibromid: Hellgelbe Prismen aus Methylalkohol vom Schmp. 118°.

0.1538 g Sbst.: 0.2542 g CO₂, 0.0538 g H₂O. — 0.2119 g Sbst.: 2116 g AgBr.

C₁₄H₁₄O₂Br₂ (374). Ber. C 44.9, H 3.7, Br 42.8. Gef. C 45.1, H 3.9, Br 42.5.

Behandelt man das Hexahydro-anthrachinon mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat unter 6-stdg. Kochen, so erhält man beim Abkühlen die vorher beschriebene Diacetylverbindung des Tetrahydro-anthrahydrochinons vom Schmp. 204—206°. Außer durch Analyse wurde die Identität mit dem Acetylierungsprodukt aus Tetrahydro-anthrahydrochinon noch dadurch festgestellt, daß die beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Acetylverbindungen keine Schmelzpunkts-Depression zeigen.

0.3063 g Sbst.: 0.8109 g CO₂, 0.1726 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₄ (298). Ber. C 72.5, H 6.0. Gef. C 72.2, H 6.3.

Die Acetylierung des Hexahydro-anthrachinons verläuft in einer Ausbeute von ca. 80% d. Th. zu der Diacetylverbindung des Tetrahydro-anthrahydrochinons. Durch Fällen mit Wasser kann man aus der Mutterlauge noch unverändertes Hexahydro-anthrachinon zurückerhalten.

Hexahydro-anthrahydrochinon.

1 g Hexahydro-anthrachinon, gelöst in 20 ccm absol. Alkohol, wurden mit 3 g Zinnchlorür und 10 ccm konz. Salzsäure versetzt, worauf nach kurzem Kochen Entfärbung eintrat. Beim Erkalten fielen weiße Krystallblättchen aus, welche sich im feuchten Zustand leicht oxydieren. Sie wurden aus Alkohol unter Zusatz von etwas Zinnchlorür und Salzsäure umkrystallisiert. Weiße Nadelchen. Schmp. 229—230°.

0.1135 g Sbst.: 0.3224 g CO₂, 0.0775 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₂ (216). Ber. C 77.7, H 7.5. Gef. C 77.4, H 7.6.

Diacetylverbindung: Die Acetylierung des Hexahydro-anthrahydrochinons mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat ergab beinahe in quantitativer Ausbeute eine Acetylverbindung, welche aus Alkohol in feinen, weißen Nadelchen vom Schmp. 209° krystallisiert.

0.1639 g Sbst.: 0.4307 g CO₂, 0.0967 g H₂O.

C₁₈H₂₀O₄ (300). Ber. C 72.0, H 6.7. Gef. C 71.8, H 6.6.

Zu einer Diacetylverbindung eines anderen Hexahydro-anthrahydrochinons gelangt man, wenn man das Tetrahydro-anthrachinon mit überschüssigem Zinkstaub und Essigsäure reduziert. Acetyliert man nach dem Abfiltrieren das Reaktionsprodukt mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat, so erhält man eine Diacetylverbindung eines Hexahydro-anthrahydrochinons, welche aus Alkohol in bläulich weißen Prismen vom Schmp. 212° krystallisiert, die in Lösung eine starke blauviolette Fluoreszenz zeigen.

0.2901 g Sbst.: 0.7705 g CO₂, 0.1726 g H₂O.

C₁₈H₂₀O₄ (300). Ber. C 72.0, H 6.7. Gef. C 72.2, H 6.6.

Wird diese in Alkohol gelöste Acetylverbindung durch Kochen mit Natronlauge verseift, so färbt sich die Lösung dunkelrot. Wird mit Essigsäure angesäuert, so verschwindet diese Färbung, und auf Wasserzusatz scheiden sich weiße Krystalle ab. Löst man diese in Alkohol und leitet Sauerstoff ein, so krystallisieren beim Erkalten gelbe Nadeln aus, die sich an ihrem Schmp. 156—158° als Tetrahydro-anthrachinon zu erkennen geben. Mit dem bei 170° schmelzenden Hexahydro-anthrachinon gemischt, ergab es eine starke Schmelzpunkts-Depression

III. Oktahydro- β -methyl-anthrachinon.

(Dr. K. Warnat).

1. Oktahydro- β -methyl-anthrahydrochinon.

10 g β -Methyl-anthrachinon vom Schmp. 176° wurden mit 160 ccm Eisessig, 15 ccm konz. Salzsäure, 1 g Platinchlorwasserstoffsäure (1 g kolloides Platin niedergeschlagen auf 1 g Gelatine) und 150 ccm Wasser, auf 80° erwärmt, mit Wasserstoff bei 3 Atm. Überdruck geschüttelt. In 4 Stdn. war die für 10 At. berechnete Menge Wasserstoff von 5.4 Litern aufgenommen, worauf ein Stillstand der Absorption unter Abscheidung des Platins eintrat. Die Aufarbeitung erfolgte, wie beim Anthrachinon angegeben. Es wurden weiße Nadeln vom Schmp. 193° in sehr guter Ausbeute erhalten.

0.0320 g Sbst.: 0.0911 g CO₂, 0.0260 g H₂O.

C₁₅H₂₀O₂ (232). Ber. C 77.6, H 8.6. Gef. C 77.7, H 9.1.

Die Substanz ist in Alkohol, Benzol und Aceton, aber auch in Natronlauge löslich und liefert eine Diacetylverbindung in farblosen Nadeln aus Eisessig oder verd. Alkohol vom Sdp. 143°.

0.0355 g Sbst.: 0.0940 g CO₂, 0.0249 g H₂O.

C₁₈H₂₄O₄ (316). Ber. C 72.2, H 7.6. Gef. C 72.2, H 7.8.

2. Oktahydro- β -methyl-anthrachinon.

Leitet man in die Aceton-Benzol-Lösung des farblosen Hydrochinons Sauerstoff ein, so wird es leicht zu dem gelben Oktahydro- β -methyl-anthrachinon oxydiert. Die Oxydation findet sehr leicht statt, so daß das Chinon schon aus der vom Platin filtrierten Mutterlauge des Reaktionsproduktes durch Wasser-Zusatz ausgefällt werden kann. Aus Methylalkohol krystallisiert es in gelben Nadeln vom Schmp. 158—159°. Es wird in einer Ausbeute von ca. 90% d. Th. erhalten.

0.1965 g Sbst.: 0.5653 g CO₂, 0.1326 g H₂O.

C₁₆H₁₈O₂ (230). Ber. C 78.3, H 7.8. Gef. C 78.5, H 7.6.

IV. Oktahydro- β -amino-anthrachinon.

20 g β -Amino-anthrachinon vom Schmp. 302° wurden mit 40 ccm konz. Salzsäure und 100 ccm Wasser, 2.2 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure, 0.75 g kolloidem Platin, enthaltend 0.75 g Gelatine und 90 ccm einer 10-proz. Lösung von Gummi arabicum, versetzt. Die Hydrierung wurde bei 50° und 3 Atm. Überdruck ausgeführt. Statt der für 10 Atome berechneten Wasserstoffmenge von 10 Liter wurden 9.7 Liter in 3 Stdn. absorbiert, worauf eine weitere Absorption nicht mehr erfolgte. Das ausgefallene Platin wird im Kohlensäure-Strom abfiltriert und das Filtrat nach Zusatz von konz. Salzsäure im Vakuum eingedampft. Es hinterbleibt ein weißes salzsaures Salz, welches sehr leicht Chlorwasserstoff abgibt und daher nach dem Waschen

mit Äther am besten aus konz. Salzsäure umkrystallisiert wird. Es zeigt einen Schmelzpunkt von über 300° .

0.1432 g Sbst.: 7.6 ccm N (21° , 776 mm). — $C_{14}H_{20}O_2NCl$. Ber. N 5.2. Gef. N 5.45.

Beim Stehen an der Luft verfärbt sich das salzsaure Salz rasch. Wird seine wäßrige Lösung mit Sodalösung unter Durchleiten von Luft versetzt, so fällt eine carminrote Substanz aus, welche, aus Äther krystallisiert, den Schmp. $140-145^{\circ}$ zeigt. Die Analyse ergab das Vorhandensein des Oktahydro- β -amino-anthrachinons.

0.1883 g Sbst.: 0.4980 g CO_2 , 0.1185 g H_2O . — 0.1852 g Sbst.: 9.3 ccm N (20° , 757 mm).

$C_{14}H_{17}O_2N$ (231). Ber. C 72.7, H 7.4, N 6.1. Gef. C 72.1, H 7.1, N 5.8.

V. Über die Platin-Hydrierung des Acenaphthenchinons.

(Dr. K. Warnat und Dr. C. Wulff.)

10 g Acenaphthenchinon, 90 ccm Eisessig, 15 ccm konz. Salzsäure, 1 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure, 0.8 g kolloides Platin (enthaltend 0.8 g Gelatine) und 160 ccm Wasser nahmen sehr rasch Wasserstoff auf. Die Hydrierung wurde nach Aufnahme von 10 Atomen Wasserstoff unterbrochen. Das Reaktionsprodukt wurde von dem ausgefallten Platin abgesaugt, das Filtrat mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen der trocknen Äther-Lösung fällt eine Substanz aus, welche, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 206° zeigt.

0.1409 g Sbst.: 0.3873 g CO_2 , 0.0953 g H_2O . — 0.1349 g Sbst.: 0.3711 g CO_2 , 0.0903 g H_2O .

Gef. C 75.0, 75.05, H 7.57, 7.49.

Molekulargewichts-Bestimmung nach der kryoskopischen Methode.

0.0541 g Sbst.: 27.65 g Benzol, Δ 0.028 $^{\circ}$. Ber. Mol.-Gew. 382. Gef. Mol.-Gew. 389.

Der Rückstand der Äther-Lösung wird im Vakuum destilliert, wobei zunächst ein Kohlenwasserstoff und sodann dicke, schwach rötlich gefärbte Öle übergehen. Die Fraktionierung ergab zunächst einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{16}$ vom Sdp. 112° bei 9 mm, das Hexahydro-acenaphthen.

0.1268 g Sbst.: 0.4176 g CO_2 , 0.1152 g H_2O .

$C_{12}H_{16}$ (160). Ber. C 90.0, H 10.0, Gef. C 89.85, H 10.16.

Eine zweite Fraktion zeigte den Sdp. 185° bei 9 mm. Dieses farblose Öl zeigte die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_2$.

0.1416 g Sbst.: 0.3943 g CO_2 , 0.0895 g H_2O .

$C_{12}H_{14}O_2$ (190). Ber. C 75.8, H 7.4. Gef. C 75.8, H 7.1.

Diese Substanz lieferte eine Diacetylverbindung, deren Schmelzpunkt bei $115-116^{\circ}$ festgestellt wurde. Es handelt sich also um ein Dioxy-tetra-hydro-acenaphthen.