

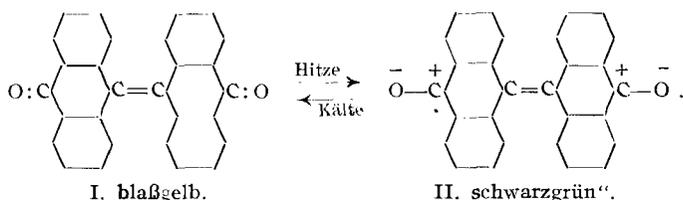
## 77. A. Schönberg und O. Schütz: Über das Verhalten des Dixanthylens in der Wärme.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]

(Eingegangen am 11. Januar 1928.)

In einer Veröffentlichung „Über Halochromie und tieffarbige Ketone“ gibt R. Wizinger<sup>1)</sup> eine interessante Erklärung für das thermische Verhalten des Bianthrone, welches bekanntlich<sup>2)</sup> eine tiefgrüne Schmelze liefert, während seine Krystalle blaßgelb sind. R. Wizinger schreibt:

„Wichtig für die ionoide Auffassung der tieffarbigen Ketone wäre nun die Entdeckung eines Ketons, das unter den gleichen Bedingungen, unter denen die farblosen Triphenyl-chlor-methane unter Ionisation farbig werden, gleichfalls tieffarbig würde. Ein solches Keton ist aber seit langem bekannt. Es ist das Bianthron, bei gewöhnlicher Temperatur ein hellcitronengelbes Pulver, das sich mit der gleichen Farbe auflöst. Beim Erhitzen werden diese Lösungen und auch die feste Substanz tief schwarzgrün. Beim Abkühlen verschwindet die Farbe wieder, also genau wie bei dem erwähnten Triphenyl-chlor-methan. Die bisher unerklärliche Erscheinung findet ihre zwanglose Deutung in den Formeln:



Da wir uns seit längerer Zeit mit dem thermischen Verhalten der Verbindungen der Tetraaryl-äthylen-Reihe (zu welcher auch das Bianthron gehört) beschäftigen, sei auch zur Wahrung der Priorität der unten beschriebenen Beobachtung kurz auf die Erklärung R. Wizingers eingegangen.

Nach R. Wizinger ist das Farben-Phänomen des Bianthrone verknüpft mit den Carbonylgruppen (vergl. I und II), doch bestehen gegen diese Auffassung gewisse Bedenken. Ersetzt man nämlich beide Carbonyle des Bianthrone durch zwei Sauerstoffatome, so erhält man das Dixanthylen (III), welches, wie wir fanden, dasselbe Farben-Phänomen zeigt wie das Bianthron.

Das Dixanthylen (III) liefert nach G. Gurgenzan und St. Kostanecki<sup>3)</sup> „fast weiße, nur einen geringen Stich ins gelbe besitzende Krystalle“, F. Arndt und Mitarbeiter<sup>3)</sup> beschreiben die Substanz als „fast völlig farblos“. Nach unserer Beobachtung ist sie<sup>4)</sup> bei Zimmer-Temperatur schwach gelb (etwas grünstichig), durch Abkühlen (flüssige Luft) werden die Krystalle völlig farblos. Bei +280° sind sie grün (etwas gelbstichig); läßt man erkalten, so werden sie bei Zimmer-Temperatur wieder fast farblos (wie oben beschrieben). Die Schmelze des Dixanthylens ist dunkelblaugrün,

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. **40**, 944 [1927]; B. **60**, 1382 [1927].

<sup>2)</sup> Hans Mayer, Monatsh. Chem. **30**, 175 [1909].

<sup>3)</sup> G. Gurgenzan und St. Kostanecki, B. **28**, 2310 [1895]; F. Arndt, E. Scholz und P. Nachtwey, B. **57**, 1903 [1924].

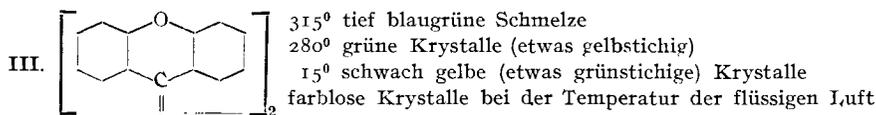
<sup>4)</sup> sie ist licht-empfindlich, besonders im gelösten Zustande.

die Farbe ist so intensiv, daß die Schmelzen bei einer Schichtdicke von 4 mm kaum durchsichtig sind<sup>5)</sup>.

Eine Lösung von 0.15 g Dixanthylen in 17 ccm Phthalsäure-dimethylester (Sdp. 282°) ist bei ihrem Siedepunkt tief blaugrün; läßt man erkalten, so krystallisiert aus der übersättigten, etwas fluoreszierenden Lösung (sie ist gelb, etwas grünstichig) Dixanthylen unverändert wieder aus. (Man arbeitete im CO<sub>2</sub>-Strom.)

Sicherlich muß das analoge Verhalten des Dixanthylen und des Bi-anthrone in der Wärme auf ein und dieselbe Ursache zurückgeführt werden, was gegen die Hypothese von R. Wizinger spricht.

Durch eine noch nicht abgeschlossene Untersuchung haben wir die Frage zu beantworten versucht, ob zwischen der thermischen Unbeständigkeit gewisser Hexaaryl-äthane und dem thermochromen Verhalten entsprechender Verbindungen der Äthylen-Reihe Beziehungen bestehen, und werden darüber berichten.



## 78. I. L. Kondakow: Über die Produkte der Chlor- und Brom-Addition an Pinene und deren Entchlorung.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Karls-Universität in Prag.]

(Eingegangen am 30. Januar 1928.)

Die unter obigem Titel auf S. 38ff. des laufenden Jahrgangs dieser Zeitschrift abgedruckte Mitteilung von O. Aschan nötigt mich, an die von mir vor mehr als 20 Jahren ausgesprochene Ansicht zu erinnern, daß alle Haupteigenschaften des Pinene einerseits durch seine sterische Konfiguration, andererseits durch die Lage seiner Doppelbindung bestimmt werden, während seine Brückenbindung nur an sekundären Umwandlungen von primären Reaktionsprodukten des Pinene teilnimmt und eine ganze Reihe von diesen Umwandlungen bedingt<sup>1)</sup>.

Diese Auffassung wurde ausgesprochen zu einer Zeit, als bestimmte Vorstellungen über die räumliche Lage der Gruppen im Molekül des Pinene und über die Beziehungen vieler seiner chemischen Eigenschaften noch nicht existierten. An Hand der Literatur wurde gezeigt, von wie verschiedenartigen Erwägungen die einzelnen Forscher sich leiten ließen, um den Mechanismus der Bildung auch nur der wichtigsten Pinene-Derivate zu erklären.

In einem ausführlichen historischen Abriß der Chemie des Pinene, den ich 10 Jahre später verfaßte<sup>2)</sup>, habe ich neue Daten angeführt, die den oben erwähnten Zustand bestätigen. Auch später habe ich mich noch wiederholt

<sup>5)</sup> Man tauche die Substanz (im CO<sub>2</sub>-Strom) in ein vorgewärmtes Bad von 320° und nehme sie, nachdem sie geschmolzen ist, wieder aus dem Bade, um so durch schnelles Arbeiten eine thermische Zersetzung möglichst zu vermeiden.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 29, 1225 [1905].

<sup>2)</sup> Dorpat, Universitätsschrift 1915, 15. März.