

Vergleichende Untersuchung der Wärme-Beständigkeit der Benzyl-mercaptole des *p, p'*-Tetramethyl-diamino-benzils (XXIII) und des Benzils (XXI).

Die Proben beider Substanzen wurden 1 Min. in ein Bad von 173° getaucht. Die Schmelze des *p, p'*-Tetramethyl-diamino-benzil-mercaptols war rotbraun (Zersetzung), die des Vergleichskörpers farblos. Letzterer erstarrte zu Krystallen (nach Reiben mit einem Platindraht), welche unveränderten Schmelzpunkt zeigten. So ist das Benzil-dibenzylmercaptol beständiger als das *p, p'*-Tetramethyl-diamino-benzil-dibenzylmercaptol.

Acenaphthenchinon-dibenzylmercaptol (XXIV).

Darstellung nach A. Schönberg und Schütz³⁸). Das gelbe Mercaptol schmolz bei 104—105° (gelbe Schmelze), bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein. Eine Probe der Substanz, 1/2 Min. in ein Bad von 230° getaucht, lieferte eine rote Schmelze (Zersetzung).

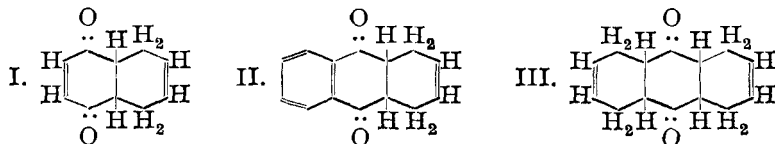
Vergleichende Untersuchung der Wärme-Beständigkeit der Benzyl-mercaptole des Acenaphthenchinons (XXIV) und des Benzils (XXI).

Proben beider Substanzen wurden 2 Min. in ein Bad von 195° getaucht. Die Schmelze von XXIV war orange (Zersetzung!), die von XXI farblos. Letztere erstarrte in der Kälte nach Anreiben mit einem Platindraht zu Krystallen, die einen unveränderten Schmelzpunkt zeigten. Daher ist Mercaptol XXI wärme-beständiger als Mercaptol XXIV.

373. Otto Diels und Kurt Alder: Synthesen in der hydroaromatischen Reihe, VI. Mitteilung, Kurt Alder und Gerhard Stein: Über partiell hydrierte Naphtho- und Anthrachinone mit Wasserstoff in γ - bzw. δ -Stellung. (Mitbearbeitet von Paul Pries und Hans Winckler).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.
(Eingegangen am 10. August 1929.)

Durch die Addition von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen an Chinone¹⁾ ist ein eigentümlicher Typus von partiell hydrierten Naphtho- und Anthrachinonen der Synthese zugänglich geworden, dessen einfachste Repräsentanten in den Verbindungen I—III aus Butadien und *p*-Benzo- (I u. III) bzw. α -Naphthochinonen (II) vorliegen:



Während bei den damit isomeren, partiell hydrierten Naphtho- und Anthrachinonen: Tetrahydro- α -naphthochinon (IV)²⁾, Tetracenchinon (V)³⁾ und Oktracenchinon (VI)⁴⁾ die Chinon-Gruppierung erhalten geblieben ist,

³⁸) B. 60, 2349 [1927].

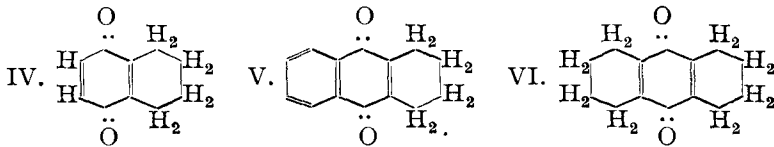
¹⁾ A. 348, 31 [1906]; B. 53, 822 [1920]; A 460, 98 (1928).

²⁾ B. 23, 1124 [1890].

³⁾ B. 57, 2003 [1924].

⁴⁾ B. 58, 2685 [1925].

sind die durch „Dien“-Synthese gewonnenen Typen I—III nach Verhalten und Struktur als Diketone aufzufassen.



Sollen sie hier trotzdem als partiell hydrierte Naphtho- und Anthrachinone abgehandelt werden, so geschieht dies einmal wegen des genetischen Zusammenhanges mit den Chinonen, aus denen sie durch einfache Dien-Addition hervorgehen, zweitens aber wegen ihrer glatten Überführbarkeit in die ihnen zugrunde liegenden Naphtho- und Anthrachinone durch Dehydrierung. Darüber wird die vorliegende Abhandlung berichten.

Die ihnen eigentümliche Lagerung des Wasserstoffes an den gleichzeitig zwei Ringen angehörigen „Zwillings“-Kohlenstoffatomen bedarf einer besonderen Unterscheidung von den beiden beim Naphthalin und den drei beim Anthracen üblichen Ortsbezeichnungen α und β bzw. α , β und *meso* = γ . Sie sei für den Naphthalin-Typus als γ -, für den Anthracen-Typus als δ -Stellung, die Verbindungen selbst kurz als γ -hydrierte Naphtho- und δ -hydrierte Anthrachinone gekennzeichnet.

Es erwies sich als zweckmäßig, aus Gründen der Übersichtlichkeit eine Einteilung des darzustellenden Tatsachenmaterials vorzunehmen. Daher beschreiben wir in Kap. A die δ -hydrierten Anthra- und in B die γ -hydrierten Naphthochinone. Ferner sind im Kap. C die Bis-dien-chinone getrennt behandelt, obwohl sie streng genommen zu den δ -hydrierten Anthrachinonen gehören. Endlich hat das eigentümliche Verhalten der Cyclopentadien-chinone ihre gesonderte Besprechung im Abschnitt D notwendig gemacht.

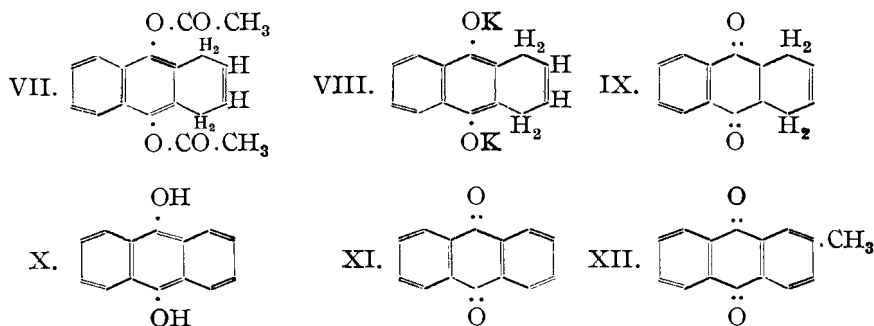
A. Über δ -hydrierte Anthrachinone.

Zur Darstellung der δ -hydrierten Anthrachinone sei ergänzend zu den oben zitierten Arbeiten ausgeführt, daß sich die Vereinigung des α -Naphthochinons mit dem Dien-Kohlenwasserstoff, wie an zahlreichen Beispielen nachgewiesen worden ist, durchweg mit Leichtigkeit beim Kochen einer alkoholischen Lösung der Komponenten vollzieht. Der Gültigkeitsbereich der Reaktion beschränkt sich keineswegs auf acyclische Diene wie Isopren, 1,3-Dimethyl-butadien usw., sondern umfaßt auch die Klasse der cyclischen, wie weiter unten am Beispiel des $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadiens und α -Phellandrens dargetan werden soll. Die δ -hydrierten Anthrachinone sind farblose Verbindungen von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen. Ihr Diketon-Charakter ergibt sich mit Sicherheit aus der Existenz eines Dioxims, das sich aus dem Additionsprodukt von Butadien an α -Naphthochinon (II), dem einfachsten Repräsentanten der ganzen Klasse, gewinnen läßt.

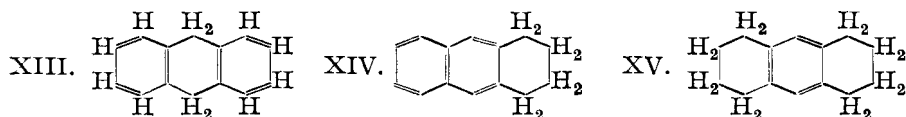
Die im folgenden dargestellten Umsetzungen beruhen sämtlich auf der ausgeprägten Neigung des Wasserstoffes in δ -Stellung zur Enolisierung. Beim Behandeln der δ -hydrierten Anthrachinone mit alkoholischem Kali bilden sich die tiefgefärbten Kaliumsalz-Lösungen der entsprechenden 1,4-Dihydro-anthrahydrochinone; mit Essigsäure-anhydrid entstehen unter Wanderung des δ -Wasserstoffes farblose, wohldefinierte Diacetate, die

durch außerordentliches Fluorescenzvermögen ausgezeichnet sind und bei der Behandlung mit alkoholischem Alkali die gleichen Enolat-Lösungen liefern. Im Falle des Butadien- α -Naphthochinons (II) werden diese Vorgänge durch die Formelbilder VII und VIII wiedergegeben.

Die Enolat-Lösungen werden bereits durch den Sauerstoff der Luft oxydiert. Dabei sollte unter Verlust von zwei Atomen Wasserstoff 1,4-Dihydro-anthrachinon (IX) entstehen. Statt dessen führt die Dehydrierung unter Eliminierung von vier Atomen Wasserstoff direkt zum Anthrachinon-System. So entsteht aus Butadien- α -Naphthochinon (II) glatt Anthrachinon (XI), aus Isopren- α -Naphthochinon β -Methyl-anthrachinon (XII).



Dieser Vorgang dürfte sich über mehrere Zwischenphasen hinweg abspielen. In dem durch Oxydation aus dem Dihydro-enolat (VIII) zunächst entstehenden 1,4-Dihydro-anthrachinon (IX) befinden sich die beiden 1,4-Wasserstoffatome, wie bei dihydrierten Ringsystemen allgemein, in relativ labilem Bindungszustand. Diese „Dihydro-Spannung“⁵⁾ bewirkt ein Abfließen dieses Wasserstoffes nach dem *meso*-Sauerstoff unter Bildung des Anthrahydrochinons (X), das dann weiterhin der Luft-Oxydation anheimfällt. Danach stellt der Prozeß eine Umkehrung des von G. Schroeter⁵⁾ bei der katalytischen Reduktion des Anthracens aufgezeigten Reaktionsverlaufs dar. Dort bewirkt die bei dem primär gebildeten *meso*-Dihydro-anthracen (XIII) im Mittelring auftretende „Dihydro-Spannung“ ein Abwandern des Wasserstoffes aus der *meso*-Stellung nach den Seitenringen, wodurch das Auftreten von Tetracenen (XIV) und Oktracenen (XV) bei fortschreitender Hydrierung eine einfache Erklärung findet.



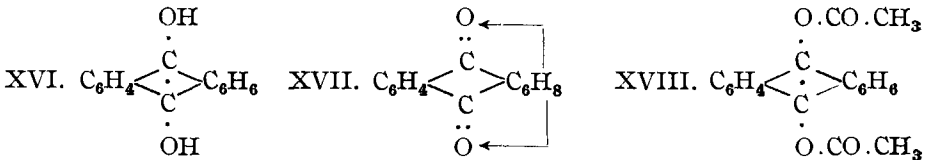
Die umgekehrte Wasserstoff-Verschiebung aus den Seitenringen nach der *meso*-Stellung hin ist schon früher von G. Schroeter⁶⁾ zur Erklärung von Reaktionen bei partiell hydrierten Anthrachinonen herangezogen worden. Die Struktur des in der älteren Literatur bereits beschriebenen „Dihydro- β -oxanthranols“ (XVI) hatte Godchot⁷⁾ aus dem Verhalten dieses Körpers

⁵⁾ B. 57, 2003 [1924], 62, 645 [1929].

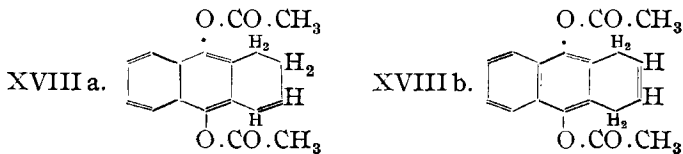
⁶⁾ loc. cit. S. 2012.

⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 1, 720 [1907].

gegen Essigsäure-anhydrid hergeleitet, der bei längerem Kochen damit in eine Diacetylverbindung (XVIII) übergeht. Nachdem durch die kritischen Studien von Schroeter das „Dihydro- β -oxanthranol“ als Tetracenchinon (XVII) erkannt war, erklärte dieser Autor die Godchotsche Diacetylverbindung durch eine Wasserstoff-Verschiebung im Sinne der Pfeile in Formel XVII.



In dem Diacetate (XVIII) aus Tetracenchinon bleibt die Stellung der beiden Wasserstoffatome in dem hydrierten seitlichen Ringe unbestimmt, und es bestehen dafür die beiden Möglichkeiten (XVIII a) und (XVIII b) eines 1.2- bzw. 1.4-Dihydro-anthrahydrochinon-diacetates.



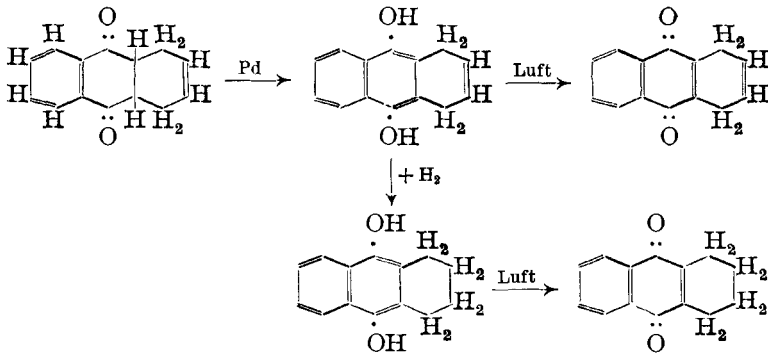
Das oben erwähnte Diacetat (VII) aus Butadien- α -Naphthochinon ist sicher verschieden von dem Godchotschen Präparat. Zwar weist es in seinem Aussehen, seinen Löslichkeitsverhältnissen und dem Fluoreszenzvermögen seiner Lösungen mit diesem die größte Ähnlichkeit auf, doch lassen die Schmelzpunkte der beiden Substanzen selbst, sowie die ihrer Dibromide — das des Godchotschen Diacetats ist nach einer frdl. Privatmitteilung von Hrn. Prof. Schroeter inzwischen dargestellt und beschrieben worden⁸⁾ — an ihrer Verschiedenheit keinen Zweifel. Da sich nun für das Diacetat aus Butadien- α -Naphthochinon die Formulierung XVIII b eines 1.4-Dihydro-anthrahydrochinon-diacetats aus der Synthese unmittelbar ergibt, bleibt für das Diacetat von Godchot die Struktur XVIII a der entsprechenden 1.2-Dihydro-Verbindung, ein Ergebnis, das Schroeter bereits aus Überlegungen anderer Art unabhängig davon hergeleitet hat.

Daß die Umlagerung des Butadien- α -Naphthochinons (II) in das 1.4-Dihydro-anthrahydrochinon (VIII) und dessen darauffolgende Oxydation zum 1.4-Dihydro-anthrachinon tatsächlich die beiden ersten Phasen der Abwandlung von II zum Anthrachinon sind, konnte sicher nachgewiesen werden. Durch eine etwas modifizierte, vorsichtige Arbeitsweise gelingt es nämlich, das 1.4-Dihydro-anthrachinon (IX) selbst zu fassen. Beim Schütteln einer alkoholischen Lösung des Butadien- α -Naphthochinons (II) mit Pd-Kolloid unter Ausschluß von Luft findet gleichfalls die Abwanderung des δ -Wasserstoffes an den *meso*-Sauerstoff statt. Das entstehende 1.4-Dihydro-anthrahydrochinon verliert bereits beim Umkrystallisieren durch Luft-Oxydation die beiden Oxy-Wasserstoffe unter Bildung des 1.4-Dihydro-anthrachinons IX, das seiner-

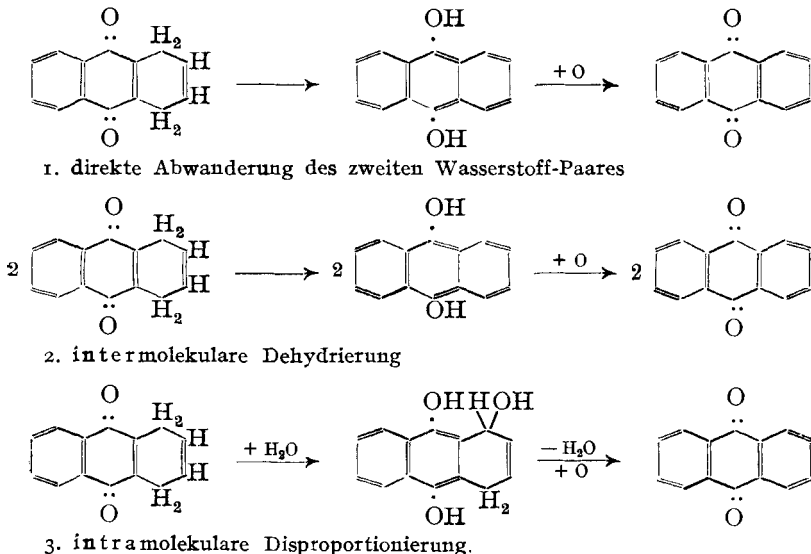
⁸⁾ Dissertat. Erich Kühn, Berlin 1928.

seits bei der Luft-Oxydation in alkohol.-alkal. Lösung in Anthrachinon übergeht.

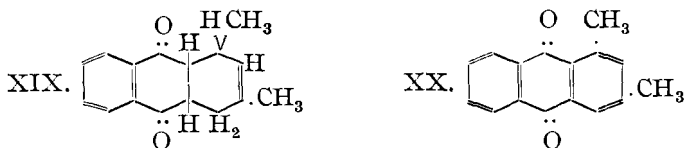
Die umlagernde Wirkung des Palladiums auf den Wasserstoff in δ -Stellung und die leichte Oxydierbarkeit der entstandenen Dioxy-Verbindung läßt auch das Ergebnis der katalytischen Reduktion des Butadien- α -Naphthochinons verständlich erscheinen. Dabei entsteht nämlich Tetracenchinon. Die nachfolgende Zusammenstellung bringt die zuletzt dargestellten Beziehungen übersichtlich zum Ausdruck:



Dadurch sind die beiden ersten Phasen des oben für δ -hydrierte Anthraquinone entwickelten Dehydrierungsvorganges bewiesen, während für den zweiten Teil, den Austritt des Wasserstoff-Paares aus der 1.4-Stellung des hydrierten Seitenringes, neben der direkten Abwanderung dieses Wasserstoffs an den *meso*-Sauerstoff, auch andere Annahmen zur Erklärung herangezogen werden können. Im folgenden sind die einzelnen Möglichkeiten tabellarisch zusammengestellt. Da das bisher vorliegende experimentelle Material eine eindeutige Entscheidung noch nicht gestattet, soll unter Verzicht auf eine Diskussion der verschiedenen Theorien die erste, oben bereits eingehend entwickelte, beibehalten werden. Sie stellt für die noch darzustellenden Tatsachen eine sehr geeignete Arbeits-Hypothese dar.

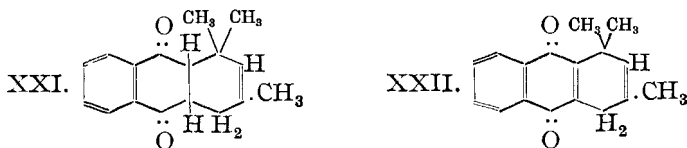


Nach diesen Erörterungen über den Verlauf der Abwandlung δ -hydrierter Anthrachinone zu den aromatischen Grundsystemen soll die Anwendung dieser Reaktion auf Spezialfälle beschrieben werden. Angesichts der Leichtigkeit, mit der sie verläuft, ist sie, abgesehen von ihrer präparativen Bedeutung für die Darstellung vieler substituierter Anthrachinone, für den Nachweis der 1.4-Addition von Dienen an Chinone, sowie für Konstitutions-Fragen bei Dien-Kohlenwasserstoffen von großem Nutzen. Folgendes Beispiel möge zeigen, wie einfach sich auf diesem Wege ein Struktur-Beweis für einen Dien-Kohlenwasserstoff zweifelhafter Konstitution gestaltet. O. Diels und K. Alder⁹⁾ haben vor kurzem auf andere Weise den Nachweis dafür erbracht, daß das aus Methyl-2-pentandiol-2.4 durch 2-malige Wasser-Abspaltung gewonnene Dien nicht, wie ursprünglich angenommen, 1.1-Dimethyl-, sondern 1.3-Dimethyl-butadien darstellt. Die Anwendung des oben dargestellten Dehydrierungsverfahrens liefert diese Erkenntnis unmittelbar. Läßt man nämlich den fraglichen Kohlenwasserstoff auf α -Naphthochinon einwirken, so wird er glatt addiert. Für das dabei entstehende Produkt kommt nur die Formulierung XIX in Frage, da bei der Luft-Oxydation in alkalischem Medium glatt 1.3-Dimethyl-anthrachinon (XX) daraus gebildet wird.



Dieser Übergang beweist die 1.4-Addition des Diens an α -Naphthochinon und gibt exakten Aufschluß über die Frage nach der Stellung der Methylene in dem Ausgangs-Kohlenwasserstoff.

Der konsequente Ausbau des Verfahrens führte weiterhin zum Studium eines Additionsproduktes XXI, wie es aus α -Naphthochinon und 1.1.3-Trimethyl-butadien¹⁰⁾ leicht erhalten wird:



Hier erreicht die Dehydrierung bereits nach Austritt der beiden Wasserstoffatome in δ -Stellung unter Bildung des 1.1.3-Trimethyl-1.4-dihydro-anthrachinons (XXII) ihr Ende. Das für den totalen Abbau nach den oben entwickelten Vorstellungen notwendige 1.4-Wasserstoffpaar ist in XXII nicht vorhanden, die 1.1-Dimethyl-gruppierung bedingt die unvollständige Dehydrierung.

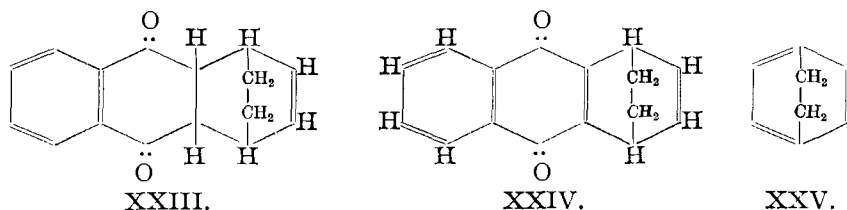
Zu sehr bemerkenswerten Beobachtungen führte die Bearbeitung von Verbindungen mit eingebauten Brücken, wie sie durch Addition cyclischer Diene an α -Naphthochinon gewonnen werden. Das Studium wurde zunächst bei dem Additionsprodukt von $\Delta^{1.3}$ -Cyclohexadien an α -Naphthochinon in Angriff genommen, einmal in der Hoffnung, auf diesem

⁹⁾ A. 470, 62 [1929].

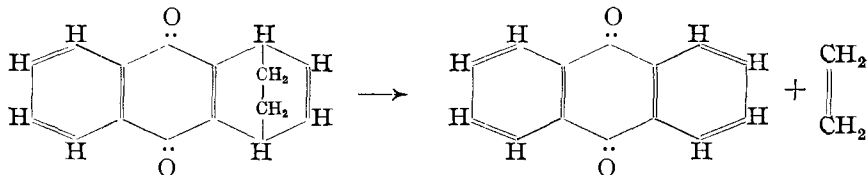
¹⁰⁾ Grignard, Compt. rend. Acad. Sciences 130, 1324.

Wege für die 1.4-Addition von $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien an reaktionsfähige Doppelbindungen einen zwingenden Beweis zu erbringen, darüber hinaus aber auch in dem Bestreben, Einblick zu gewinnen in die Stereochemie der durch die Dien-Synthese erschlossenen Verbindungen mit zweigliedrigen „endo“-Brücken. Beide Ziele sind erreicht worden.

Die für die Additionsprodukte offener Diene an α -Naphthochinon aufgezeigte Dehydrierung nimmt bei dem aus $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien und α -Naphthochinon dargestellten Produkt (XXIII) einen anderen Verlauf. Sie führt unter Verlust von nur zwei Atomen Wasserstoff aus der δ -Stellung zu dem 1.4-endo-Äthylen-1.4-dihydro-anthrachinon (XXIV).



Dieser Reaktionsverlauf zeigt, daß das für die Systeme des Camphans und Pinans mit eingliedrigen C-Brücken entwickelte Theorem von Bredt¹¹⁾, wonach Doppelbindungen von den Brückenköpfen nicht ausgehen können, auch für zweigliedrige Brücken gültig ist. Andernfalls hätte aus XXIII in Analogie zu den oben beim Fall des Butadiens entwickelten Vorgängen unter den eingehaltenen Bedingungen unter Abwanderung der beiden Wasserstoffatome von den Brückenköpfen ein Derivat des 1.4-endo-Äthylen-benzols von der Struktur XXV entstehen müssen. Der Unterschied in dem Verhalten δ -hydrierter Anthrachinone mit eingebauten Brücken gegen das der oben beschriebenen Homologen ohne Brücken ist mithin in dem Verhalten der Wasserstoffatome an den Brückenköpfen zu suchen. Diese sind nach dem Satze von Bredt blockiert und deshalb zu der Abwanderung an den *meso*-Sauerstoff nicht befähigt. Der Oxydation sind allein die beiden δ -Wasserstoffatome zugänglich, und das Oxydationsprodukt (XXIV) entspricht vollkommen dem 1.4-Dihydro-anthrachinon (IX). Die dort hervorgehobene Unbeständigkeit dieser 1.4-Dihydro-anthrachinone kommt bei XXIV außerordentlich plastisch zum Ausdruck: Beim Versuch, XXIV auf seinen Schmelzpunkt zu erhitzen, tritt quantitativer Zerfall ein in Äthylen und Anthrachinon:

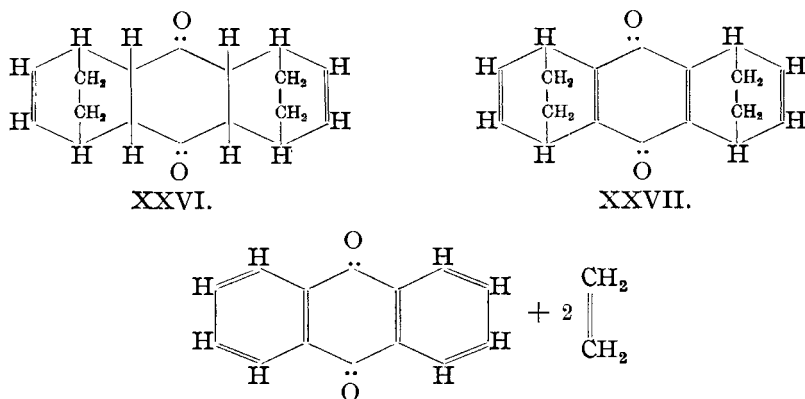


Damit ist ein einwandfreier Beweis für die 1.4-Addition des $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadiens an reaktionsfähige Doppelbindungen erbracht.

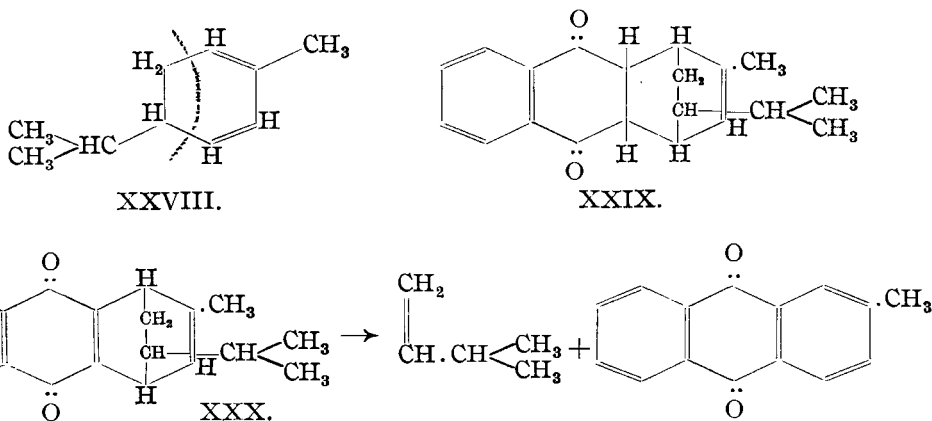
Völlig analog dazu erleidet das aus Bis-cyclohexadien-chinon (XXVI) durch Luft-Oxydation in alkalischem Medium entstehende 1.4,5.8-Bis-endo-

¹¹⁾ A. 437, 1 [1924].

äthylen-1.4.5.8-tetrahydro-anthrachinon (XXVII) thermische Dissoziation in Anthrachinon und 2 Mol. Äthylen:

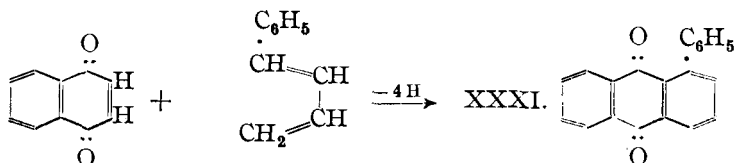


Diesem merkwürdigen, glatt verlaufenden Abbau dürfte eine allgemeine Bedeutung bei der Konstitutions-Ermittlung von Derivaten des 1.2-Dihydro-benzols zukommen, da er im Endeffekt darauf hinausläuft, den Dihydro-komplex aus diesen Klassen herauszuschälen, während der andere Anteil in dem höchst stabilen Anthrachinon-Typus verankert bleibt. So kann z. B. aus dem α -Phellandren (XXVIII) nach dieser Methode Isopropyl-äthylen herausgesprengt werden, während die andere Molekülhälfte als Teil des β -Methyl-anthrachinons leicht identifiziert werden kann, wenn man das Additionsprodukt des Terpens an Naphthochinon (XXIX) nach erfolgter Oxydation zum Chinon (XXX) thermisch zersetzt:



Zuletzt sei eine Klasse von Dien-Reaktionen mit α -Naphthochinon beschrieben, bei denen das primär entstandene δ -hydrierte Anthrachinon sofort durch Einwirkung von unverändertem Chinon Dehydrierung zum aromatischen Typus erleidet. So entsteht aus 1-Phenylbutadien und α -Naphthochinon eine wohldefinierte Substanz von der Zusammensetzung und den Eigenschaften eines Phenyl-anthrachinons.

In der Literatur ist bislang nur ein Phenyl-anthrachinon beschrieben worden¹²⁾, das aus Biphenyl und Phthalsäure-anhydrid erhalten und als 2-Phenyl-anthrachinon erkannt worden ist. Da dieses Präparat nach seinen Konstanten von dem von uns erhaltenen verschieden ist, muß in dem Produkt aus Phenyl-butadien das bislang unbekannte 1-Phenyl-anthrachinon (XXXI) vorliegen.



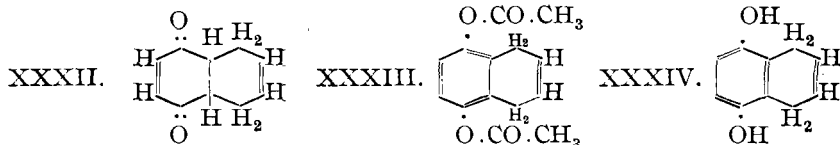
Diese Synthese des 1-Phenyl-anthrachinons und der dadurch für die 1,4-Addition des 1-Phenyl-butadiens an aufgelockerte Äthylen-Bindungen erbrachte Nachweis beansprucht deshalb besonderes Interesse, weil gerade im Falle des 1-Phenyl-butadiens die Kritik an dem Gültigkeitsbereich des Thieleschen Theorems für die Addition von Brom einen markanten Ausnahmefall von der Regel der 1,4-Addition mit Sicherheit konstatiert hat¹³⁾.

B. Über γ -hydrierte Naphthochinone.

γ -Hydrierte Naphthochinone werden sehr leicht durch Addition von 1 Mol. Dien-Kohlenwasserstoff an 1 Mol. *p*-Benzochinon gewonnen. Der einfachste Vertreter dieser Klasse ist die Verbindung I, das Monobutadienchinon, die sich glatt durch Vereinigung der beiden Komponenten in Benzol-Lösung bei Zimmer-Temperatur bildet. Auch in dieser Reihe bleibt der Anwendungsbereich der Reaktion nicht auf acyclische Diene beschränkt, sondern umfaßt ebenfalls die cyclischen Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Cyclohexadien, $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien und α -Phellandren.

Zur Charakteristik der durch diese Synthese zugänglichen γ -hydrierten Naphthochinone sei erwähnt, daß sie Verbindungen von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen darstellen, die im Gegensatz zu den völlig farblosen δ -hydrierten Anthrachinonen vom Typus II, sowie den ebenfalls ungefärbten Bis-dien-chinonen (III) auch nach gründlichster Reinigung stets einen schwach grünlich-gelben Farbton behalten, eine Eigenschaft, die sie ohne Zweifel der unveränderten Chinon-Hälfte im Molekül verdanken.

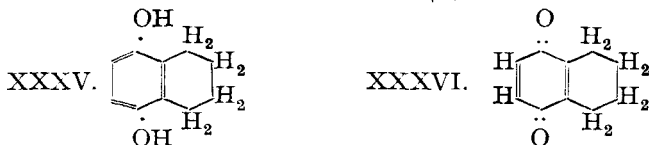
Die für ihre Benzo-Homologen (II) charakteristische Eigentümlichkeit des δ -Wasserstoffes, mit dem Keton-Sauerstoff zu enolisieren, findet sich bei ihnen naturgemäß wieder. Beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid entstehen hierbei die ausgezeichnet krystallisierenden Diacetate der 1,4-Dihydro- α -naphthohydrochinone, aus denen durch Verseifen die Hydrochinone selbst zu gewinnen sind. So entsteht aus dem Monobutadienchinon (XXXII) über das Diacetat das 1,4-Dihydro-5,8-dioxy-naphthalin (XXXIV). Danach vollzieht sich hier die für den δ -Wasserstoff in dieser



¹²⁾ B. 44, 1075 [1911].

¹³⁾ B. 42, 2866 [1909].

Anordnung so charakteristische Verschiebung analog wie bei den Verbindungen vom Anthrachinon-Typus (II). Ein wesentlicher Unterschied der beiden Körperklassen liegt dagegen in dem Verhalten der durch diese Reaktion entstehenden Körper. Während Verbindungen der Anthrahydrochinon-Reihe eine ausgesprochene Neigung besitzen, durch Luft-Oxydation in alkalischer Lösung in Anthrachinon überzugehen, erleiden bekanntlich die Benzo- und Naphthohydrochinone unter den gleichen Bedingungen tiefgreifende Veränderungen. Danach scheint es verständlich, daß die bei den δ -hydrierten Anthrachinonen erfolgreich durchgeführte Dehydrierung durch Luft in alkohol.-alkal. Lösung in der Naphthochinon-Reihe ohne weiteres nicht zum Ziele führt, während es umgekehrt hier leicht gelingt, die 1,4-Dihydro-naphthohydrochinone (z. B. XXXIV) zu isolieren. Die Überführung von Monobutadien-chinon XXXII in XXXIV braucht keineswegs — wie oben angegeben — den Umweg über die Diacetate zu nehmen, sondern läßt sich sehr einfach direkt durchführen. Das Mono-butadien-chinon erleidet nach Zusatz von einer Spur Bromwasserstoff-Eisessig in kürzester Zeit jene Umlagerung quantitativ. Daß bei diesem Prozeß, der durch den katalytischen Einfluß des Bromwasserstoffs ausgelöst und von einer lebhaften Wärme-Entwicklung begleitet wird, tatsächlich nur eine Verschiebung des Wasserstoffs aus γ -Stellung stattfindet, während die naphthalin-artige Kohlenstoff-Anordnung davon nicht betroffen wird, konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden. Das 1,4-Dihydro-naphthohydrochinon (XXXIV) gibt bei der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid das Diacetat XXXIII, das auch durch direkte Acetylierung des Mono-butadien-chinons erhalten wird. Ferner entsteht aus dem 1,4-Dihydro- α -naphthohydrochinon (XXXIV) bei der katalytischen Reduktion unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff das 1,2,3,4-Tetrahydro- α -naphthohydrochinon (XXXV), das bei der Oxydation mit Eisen(III)-chlorid glatt in das 1,2,3,4-Tetrahydro- α -naphthochinon von Bamberger¹⁴⁾ (XXXVI) übergeht. Die Identität

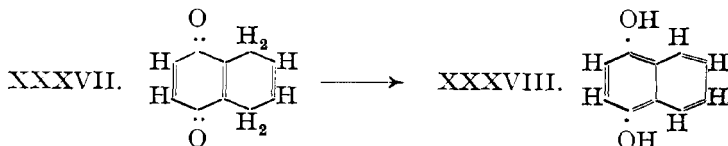


folgt aus der Analyse, den Eigenschaften und Konstanten unseres Präparats, sowie aus dem Ergebnis der Mischprobe mit einer nach der Vorschrift des genannten Autors aus α -Naphthylamin hergestellten Vergleichssubstanz.

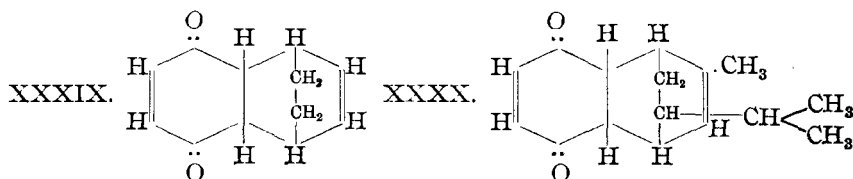
Die soeben beschriebene Umlagerung des Butadien-chinons (I) in 1,4-Dihydro- α -naphthohydrochinon (XXXIV) mit Bromwasserstoff-Eisessig ermöglicht glatt die Eliminierung der beiden γ -Wasserstoffatome aus I. Bei der Oxydation mit Eisen(III)-chlorid geht XXXIV glatt in das 1,4-Dihydro- α -naphthochinon (XXXVII) über. Dieser interessante Körper ist mit allen Eigentümlichkeiten der *p*-Chinone ausgestattet. Er ist leuchtend gelb gefärbt, mit Wasserdämpfen flüchtig und von gutem Krystallisationsvermögen. Dem Sonnenlicht ausgesetzt, langsamer auch im braunen Exsiccator, tritt bald eine lebhaftere Farbvertiefung ein, die rasch über braun nach schwarzblau hin fortschreitet. Die Ursache für diese Erscheinung mag in einer teilweisen Umlagerung in α -Naphthohydrochinon (XXXVIII) zu suchen

¹⁴⁾ B. 23, 1131 [1890].

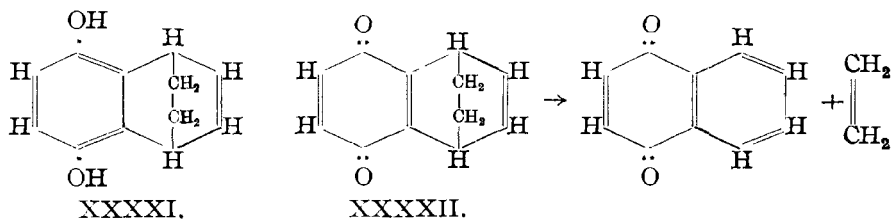
sein, das mit unverändertem 1,4-Dihydro- α -naphthochinon zu dem tiefgefärbten chinhydron-artigen Produkt zusammentritt.



Um die im ersten Teil unserer Untersuchung für Dien-Chinone mit Brücken aufgezeigten Gesetzmäßigkeiten auch in der Naphthochinon-Klasse überprüfen zu können, sind die Additionsprodukte XXXIX und XXXX aus Chinon und $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien bzw. α -Phellandren dargestellt worden:



Mit Bromwasserstoff-Eisessig lagert sich XXXIX in das Hydrochinon XXXXI um, das sich mit Eisenchlorid zu dem Chinon XXXXII oxydieren läßt. Dieses erleidet in völliger Analogie zu seinem Benzo-Homologen XXIV den charakteristischen thermischen Zerfall in Äthylen und α -Naphthochinon.



C. Über Bis-dien-chinone.

Das in der Einleitung erwähnte Additionsprodukt aus 2 Mol. Butadien und 1 Mol. Chinon (III) ist gleichfalls Grundtypus einer homologen Reihe von Verbindungen, die allgemein durch Addition von 2 Mol. Dien an 1 Mol. Chinon entstehen, und die unter der Bezeichnung Bis-dien-chinone in diesem Kapitel der Untersuchung abgehandelt werden sollen. Sie bilden sich glatt beim Erhitzen von 1 Mol. *p*-Benzochinon mit etwas mehr als der für 2 Mol. berechneten Menge Dien auf 80–100° und stellen farblose Substanzen von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen dar, deren Diketon-Charakter durch Dioxim-Bildung sichergestellt worden ist. Auch diese Reaktion schließt in sich die cyclischen $\Delta^{1,3}$ -Diene, wie bereits oben am Beispiel des $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadiens (XXVI) gezeigt worden ist. Das Bis-cyclopentadien-chinon von Albrecht gehört gleichfalls hierzu.

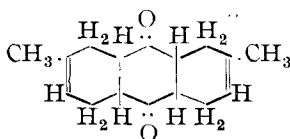
Wir haben das Studium der Bis-dien-chinone beim Bis-isopren-chinon in Angriff genommen, weil bereits vor einigen Jahren eine Arbeit darüber von v. Euler und Josephson¹⁵⁾ mitgeteilt worden ist. Diese Autoren lassen

¹⁵⁾ B. 53, 822 [1920].

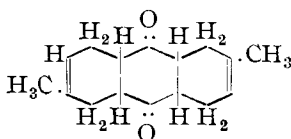
überschüssiges Isopren auf *p*-Chinon im Rohr bei 120–180° einwirken, isolieren ein Rohprodukt (Schmp. 120–220°), erhitzen dieses zur Entfernung von flüchtigen Verunreinigungen eine Zeitlang über den Schmelzpunkt und gelangen schließlich zu einem Präparat vom Schmp. 234° und der analytischen Zusammensetzung des Bis-isopren-chinons. Für dieses Produkt nehmen sie die Konstitution eines Oktahydro-2.6(2.7[?])-dimethyl-anthrachinons an; die versuchte Überführung der Verbindung in das zugrunde liegende Dimethyl-anthrachinon durch Permanganat-Oxydation und Ozon gelang nicht.

Wir haben diesen Gegenstand nochmals aufgegriffen in der Hoffnung, auf Grund der in den Kapiteln A und B dieser Untersuchung niedergelegten Erfahrungen auch die Konstitution des Bis-isopren-chinons sicherzustellen und zugleich die Gesetzmäßigkeiten in dem Verhalten der Bis-dien-chinone ganz allgemein zu studieren.

Läßt man überschüssiges Isopren bei 100° im Rohr auf Chinon einwirken, so werden davon 2 Mol. Kohlenwasserstoff addiert unter Bildung eines farblosen Adduktes, das sich als ein Gemisch der beiden Bis-isopren-chinone A (XXXXIII) und B (XXXXIV) erweist.



A: Schmp. 145–146°.
XXXXIII.



B: Schmp. 170–171°.
XXXXIV.

Die Konstitution von XXXXIII und XXXXIV geht mit Sicherheit daraus hervor, daß es gelingt, beiden Addukten durch Luft in alkoholalkal. Lösung je 8 Atome Wasserstoff zu entziehen und sie in ihre aromatischen Grundsysteme 2.6- und 2.7-Dimethyl-anthrachinon überzuführen.

Lavaux¹⁶⁾ hat durch Einwirkung von Methylenchlorid auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zwei Dimethyl-anthracene erhalten und diese auch in die zugehörigen Anthrachinone übergeführt, die als „Dimethyl-anthrachinon A von Lavaux“ (Schmp. 169°) und „Dimethyl-anthrachinon B von Lavaux“ (Schmp. 236°) in der Literatur verzeichnet sind. Seer¹⁷⁾ hat für letzteres mit Sicherheit die 2.6-Stellung der beiden Methylgruppen bewiesen. Für das Bis-isopren-chinon B folgt daraus die Konstitution XXXXIV, da es bei der Dehydrierung in dieses „Dimethyl-anthrachinon B von Lavaux“ übergeht, während aus dem Bis-isopren-chinon A das 2.7-Dimethyl-anthrachinon¹⁸⁾ (Schmp. 169°) entsteht¹⁹⁾.

Da diese Ergebnisse an der Konstitution der beiden Bis-isopren-chinone A und B keinen Zweifel lassen, bleibt jetzt die Frage zu erörtern: Wie ist das abweichende Resultat von v. Euler und Josephson, also insbesondere

¹⁶⁾ Ann. Chim. Phys. [8] **20**, 433 [1910], **21**, 138 [1910].

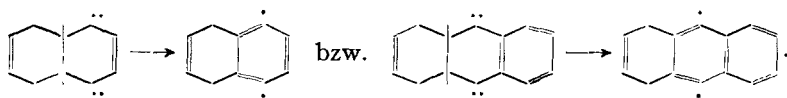
¹⁷⁾ Monatsh. Chem. **32**, 147 [1911]; vergl. auch Monatsh. Chem. **45**, 48 [1924].

¹⁸⁾ C. **1928**, II 1821.

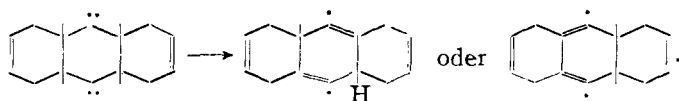
¹⁹⁾ Das in der Literatur als „Dimethyl-anthrachinon A von Lavaux“ bezeichnete Präparat (Schmp. 169°) stand uns leider nicht zur Verfügung, so daß wir auf einen Vergleich mit unserem 2.7-Dimethyl-anthrachinon (Schmp. 169°) verzichten mußten. Sollte sich unsere Vermutung der Identität beider Produkte bestätigen, so wäre die von Lavaux angegebene Formulierung des „Dimethyl-anthrachinons A“ als 1.6- oder 1.7-Dimethyl-anthrachinon in diesem Sinne zu berichtigen.

das Auftreten des hochschmelzenden Bis-isopren-chinons (Schmp. 234⁰) zu erklären, das wir bei der Addition unter den von uns eingehaltenen Bedingungen nicht erhalten haben? Die Erklärung hierfür gibt unsere Beobachtung, daß beide Bis-isopren-chinone (A: Schmp. 146⁰ und B: Schmp. 170⁰) bereits bei kurzem Erhitzen über den Schmelzpunkt in zwei Isomere A': Schmp. 242⁰ und B': Schmp. 243⁰ übergehen, die ihrerseits ebenfalls bei der Dehydrierung 2.7 -bzw. 2.6-Dimethyl-anthrachinon liefern. Danach kann es nicht zweifelhaft sein, daß das Bis-isopren-chinon von v. Euler und Josephson (Schmp. 234⁰) ein Gemisch (A' + B') der umgelagerten Strukturisomeren vorstellt. Bei den von den Autoren angewandten Temperaturen fallen die primär entstehenden Addukte A und B bereits der Umlagerung anheim.

Obwohl wir das Studium der Isomerisation noch keineswegs abgeschlossen haben, glauben wir doch, im Rahmen dieser Untersuchung auf ihr Wesen kurz eingehen zu sollen. Bei den Mono-dien-chinonen und bei den Dien- α -Naphthochinonen bedeutet die Wanderung des Wasserstoffes aus γ - bzw. δ -Stellung an den Keton-Sauerstoff Stabilisierung des Adduktes durch Ausbildung eines Benzol- bzw. Naphthalin-Systems. Daher ihre leichte Acetylierbarkeit und ihr großes Enolisierungs-Bestreben:



Anders bei den Bis-dien-chinonen! Hier muß durch Wanderung zweier Wasserstoffatome aus δ -Stellung die stabile Cyclohexan-Konfiguration des mittleren Ringes in die eines Dihydro-benzols übergehen:



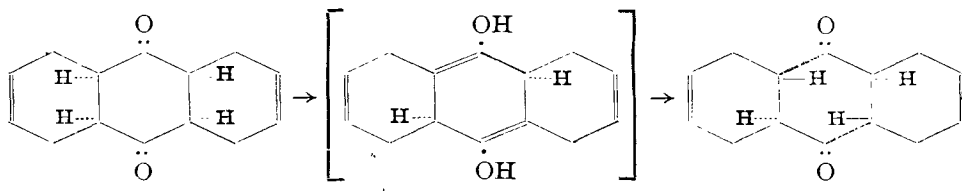
Demzufolge werden diese Verbindungen unter den gleichen Bedingungen wie die Mono-dien-chinone und die Dien- α -Naphthochinone von siedendem Essigsäure-anhydrid nicht acetyliert und von verd. alkohol. Alkali nicht enolisiert, sondern erleiden vielmehr zunächst die gleiche Umlagerung, der sie auch beim Erhitzen anheimfallen. Die Bedingungen, unter denen sich dieser Vorgang abspielt, sowie die Eigenschaften der höherschmelzenden Isomeren schließen ihre Formulierung als Enole aus²⁰⁾. Starkes alkohol. Alkali nimmt sie in der Kälte nicht auf, sondern erst bei energischem Kochen damit entstehen die blutroten Enolat-Lösungen daraus, die, mit Luft oxydiert, unter Abgabe von 8 Atomen Wasserstoff in die zugehörigen Anthrachinone übergehen.

Dagegen gestaltet sich die Erklärung für den Übergang der primär entstehenden Bis-dien-chinone in ihre stabileren Isomeren sehr einfach auf Grund folgender Erwägungen: Es ist bekannt, daß Verbindungen mit einer C:O-Gruppe unmittelbar am hydrierten Ringe sehr zu Umlagerungen in stereoisomere Formen neigen. So geht z. B. nach Hückel²¹⁾ *cis*-Hexahydro-phthalsäure-ester mit Äthylat in die *trans*-Form, *cis*- α -Dekalon bereits bei

²⁰⁾ Dies folgt auch aus der Existenz des Dioxims, das v. Euler und Josephson aus ihrem (hochschmelzenden) Gemisch erhalten haben.

²¹⁾ A. 441, 22 [1925].

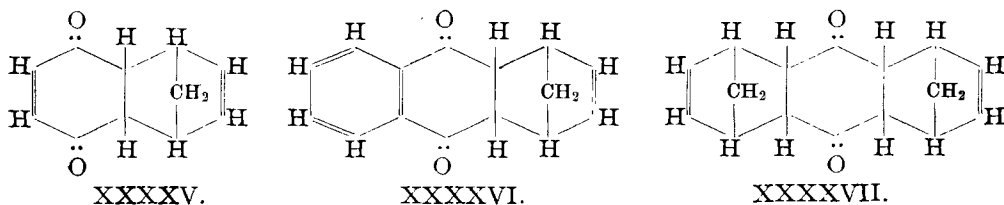
der Destillation in *trans*- α -Dekalon über. Da nun bei den Bis-dien-chinonen in der Lage der beiden Carbonyle zu den Außenringen die strukturellen Voraussetzungen für die gleiche Isomerisation erfüllt sind, müssen wir — angesichts der außerordentlichen Leichtigkeit, mit der sie eintritt — annehmen, daß auch hier analoge Übergänge stereoisomerer Formen vorliegen:



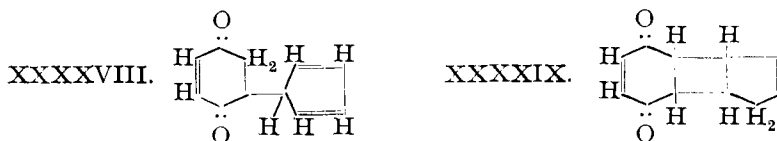
Weitere Untersuchungen, die sich mit den im Vorhergehenden diskutierten Fragen beschäftigen, sind im Gange.

D. Über die Cyclopentadien-chinone.

Cyclopentadien vereinigt sich in völliger Analogie zu den oben beschriebenen Dienen mit α -Naphthochinon und *p*-Benzochinon unter Bildung des Mono-cyclopentadien-chinons XXXXV, des Cyclopentadien- α -Naphthochinons (XXXXVI) und des Bis-cyclopentadien-chinons XXXXVII.



Die Struktur dieser Verbindungen ist mehrfach Gegenstand der Diskussion gewesen, ohne indessen mit Sicherheit festgestellt worden zu sein. Während der Entdecker Albrecht²²⁾ ihre Bildung durch den beweglichen, sauren Wasserstoff des Cyclopentadiens im Sinne der Formel XXXXVIII erklärt, legt Staudinger²³⁾ ihnen wegen ihres leichten Zerfalls in die Komponenten Cyclobutan-Struktur (XXXXIX) bei.



Die oben gegebene, von Diels²⁴⁾ zuerst vorgeschlagene Formulierung (XXXXV—XXXXVII) stützt sich auf die Analogie des Cyclopentadiens zu den Dien-Kohlenwasserstoffen und der des Chinons zum Azo-dicarbon-säure-ester. Sie ist jüngst von Staudinger²⁵⁾, Bergel und Widmann²⁶⁾ und von E. H. Farmer²⁷⁾ in Zweifel gezogen worden.

²²⁾ A. 348, 31 [1906].

²³⁾ Die Ketene, Stuttgart 1912, S. 59, Anm. 2.

²⁴⁾ A. 443, 247 [1925].

²⁵⁾ A. 467, 75 [1928].

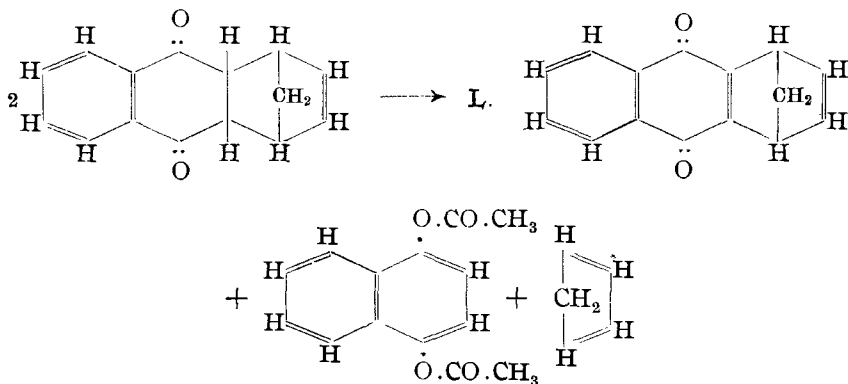
²⁶⁾ A. 467, 76 [1928].

²⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 897.

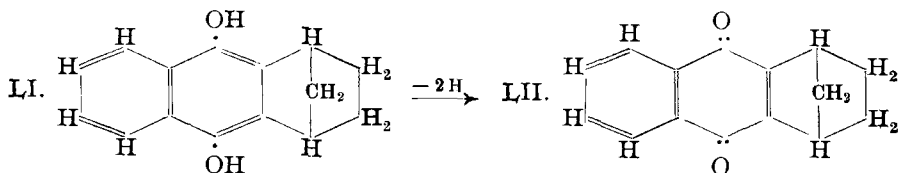
Nachdem die in den vorangehenden Kapiteln entwickelten Reaktionen der Dien-chinone gerade für die Aufklärung von Strukturfragen ausgezeichnete Dienste geleistet hatten, lag es nahe, die dort gefundenen Methoden auf die Cyclopentadien-chinone zu übertragen.

Die im folgenden dargestellten Ergebnisse weichen nun in der Tat zum Teil von diesen Gesetzmäßigkeiten ab. Diese Anomalie ist indessen nur scheinbar. Sie erklärt sich aus der Tatsache, daß die Addukte des Cyclopentadiens unter den Dien-chinonen wegen ihrer Unbeständigkeit eine Sonderstellung einnehmen. Der leichte Rückzerfall in die Komponenten und die Einwirkung der Spaltstücke auf unverändertes Additionsprodukt bringen ein komplizierendes Moment in die Umsetzungen, das bei den bisher beschriebenen Fällen fortfällt.

So gibt das Cyclopentadien- α -Naphthochinon bei der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid unter den obigen Bedingungen nicht, wie man erwarten sollte, ein Diacetat, sondern neben Cyclopentadien und α -Naphthohydrochinon-diacetat entsteht das um 2 Wasserstoffatome ärmere Chinon (L).



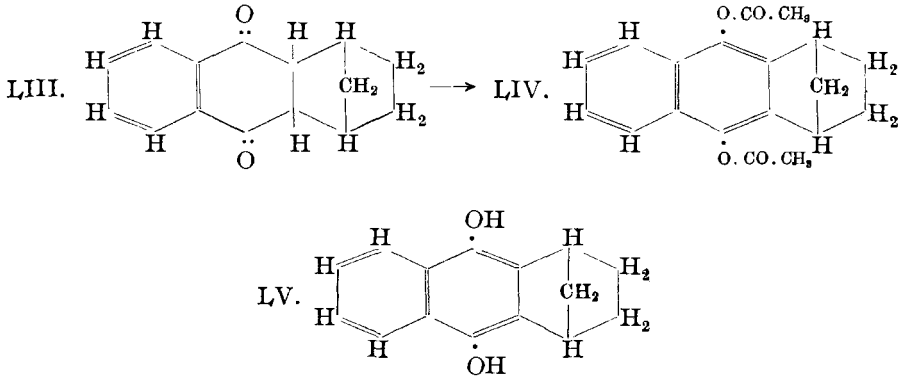
Das Chinon nimmt, in Übereinstimmung mit der ihm beigelegten Struktur (L), bei der katalytischen Reduktion 4 Atome Wasserstoff auf, ohne Zweifel unter Bildung des Hydrochinons (LI), das aber bereits an der Luft deren zwei wieder abgibt unter Bildung des entsprechenden Chinons (LII):



Das Chinon (LII) ist dem Tetracenchinon völlig analog konstituiert. Es stellt wie jenes einen gut krystallisierenden, gelben Körper dar, der ebenfalls die Liebermannsche Reaktion mit Zinkstaub und Kalilauge gibt.

Die Richtigkeit der Erklärung für den anomalen Verlauf der Acetylierung läßt sich leicht beweisen. Erfahrungsgemäß wird die Zerfalls-Tendenz der Cyclopentadien-Addukte durch Auflösen der Doppelbindung stark herabgesetzt. Wird das Cyclopentadien- α -Naphthochinon zuerst hydriert, so entsteht das Dihydro-Produkt LIII. Dieses läßt sich nun ohne jeden Zerfall

acetylieren. Unter Wanderung des δ -Wasserstoffs entsteht das Diacetat L_{IV}, aus dem durch Verseifen mit alkohol. Kali das blutrote Salz des Hydrochinons L_V erhalten wird. Dieses geht ebenfalls bereits an der Luft in das Chinon L_{II} über:



Die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf das Mono-cyclopentadien-chinon ist bereits von Albrecht (l. c.) studiert worden, der, außer Hydrochinon-diacetat, als Reaktionsprodukt „ein gelbrotes Krystallgemisch“ erhielt, das „sich durch Krystallisation nicht trennen ließ“. Wir können die Angaben von Albrecht bestätigen. Dagegen ist es uns gelungen, durch mühsames Fraktionieren mit Tetrachlorkohlenstoff beide Komponenten völlig rein zu isolieren.

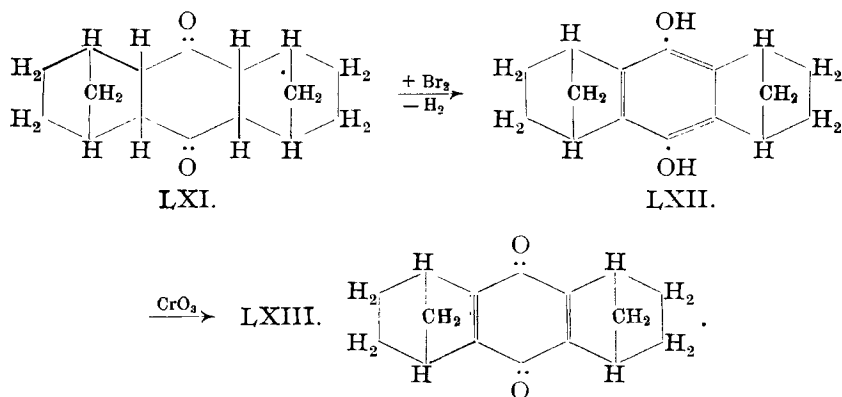
Der Hauptanteil stellt einen farblosen Körper dar von der Konstitution L_{VIII}. Dies folgt sowohl aus dem Ergebnis der Analyse, wie auch aus seinem Verhalten gegen alkohol. Alkali. Beim Verseifen spaltet er zwei Acetylgruppen ab und geht in das Hydrochinon L_{IX} über, das schließlich bei der Oxydation mit Chromsäure in das entsprechende Chinon (L_X) verwandelt wird. Dieses Chinon ist identisch mit dem zweiten, rot gefärbten Anteil des Acetylierungs-Gemisches.

Die Erklärung des Vorganges ist wieder in dem Zerfall des Mono-cyclopentadien-chinons zu suchen, nur greift jetzt auch das freigewordene Cyclopentadien mit in die Reaktion ein. Zunächst wird unverändertes Additionsprodukt von dem entstandenen *p*-Chinon dehydriert, unter Bildung des Chinons L_{VI}, das mit dem Cyclopentadien ein neues Addukt L_{VII} bildet. Aus diesem entsteht einmal unter Wasserstoff-Wanderung das Diacetat L_{VIII}, zum anderen unter Einwirkung von weiterem *p*-Chinon das Chinon L_X.

Dieses Ergebnis läßt es einleuchtend erscheinen, daß bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Bis-cyclopentadien-chinon neben Hydrochinon-diacetat ebenfalls, aber in geringerer Ausbeute, das Diacetat L_{VIII} entsteht.

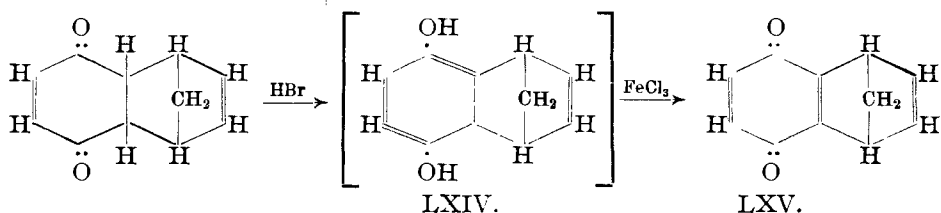
Auch beim Bis-cyclopentadien-chinon konnten wir nachweisen, daß nach Aufhebung der Doppelbindung durch katalytische Reduktion der Zerfall des Adduktes in die Komponenten und die hierdurch bedingten Komplikationen in Wegfall kommen.

so erhaltene Hydrochinon LXII mit Chromsäure, so entsteht glatt das Chinon LXIII:



Die Darstellung des Hydrochinons LXII erlaubte nun, die Richtigkeit unserer Annahmen über den Reaktionsverlauf bei der Acetylierung des Mono-cyclopentadien-chinons zu prüfen. Das dort beschriebene rote Chinon LX geht bei der katalytischen Reduktion unter Aufnahme von 3 Mol. Wasserstoff in das Hydrochinon LXII über, wodurch bewiesen wird, daß der von uns angenommene Verlauf der Reaktion der richtige ist.

Schließlich haben wir das Mono-cyclopentadien-chinon der im Kapitel B beschriebenen Umlagerung mit Bromwasserstoff-Eisessig unterworfen. Die Unbeständigkeit des Mono-cyclopentadiens kommt auch hier dadurch zum Ausdruck, daß das nach obigem zu erwartende Hydrochinon LXIV, wohl infolge weitgehender Veränderungen, nicht isoliert werden konnte. Daß es aber tatsächlich entsteht, geht mit Sicherheit daraus hervor, daß sich aus dem Rohprodukt der Umlagerung mit Bromwasserstoff durch Oxydation mit Eisen(III)-chlorid und Wasserdampf-Destillation das zu erwartende Chinon LXV, wenn auch nicht in guter Ausbeute, gewinnen läßt:



Aus allen diesen Beobachtungen geht folgendes hervor: Die Darstellung der 3. Chinone LXV, L und LX aus den Cyclopentadien-chinonen läßt deren völlige Analogie zu den Chinon-Addukten der übrigen Diene, insbesondere den drei entsprechenden Verbindungen aus Cyclohexadien (XXXXII, XXIV, XXVII) deutlich hervortreten. Lediglich die außergewöhnlich geringe Beständigkeit der Cyclopentadien-Addukte bedingt die oben dargestellten Anomalien, die verschwinden, sowie die Additionsprodukte durch Aufhebung der Doppelbindung stabilisiert sind.

Wie anderenorts²⁹⁾ mit Sicherheit nachgewiesen worden ist, läßt der leichte Zerfall von Dien-Addukten in die Komponenten keine sicheren Schlüsse auf die Konstitution zu, insbesondere stellt er kein Argument gegen die 1.4-Addition dar. Daher muß nach obigen Ergebnissen die Formulierung der Cyclopentadien-chinone XXXXV, XXXXVI und XXXXVII als *endo*-Methylen-Verbindungen für den besten Ausdruck ihres Verhaltens gelten. Dagegen bleibt die Frage offen, warum gerade die Dien-Addukte mit eingliedriger Brücke durch besondere Unbeständigkeit ausgezeichnet sind. Wir dürfen annehmen, daß die Erklärung dafür in ihrem räumlichen Bau zu suchen ist, der nach Art des Campher-Systems merkliche Spannung aufweisen muß. Auf diese Seite des Problems wird an anderer Stelle eingegangen werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für ihre Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aus. Die Fachgenossen möchten wir bitten, uns die Weiterbearbeitung der in Angriff genommenen Probleme zu überlassen.

Beschreibung der Versuche.

α -Naphthochinon und Butadien (II).

In Ergänzung zu der bereits beschriebenen Darstellung³⁰⁾ des Butadien- α -Naphthochinons (II) ist zu bemerken, daß der dort angegebene Schmelzpunkt des Präparates (102—103°) etwas höher (105—106°) gefunden worden ist.

Dioxim: Eine methylalkoholische Lösung von Butadien- α -Naphthochinon wird mit einem Überschuß von Hydroxylamin-Chlorhydrat und Natriumacetat unter Rückfluß-Kühlung 2—3 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Dabei scheidet sich das entstandene Dioxim mit Kochsalz zusammen aus der Lösung ab. Der Niederschlag wird abgesaugt, nach dem Waschen mit Wasser mit Methylalkohol ausgekocht und schließlich aus siedendem Essigester umkrystallisiert. Das Dioxim bildet schneeweiße Krystalle, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auch in der Siedehitze nur mäßig löslich sind. Über 200° hoch erhitzt, beginnt es sich allmählich zu verfärben, um sich — bei sehr raschem Anheizen — bei 250° unter lebhaftem Aufschäumen vollständig zu zersetzen.

4.678 mg Sbst.: 11.870 mg CO₂, 2.54 mg H₂O. — 4.580 mg Sbst.: 11.630 mg CO₂, 2.45 mg H₂O. — 3.045 mg Sbst.: 0.301 ccm N (25°, 765 mm). — 2.975 mg Sbst.: 0.292 ccm N (24°, 765 mm).

C₁₄H₁₄O₂N₂. Ber. C 69.4, H 5.8, N 11.6. Gef. C 69.2, 69.3, H 6.1, 6.0, N 11.4, 11.4.

Diacetat: Werden 3 g Butadien- α -Naphthochinon mit 15 ccm Essigsäure-anhydrid zum Sieden erhitzt, so beginnt bereits nach $\frac{3}{4}$ Stdn. die Abscheidung des farblosen, prachtvoll krystallisierenden Diacetates. Zur Vervollständigung der Reaktion setzt man das Erhitzen noch 1 Stde. fort. Das Diacetat ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich. Seine Lösungen sind durch außerordentliches Fluorescenzvermögen ausgezeichnet. Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus

²⁹⁾ B. 62, 555 [1929].

³⁰⁾ A. 460, 98 [1928].

viel siedendem Acetonitril umkrystallisiert. Farblose, schön glitzernde Krystalle; Schmp. 262—263°.

4.411 mg Sbst.: 11.830 mg CO₂, 2.23 mg H₂O. — 4.380 mg Sbst.: 11.725 mg CO₂, 2.17 mg H₂O.

C₁₈H₁₆O₄. Ber. C 73.0, H 5.4. Gef. C 73.2, 73.0, H 5.7, 5.6.

Dibromid des Diacetates: Zu einer Auflösung des soeben beschriebenen Diacetates in Chloroform wird etwas mehr als die für 2 Atome Brom berechnete Menge Brom in Chloroform-Lösung portionsweise hinzugefügt. Die Entfärbung erfolgt glatt und ohne Bromwasserstoff-Entwicklung. Nach dem Verdampfen des Chloroforms an der Luft hinterbleibt ein weißer, krystalliner Rückstand, der durch Umlösen aus einem Essigester-Benzol-Gemisch gereinigt wird. Beim raschen Erhitzen im Capillarrohre zersetzt sich das Dibromid bei 233—234° unter lebhafter Bromwasserstoff-Entwicklung. Doch hängt die Zersetzungstemperatur etwas von der Art des Erhitzens ab. Auch die Lösungen des Dibromids sind durch starkes Fluorescenzvermögen ausgezeichnet.

4.968 mg Sbst.: 8.750 mg CO₂, 1.70 mg H₂O. — 5.141 mg Sbst.: 9.060 mg CO₂, 1.73 mg H₂O. — 2.847 mg Sbst.: 0.980 mg Br. — 3.100 mg Sbst.: 1.061 mg Br.

C₁₈H₁₆O₄Br₂. Ber. C 47.4, H 3.5, Br 35.1. Gef. C 48.0, 48.1, H 3.8, 3.8, Br 34.4, 34.3.

Anthrachinon: a) aus dem Diacetat: 1 g des oben beschriebenen Diacetates wird durch längeres Erwärmen mit alkohol. Kali verseift. In die entstandene, dunkelgefärbte, alkalische Lösung wird ein lebhafter Luftstrom eingblasen, wobei binnen kurzem Entfärbung unter Abscheidung von Anthrachinon eintritt.

b) Aus dem Butadien- α -Naphthochinon: Eine alkohol. Lösung von Butadien- α -Naphthochinon wird mit einigen Tropfen alkohol. Kali versetzt. Die so erhaltene blutrote Lösung wird beim Einleiten von Luft unter Abscheidung von Anthrachinon entfärbt.

1.4-Dihydro-anthrachinon (IX).

Eine alkohol. Lösung von 3 g Butadien- α -Naphthochinon wird nach Zusatz von 0.1 g Pd-Kolloid in Wasser unter Luft-Ausschluß 6 Stdn. geschüttelt. Bald nach Beginn der Operation beginnt die Abscheidung eines dunkel gefärbten Körpers. Man läßt über Nacht stehen. Der abgeschiedene, tiefblaue, krystalline Körper wird aus siedendem Essigester umgelöst. Dabei hellt sich die Farbe auf, und man erhält beim Abkühlen der Lösung citronengelbe, wundervoll ausgebildete Krystallnadeln, die beim Stehen an der Luft unter Dunkelfärbung allmählich unansehnlich werden. Die alkohol. Mutterlauge scheidet beim Verdünnen mit Wasser einen weiteren Anteil des Umlagerungsproduktes ab, der durch Umlösen aus Essigester ebenfalls leicht rein gewonnen werden kann.

Das 1.4-Dihydro-anthrachinon ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leichter löslich als Anthrachinon. Sein Schmelzpunkt ist stark von der Art des Erhitzens abhängig, da offenbar bereits vor dem Flüssigwerden Veränderungen der Substanz eintreten. Beim raschen Anheizen (im Schmelzpunkts-Apparat aus Quarz) schmilzt der größte Teil bei 208—210° unter Dunkelfärbung zusammen, während ein kleinerer Anteil (Anthrachinon?) ungeschmolzen bleibt.

3.764 mg Sbst.: 11.060 mg CO₂, 1.65 mg H₂O. — 4.990 mg Sbst.: 14.645 mg CO₂, 2.17 mg H₂O.

C₁₄H₁₀O₂. Ber. C 80.0, H 4.8. Gef. C 80.2, 80.1, H 4.9, 4.9.

Wird eine alkohol. Lösung des 1.4-Dihydro-anthrachinons in der Wärme mit alkohol. Kali versetzt, so tritt Dunkelfärbung ein, die sich beim Einblasen von Luft unter Abscheidung von Anthrachinon aufhellt.

Katalytische Reduktion des Butadien- α -Naphthochinons:

Tetracenchinon.

Eine alkohol. Lösung von 3 g Butadien- α -Naphthochinon wird nach Zusatz von 0.1—0.2 g Pd-Kolloid in Wasser unter Ausschluß von Luft 3 bis 4 Stdn. in der Hydrierbirne geschüttelt. Man unterbricht, leitet Wasserstoff zu und fährt mit dem Schütteln fort. Die Absorption erfolgt ziemlich langsam, aber stetig, und nach mehreren Stunden ist die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. In die so erhaltene alkohol. Lösung wird ein lebhafter Luftstrom eingeblasen, wobei das Tetracenchinon in Form schöner, leuchtend gelbgefärbter Krystalle ausfällt. Schmp. 158° (aus Essigester). Die Mischprobe mit einem von Hrn. Prof. Schroeter freundlichst überlassenen Präparat ergab keine Depression.

4.417 mg Sbst.: 12.835 mg CO₂, 2.38 mg H₂O. — 5.168 mg Sbst.: 15.015 mg CO₂, 2.72 mg H₂O.

C₁₄H₁₂O₂. Ber. C 79.3, H 5.7. Gef. C 79.3, 79.3, H 6.0, 5.9.

α -Naphthochinon und Isopren.

15.8 g α -Naphthochinon, 10 g Isopren und 10 ccm Alkohol werden 4 Stdn. im eingeschlossenen Rohre auf 100° erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich das Additionsprodukt als wohl ausgebildete, weiße Krystallmasse ab, die zur Analyse durch 3-maliges Umlösen aus Alkohol gereinigt wird. Schmp. 81°.

5.159 mg Sbst.: 15.030 mg CO₂, 2.88 mg H₂O. — 4.959 mg Sbst.: 14.450 mg CO₂, 2.71 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 79.6, H 6.2. Gef. C 79.5, 79.5, H 6.3, 6.1.

Diacetat: 2 Tle. Isopren- α -Naphthochinon werden 2—3 Stdn. mit 4—5 Tln. Essigsäure-anhydrid zum schwachen Sieden erhitzt. Beim Abkühlen in Eis gesteht die Masse zu einem Brei rein weißer Krystalle, die in Lösung stark fluorescieren. Zur Analyse wurde das Rohprodukt 2-mal aus siedendem Essigester umkrystallisiert. Schmp. 191°.

4.822 mg Sbst.: 12.950 mg CO₂, 2.54 mg H₂O, 0.010 mg Rückstand. — 5.051 mg Sbst.: 13.580 mg CO₂, 2.64 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₄. Ber. C 73.6, H 5.8. Gef. C 73.4, 73.4, H 5.9, 5.9.

2-Methyl-anthrachinon (XII).

Eine Auflösung des im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Diacetates in siedendem Alkohol wird mit einigen ccm alkohol. Kali versetzt und kurz aufgekocht. In die so erhaltene dunkelgefärbte Lösung wird ein lebhafter Luft-Strom eingeblasen, wobei binnem kurzem Aufhellung der Farbe unter Abscheidung des schwach gelb gefärbten 2-Methyl-anthrachinons eintritt; Schmp. 175° nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol.

4.540 mg Sbst.: 13.490 mg CO₂, 1.86 mg H₂O. — 4.835 mg Sbst.: 14.420 mg CO₂, 1.97 mg H₂O.

C₁₆H₁₀O₂. Ber. C 81.1, H 4.5. Gef. C 81.0, 81.3, H 4.6, 4.6.

α -Naphthochinon und 1.3-Dimethyl-butadien (XIX).

10 g α -Naphthochinon werden mit 20 g 1.3-Dimethyl-butadien und 10 ccm Alkohol am Rückflußkühler 1–2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Additionsprodukt scheidet sich beim Abkühlen und Einengen der erhaltenen Lösung als weiße Krystallmasse ab, die zur Analyse 2-mal aus Methylalkohol umgelöst wird. Schmp. 81°.

4.819 mg Sbst.: 14.150 mg CO₂, 2.89 mg H₂O.

C₁₆H₁₆O₂. Ber. C 80.0, H 6.7. Gef. C 80.1, H 6.7.

Diacetat: Das Additionsprodukt von 1.3-Dimethyl-butadien an α -Naphthochinon ergibt, nach der beim Isopren- α -Naphthochinon angegebenen Vorschrift behandelt, das entsprechende Diacetat vom Schmp. 174°.

4.832 mg Sbst.: 13.010 mg CO₂, 2.61 mg H₂O, 0.009 mg Rückstand. — 5.076 mg Sbst.: 13.700 mg CO₂, 2.75 mg H₂O.

C₂₀H₂₀O₄. Ber. C 74.1, H 6.2. Gef. C 73.6, 73.7, H 6.1, 6.1.

1.3-Dimethyl-anthrachinon (XX).

Das 1.3-Dimethyl-butadien- α -Naphthochinon-diacetat läßt sich in alkohol.-alkal. Lösung nach der bei der entsprechenden Verbindung aus Isopren (s. d.) angegebenen Methode durch Luft oxydieren zu dem 1.3-Dimethyl-anthrachinon zum Schmp. 162°.

5.092 mg Sbst.: 15.230 mg CO₂, 2.35 mg H₂O. — 4.800 mg Sbst.: 14.295 mg CO₂, 2.23 mg H₂O.

C₁₆H₁₂O₂. Ber. C 81.4, H 5.1. Gef. C 81.6, 81.2, H 5.2, 5.2.

1.1.3-Trimethyl-butadien und α -Naphthochinon (XXI).

1 Tl. α -Naphthochinon wird mit 2–3 Tln. 1.1.3-Trimethyl-butadien 5–6 Stdn. unter Rückflußkühlung am Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man die Reaktionsflüssigkeit in eine Krystallisationsschale und gewinnt beim Eindunsten der Lösung das Additionsprodukt als prachtvolle Krystallmasse. Zur Analyse wurde es 2-mal aus siedendem Alkohol umgelöst. Farblose Krystalle, Schmp. 119°.

5.148 mg Sbst.: 15.120 mg CO₂, 3.28 mg H₂O, 0.015 mg Rückstand. — 4.794 mg Sbst.: 14.130 mg CO₂, 3.07 mg H₂O.

C₁₇H₁₈O₂. Ber. C 80.3, H 7.0. Gef. C 80.3, 80.4, H 7.2, 7.2.

1.1.3-Trimethyl-1.4-dihydro-anthrachinon (XXII).

1 g des Additionsproduktes aus 1.1.3-Trimethyl-butadien und α -Naphthochinon wird in 5 ccm Alkohol in der Wärme aufgelöst und mit einigen Tropfen alkohol. Kali versetzt. Durch die so erhaltene, dunkelgrün gefärbte Lösung wird ein lebhafter Luft-Strom geblasen. Dabei schlägt der Farbton von dunkelgrün nach braun um, und nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung eines gelben, krystallinen Niederschlages. Nach ca. 10 Min. wird der Versuch abgebrochen. Die Menge des abgeschiedenen, leuchtend gelbgefärbten Chinons beträgt nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol 0.6 g. Zur Analyse wurde die Substanz 2-mal aus Alkohol umgelöst und so als goldgelb gefärbte Krystallmasse erhalten, die unter Aufschäumen bei 162° schmilzt. Bei langsamem Anheizen wird der Zers.-Pkt. leicht etwas tiefer gefunden.

5.020 mg Sbst.: 14.880 mg CO₂, 2.70 mg H₂O. — 4.959 mg Sbst.: 14.670 mg CO₂, 2.64 mg H₂O. — 4.897 mg Sbst.: 14.550 mg CO₂, 2.70 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 81.0, H 6.3. Gef. C 80.9, 80.7, 81.0, H 6.0, 6.0, 6.2.

$\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien und α -Naphthochinon (XXIII).

5 g α -Naphthochinon werden mit 10 ccm Cyclohexadien unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Nach 2 Stdn. wird die dabei erhaltene, grünlich gefärbte Lösung in eine Glasschale gegossen. Beim langsamen Verdunsten des Alkohols scheidet sich das Additionsprodukt in Form weißer, glänzender Krystalle ab. Zur Analyse wurde es 2—3-mal aus Alkohol umgelöst. Schmp. 135°.

4.571 mg Sbst.: 13.500 mg CO₂, 2.43 mg H₂O. — 4.758 mg Sbst.: 14.075 mg CO₂, 2.54 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.7, H 5.9. Gef. C 80.6, 80.7, H 6.0, 6.0.

Diacetat: Beim Kochen des Cyclohexadien- α -Naphthochinons (XXIII) mit der 3—4-fachen Menge Essigsäure-anhydrid bildet sich glatt das Diacetat, das sich beim Erkalten als rein weiße, körnige Krystallmasse abscheidet. Zur Analyse wurde es zweimal aus Essigester umgelöst. Schmp. 185°.

5.052 mg Sbst.: 13.710 mg CO₂, 2.51 mg H₂O. — 4.788 mg Sbst.: 13.045 mg CO₂, 2.31 mg H₂O.

C₂₀H₁₈O₄. Ber. C 74.5, H 5.6. Gef. C 74.1, 74.3, H 5.6, 5.4.

1.4-endo-Äthylen-1.4-dihydro-anthrachinon (XXIV).

Das im vorangehenden Abschnitt beschriebene Diacetat wird in wenig Alkohol gelöst und mit einigen ccm alkohol. Kali versetzt. Durch die so erhaltene rote Lösung wird ein kräftiger Luft-Strom geleitet, wobei binnen kurzem Entfärbung unter Abscheidung eines lebhaft gelb gefärbten, krystallinen Körpers eintritt. Durch vorsichtigen Wasser-Zusatz kann die Fällung vervollständigt werden. Zur Reinigung wird die Substanz aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert. Das so gewonnene Chinon ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme verhältnismäßig leicht löslich. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen tritt je nach dem Tempo des Anheizens in dem Intervall von 160—180° Gasentwicklung ein, ohne daß der Körper schmilzt. Erst beim Schmelzpunkt des Anthrachinons ist Verflüssigung zu beobachten. Wird eine Substanzprobe, mit Anthrachinon gemischt, im Röhrchen erhitzt, so tritt keine Depression ein.

5.069 mg Sbst.: 15.120 mg CO₂, 2.33 mg H₂O. — 4.907 mg Sbst.: 14.660 mg CO₂, 2.27 mg H₂O.

C₁₆H₁₂O₂. Ber. C 81.4, H 5.1. Gef. C 81.4, 81.5, H 5.2, 5.2.

Thermische Zersetzung des 1.4-endo-Äthylen-1.4-dihydro-anthrachinons.

Wird eine Probe der Substanz 2—3 Min. im Reagensglase auf 180—190° erhitzt, so tritt unter lebhafter Gasentwicklung Zersetzung ein. Der in dem Röhrchen verbleibende Rückstand ist Anthrachinon.

4.811 mg Sbst.: 14.250 mg CO₂, 1.70 mg H₂O. — 4.972 mg Sbst.: 14.690 mg CO₂, 1.72 mg H₂O.

C₁₄H₈O₂. Ber. C 80.7, H 3.9. Gef. C 80.8, 80.6, H 4.0, 3.9.

Bis-cyclohexadien-chinon (XXVI).

5 g *p*-Benzochinon und 25 ccm Cyclohexadien (Crossley³¹⁾) werden mit 10 ccm Alkohol 5 Stdn. im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Nach

³¹⁾ Journ. chem. Soc. London 85, 1416 [1904].

dem Erkalten ist der Rohrinhalt von rein weißen, wohl ausgebildeten Krystallen durchsetzt. Zur Analyse wurde die Substanz 2-mal aus Alkohol umgelöst. Farblose Krystalle, Schmp. 196—197°.

4.886 mg Sbst.: 14.410 mg CO₂, 3.29 mg H₂O. — 4.799 mg Sbst.: 14.160 mg CO₂, 3.26 mg H₂O, 0.004 mg Rückstand.

C₁₈H₂₀O₂. Ber. C 80.6, H 7.5. Gef. C 80.5, 80.5, H 7.5, 7.6.

1.4, 5.8-Di-*endo*-äthylen-1.4.5.8-tetrahydro-anthrachinon (XXVII).

In eine Lösung von 1 g Bis-cyclohexadien-chinon in alkohol. Kali wird ein lebhafter Luft-Strom eingeblasen. Hierbei färbt sich die Lösung nach kurzer Zeit dunkelrot, um sich alsbald wieder unter Abscheidung eines gelben, krystallinen Körpers aufzuhellen. Dieser wird nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser aus viel siedendem Essigester umgelöst und so in prachtvoll gelben Krystallen gewonnen. In kochendem Alkohol und Methylalkohol ist das Chinon nur mäßig löslich, etwas leichter in siedendem Essigester.

4.789 mg Sbst.: 14.340 mg CO₂, 2.71 mg H₂O. — 5.013 mg Sbst.: 15.040 mg CO₂, 2.79 mg H₂O.

C₁₈H₁₆O₂. Ber. C 81.8, H 6.1. Gef. C 81.7, 81.8, H 6.3, 6.2.

Beim raschen Erhitzen der Substanz tritt bei ca. 180° Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Der krystalline Rückstand ist Anthrachinon, nach Schmelzpunkt und Analyse.

4.743 mg Sbst.: 14.080 mg CO₂, 1.75 mg H₂O.

C₁₄H₈O₂. Ber. C 80.7, H 3.9. Gef. C 80.9, H 4.1.

α -Phellandren und α -Naphthochinon (XXIX).

Eine Suspension von 20 g α -Naphthochinon in 20 ccm Alkohol wird nach Zusatz von 25 g α -Phellandren 2 Stdn. unter Rückflußkühlung auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Die dunkelgefärbte Reaktionsflüssigkeit wird in einer offenen Schale eingedunstet. Dabei scheiden sich schöne, massive Krystalle ab, die durch Verunreinigungen noch stark gefärbt sind. Das so erhaltene Additionsprodukt wird nach dem Abpressen auf Ton eventuell unter Zusatz von etwas Tierkohle aus Petroläther umgelöst und dabei in Form farbloser, zu Drusen vereinigter Krystallaggregate gewonnen. Schmp. 88°. Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

5.355 mg Sbst.: 16.030 mg CO₂, 3.66 mg H₂O. — 4.962 mg Sbst.: 14.890 mg CO₂, 3.43 mg H₂O.

C₂₀H₂₂O₂. Ber. C 81.6, H 7.5. Gef. C 81.7, 81.9, H 7.7, 7.7.

1.4-*endo*-[Isopropyl-äthylen]-1.4-dihydro-anthrachinon (XXX).

1 g des im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Produktes wird in Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen alkohol. Kali versetzt. In die dabei erhaltene, tief dunkelrot gefärbte Lösung wird ein lebhafter Luft-Strom eingeblasen. Dabei tritt binnen kurzem Aufhellung unter Abscheidung eines gelben, öligen Niederschlages ein. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird ausgeäthert, die gelbe Äther-Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Abdampfen des Äthers hinterbleibt dann eine gelbe, viscose Masse, die bisher nicht krystallinisch zu erhalten war. Daß hier tatsächlich das Chinon XXX vorliegt, ergibt sich aus folgendem Zersetzungsversuche.

Thermische Zersetzung von XXX: In einem Erlenmeyer-Kölbchen wird das aus mehreren Oxydationsversuchen erhaltene Chinon XXX im Paraffinbade allmählich erhitzt. Bei ca. 150° setzt eine lebhafte Gasentwicklung ein. Man hält die Temperatur auf 150–160°, bis die Umsetzung nachläßt, und erhitzt zur Vervollständigung noch kurze Zeit auf 185°. Der nach beendeter Zersetzung in dem Kolben verbleibende Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinen Masse, die, aus Alkohol umgelöst, feine, blaßgelbe Nadeln bildet, die bei 175–176° schmelzen und nach dem Ergebnis der Mischprobe identisch sind mit dem β -Methyl-anthrachinon aus Isopren und α -Naphthochinon.

4.808 mg Sbst.: 14.275 mg CO₂, 2.08 mg H₂O. — 5.038 mg Sbst.: 14.985 mg CO₂, 2.11 mg H₂O.

C₁₅H₁₀O₂. Ber. C 81.1, H 4.5. Gef. C 81.0, 81.1, H 4.8, 4.7.

Das während der Reaktion entwickelte Gas wird durch 2 hintereinander geschaltete, mit Brom-Chloroform-Lösung beschickte Waschflaschen geleitet. Durch Waschen mit stark verdünnter Alkali-Lösung, verd. Schwefelsäure und schließlich Wasser wird die Lösung von einem Brom-Überschuß befreit und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterbleibt das Isopropyl-äthylendibromid als wasserhelles, dünnflüssiges Öl. Sdp.₁₁ 61°³²⁾.

Zur Analyse wurde die Substanz noch ein zweites Mal destilliert.

4.999 mg Sbst.: 4.810 mg CO₂, 2.04 mg H₂O. — 4.239 mg Sbst.: 4.070 mg CO₂, 1.71 mg H₂O. — 3.060 mg Sbst.: 2.130 mg Br. — 0.3232 g Sbst. in 19.40 g Benzol: $\Delta = 0.375^{\circ}$. — 0.7778 g Sbst. in 18.16 g Benzol: $\Delta = 0.943^{\circ}$.

C₅H₁₀Br₂. Ber. C 26.1, H 4.3, Br 69.6, Molgew. 230.

Gef. „ 26.2, 26.2, „ 4.6, 4.5, „ 69.6, „ 227, 231.

α -Naphthochinon und 1-Phenyl-butadien (XXXI).

1 g α -Naphthochinon und 1 g 1-Phenyl-butadien werden vorsichtig so lange im Reagensglase erhitzt, bis die Reaktion einsetzt. Die Lösung gerät dabei in heftiges Sieden, und die Reaktionsmasse färbt sich dunkelbraun. Nach beendeter Umsetzung läßt man erkalten, löst das Reaktionsprodukt in Methylalkohol und erhält beim Abkühlen dieser Lösung das 1-Phenyl-anthrachinon als dunkelgefärbte Krystallmasse, die mit Methanol gewaschen, danach mit demselben Lösungsmittel, in dem es auch in der Wärme nur mäßig löslich ist, ausgekocht und schließlich zur Analyse 2-mal aus siedendem Essigester umgelöst wird. Wohlausgebildete, goldgelbe Krystalle, Schnmp. 177–178°. Beim Erwärmen des Chinons mit Zinkstaub und Natronlauge erhält man eine rotgefärbte Lösung, die beim Schütteln mit Luft unter Abscheidung des zurückgebildeten Chinons wieder entfärbt wird.

4.669 mg Sbst.: 14.435 mg CO₂, 1.86 mg H₂O. — 4.090 mg Sbst.: 12.660 mg CO₂, 1.67 mg H₂O.

C₂₀H₁₂O₂. Ber. C 84.5, H 4.2. Gef. C 84.3, 84.4, H 4.5, 4.6.

p-Benzochinon und Butadien (1:1) (XXXII).

In eine Suspension von Chinon in Benzol wird ein Überschuß von Butadien-Gas eingeleitet und das Ganze unter häufigem Umschütteln mehrere Tage sich selbst überlassen. Das Chinon geht dabei allmählich in Lösung.

³²⁾ Ipatiew, C. 1898, II 472, gibt Sdp.₁₀ 64–66° an.

Der nach dem Verdunsten des Benzols verbleibende Krystallrückstand wird zur Analyse aus Petroläther umgelöst und dabei in Form vortrefflich ausgebildeter, schwach gelbgrün gefärbter Krystalle erhalten. Schmp. 58°. Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln spielend löslich.

4.621 mg Sbst.: 12.560 mg CO₂, 2.66 mg H₂O. — 4.698 mg Sbst.: 12.740 mg CO₂, 2.66 mg H₂O.

C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 74.1, H 6.2. Gef. C 74.2, 74.0, H 6.4, 6.3.

Ein Präparat, das mehrere Tage lang im Exsiccator dem Sonnenlicht ausgesetzt war, hinterließ beim Lösen in Alkohol stets einen sehr schwer löslichen Anteil. Dieser Körper bildet, aus viel siedendem Acetonitril umgelöst, farblose, prachtvoll glitzernde Krystalle vom Schmp. 252°.

4.498 mg Sbst.: 12.170 mg CO₂, 2.51 mg H₂O, 0.009 mg Rückstand.

[C₁₀H₁₂O₂]_x. Ber. C 74.1, H 6.2. Gef. C 73.9, H 6.3.

Das Produkt, das danach ein Isomeres (wahrscheinlich Polymeres) des Mono-butadien-chinons darstellt, konnte aus Substanzmangel keine eingehendere Bearbeitung erfahren.

Diacetat (XXXIII): 3 g Butadien-chinon werden mit 15 ccm Essigsäure-anhydrid 3—4 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Brei von rein weißen Krystallen. Das Diacetat ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme leicht löslich. Zur Analyse wurde es 2-mal aus Essigester umgelöst. Schöne, weiße Krystalle; Schmp. 134—135°.

4.842 mg Sbst.: 12.130 mg CO₂, 2.59 mg H₂O. — 4.848 mg Sbst.: 12.155 mg CO₂, 2.57 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O₄. Ber. C 68.3, H 5.7. Gef. C 68.3, 68.4, H 6.0, 5.9.

Verseifung des Diacetates: 1 g Mono-butadien-chinon-diacetat wird im Reagensglase mit 3 ccm alkohol. Kali versetzt, wobei sich das Diacetat unter Erwärmung und Dunkelfärbung auflöst. Um die Verseifung zu vervollständigen, wird noch kurze Zeit erwärmt. Das Hydrochinon (XXXIV) wird nach dem Verdünnen mit etwas Wasser durch verd. Salzsäure als dichte Masse von verfilzten, feinen Krystallen zur Abscheidung gebracht, die durch Verunreinigungen noch leicht gefärbt sind. Nach dem Absaugen wird aus siedendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umgelöst. Kaum gefärbte Krystallnadeln. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus siedendem Essigester umkrystallisiert; Schmp. 211—212°.

4.788 mg Sbst.: 12.995 mg CO₂, 2.78 mg H₂O. — 4.550 mg Sbst.: 12.370 mg CO₂, 2.59 mg H₂O.

C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 74.1, H 6.2. Gef. C 74.0, 74.2, H 6.5, 6.4.

Umlagerung des Mono-butadien-chinons mit Bromwasserstoff:

1.4-Dihydro- α -naphthohydrochinon (XXXIV).

3 g Mono-butadien-chinon werden, in 5 ccm Eisessig gelöst, mit einer Spur einer Bromwasserstoff-Lösung in Eisessig versetzt. Unter leichter Verfärbung tritt fast momentan lebhaftere Erwärmung ein, und die Lösung erstarrt zu einem Brei von schneeweißen Krystallen. Aus Essigester farblose Nadeln, Schmp. 212°. Die Verbindung ist im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in den gebräuchlichen Lösungsmitteln bedeutend schwerer löslich.

4.884 mg Sbst.: 13.230 mg CO₂, 2.78 mg H₂O. — 4.946 mg Sbst.: 13.465 mg CO₂, 2.84 mg H₂O.

C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 74.1, H 6.2. Gef. C 73.9, 74.3, H 6.4, 6.4.

Diacetat: Beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid erhält man aus dem umgelagerten Körper ein Diacetat, das nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch ist mit dem oben beschriebenen, aus Mono-butadien-chinon direkt erhaltenen.

1.2.3.4-Tetrahydro- α -naphthohydrochinon (XXXV).

a) Katalytische Reduktion des Diacetats aus 1.4-Dihydro-naphthohydrochinon: 1.5 g Mono-butadien-chinon-diacetat werden in der Wärme in Alkohol gelöst und in fein verteilter Form wieder zur Abscheidung gebracht. Die so erhaltene Suspension wird nach Zusatz von 0.1 g Pd-Kolloid in Wasser in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt, wobei im Verlauf mehrerer Stunden die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff absorbiert wird. Das Reaktionsprodukt befindet sich nach beendeter Reduktion zum größten Teil als glitzernde Krystallmasse am Boden der Birne. Der Körper ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich. Er wird zur Reinigung mehrmals aus siedendem Essigester umgelöst und dabei in Form prächtiger, farbloser Krystallaggregate erhalten. Schmp. 186—187°.

5.020 mg Sbst.: 12.500 mg CO₂, 2.93 mg H₂O. — 4.755 mg Sbst.: 11.810 mg CO₂, 2.79 mg H₂O.

C₁₄H₁₆O₄. Ber. C 67.7, H 6.5. Gef. C 67.9, 67.8, H 6.5, 6.6.

b) Verseifung: 1 g des soeben beschriebenen Diacetates wird mit 2 ccm Alkohol. Kali einige Minuten zum Sieden erhitzt. Aus der dabei entstandenen, dunkelgefärbten Lösung wird nach dem Verdünnen mit etwas Wasser das Verseifungsprodukt durch verd. Salzsäure als feine Krystallmasse ausgefällt. Zur Analyse wurde es 3-mal aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umgelöst: Feine, schwach gefärbte Krystalle, Schmp. 185°.

4.689 mg Sbst.: 12.600 mg CO₂, 3.01 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O₂. Ber. C 73.2, H 7.3. Gef. C 73.3, H 7.2.

Anmerkung: Bamberger, B. 23, 1133 [1890], gibt für sein *ar*- α -Tetrahydro-naphthohydrochinon den Schmp. 172° an. Wir haben wiederholt die Beobachtung gemacht, daß dieses Produkt schon durch geringfügige Verunreinigungen starke Depressionen im Schmelzpunkt erfährt. Bamberger stellt sein Präparat aus dem entsprechenden Chinon (vergl. folgenden Abschnitt) durch Reduktion dar. Da auch dieses Chinon eine geringfügige Schmelzpunkts-Differenz gegen das entsprechende, nach unserer Methode dargestellte Präparat aufweist, wird die obige Differenz erklärlich erscheinen.

1.2.3.4-Tetrahydro- α -naphthochinon (XXXVI).

3 g des aus Mono-butadien-chinon durch Umlagerung mit Eisessig-Bromwasserstoff gewonnenen 1.4-Dihydro- α -naphthohydrochinons werden in Alkohol. Lösung nach Zusatz von 0.1 g kolloidalem Palladium in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Die Absorption erfolgt ziemlich träge, und erst nach 2—3 Stdn. ist die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Die so erhaltene Alkohol. Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser und Kühlen in Eis das Reduktionsprodukt als glitzernde Krystallmasse ab, die durch den Katalysator und durch chinhydron-artige Verunreinigungen noch stark dunkel gefärbt erscheint.

Das Rohprodukt wird nach dem Absaugen in Wasser suspendiert und so lange mit Wasserdampf behandelt, bis das zuerst gelb übergehende Destillat farblos abläuft. Dieses scheidet beim Abkühlen in Eis nach mehreren

Stunden geringe Mengen eines gelben Chinons in langen, dünnen Nadeln ab. Nach dem Abpressen auf Ton Schmp. 54°. Die Wasserdampf-Destillation wird nun nach Zusatz von Eisen(III)-chlorid zum Kolbenrückstand fortgesetzt. Dabei geht mit den Wasserdämpfen ein gelbes Chinon über, das in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Nach dem Abpressen auf Ton und Umlösen aus Petroläther bildet es ansehnliche, gelbe Krystalle, Schmp. 57°.

4.570 mg Sbst.: 12.420 mg CO₂, 2.62 mg H₂O. — 4.654 mg Sbst.: 12.650 mg CO₂, 2.64 mg H₂O.

C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 74.1, H 6.2. Gef. C 74.1, 74.1, H 6.4, 6.4.

Ein nach der Vorschrift von Bamberger aus α -Naphthylamin hergestelltes Vergleichspräparat vom Schmp. 53—54° gleicht dem oben beschriebenen Chinon nach Aussehen und in seinen Löslichkeits-Verhältnissen vollständig. Die Mischprobe ergab keine Depression.

1.4-Dihydro- α -naphthochinon (XXXVII).

Man leitet durch eine Suspension von 2 g des Hydrochinons (XXXIV) in wäßriger Eisen(III)-chlorid-Lösung einen lebhaften Dampfstrom. Dabei löst sich das Hydrochinon rasch auf, und mit den Wasserdämpfen geht ein gelb gefärbtes, leicht flüchtiges Chinon über. Dieses wird zur Reinigung nach dem Trocknen auf Ton aus viel siedendem Petroläther oder wenig Alkohol umgelöst. Wohlausgebildete, gelbe Krystalle, Schmp. 109°. Dem Sonnenlicht ausgesetzt, färben sich diese über rotbraun allmählich tief dunkelblau. Auch beim Stehen im braunen Exsiccator vollzieht sich die gleiche Umwandlung im Verlaufe von mehreren Tagen.

4.780 mg Sbst.: 13.155 mg CO₂, 2.20 mg H₂O. — 4.918 mg Sbst.: 13.500 mg CO₂, 2.22 mg H₂O.

C₁₀H₈O₂. Ber. C 75.0, H 5.0. Gef. C 75.1, 74.9, H 5.2, 5.1.

p-Benzochinon und Δ^1 -³-Cyclohexadien (XXXIX).

20 g Chinon, in 160 ccm Benzol gelöst, werden mit 50 g Cyclohexadien nach Crossley (loc. cit.) versetzt. Nach 2-tägigem Stehen hat die Lösung sich etwas aufgehellt. Sie hinterläßt das noch durch etwas Chinon verunreinigte Additionsprodukt nach dem Eindunsten als gelb gefärbte, kompakte, krystalline Masse. Zur Reinigung wird es zunächst aus Alkohol, schließlich aus siedendem Petroläther umgelöst und so als schwach gelblich gefärbte Krystallmasse, Schmp. 98°, erhalten. Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

4.873 mg Sbst.: 13.660 mg CO₂, 2.77 mg H₂O. — 4.959 mg Sbst.: 13.915 mg CO₂, 2.88 mg H₂O.

C₁₂H₁₂O₂. Ber. C 76.6, H 6.4. Gef. C 76.5, 76.6, H 6.4, 6.5.

Diacetat: 2 g der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Additionsverbindung werden 2 Stdn. mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Die erhaltene Lösung wird in eine flache Schale gegossen, wobei das Ganze binnen kurzem zu einem Brei von rein weißen, wohlausgebildeten Krystallen erstarrt. Zur Analyse wurde die Substanz noch 2-mal aus Essigester umgelöst; Schmp. 164°.

4.909 mg Sbst.: 12.700 mg CO₂, 2.61 mg H₂O.

C₁₆H₁₆O₄. Ber. C 70.6, H 5.9. Gef. C 70.6, H 6.0.

Umlagerung des Mono-cyclohexadien-chinons mit Eisessig-Bromwasserstoff: 1.4-*endo*-Äthylen-1.4-dihydro- α -naphtho-hydrochinon, (XXXXI).

Werden jeweils 3 g Mono-cyclohexadien-chinon, in 5 ccm Eisessig suspendiert, mit 3 Tropfen einer konz. Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung versetzt, so geht binnen kurzem unter Erwärmung alles in Lösung. Die Farbe hellt sich alsbald wieder auf, und beim Abkühlen scheidet sich das Umlagerungsprodukt als farblose Krystallmasse ab. Zur Analyse wurde es 2-mal aus Benzol umgelöst: Farblose Krystalle, Schmp. 178^o.

Ein so zur Analyse vorbereitetes Präparat ergab für Kohlenstoff bedeutend zu niedrige, für Wasserstoff etwas zu hohe Werte. Deshalb wurde die Substanz bei 100^o im Vakuum über P₂O₅ zur Konstanz getrocknet.

4.668 mg Sbst.: 13.040 mg CO₂, 2.79 mg H₂O.

C₁₂H₁₂O₂. Ber. C 76.6, H 6.4. Gef. C 76.2, H 6.7.

1.4-*endo*-Äthylen-1.4-dihydro- α -naphthochinon (XXXXII).

In eine Suspension von 3 g des im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Umlagerungsproduktes in wäßriger, ca. 25-proz. Eisen(III)-chlorid-Lösung wird ein Dampfstrom eingeblasen. Dabei geht mit den Wasserdämpfen das gelbe 1.4-*endo*-Äthylen-1.4-dihydro- α -naphthochinon über, das im Kühlrohr krystallinisch erstarrt. Aus 3 g Hydrochinon werden 2 g Chinon erhalten. Die Substanz ist in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Zur Analyse wurde sie 2-mal aus siedendem Methanol umkrystallisiert und in Form wohlausgebildeter, leuchtend gelber Krystalle von blättrigem Habitus gewonnen. Schmp. 98—99^o.

4.986 mg Sbst.: 14.125 mg CO₂, 2.50 mg H₂O. — 5.041 mg Sbst.: 14.310 mg CO₂, 2.56 mg H₂O.

C₁₂H₁₀O₂. Ber. C 77.4, H 5.4. Gef. C 77.4, 77.4, H 5.6, 5.7.

Thermische Dissoziation des 1.4-*endo*-Äthylen-1.4-dihydro- α -naphthochinons.

1 g 1.4-*endo*-Äthylen-1.4-dihydro- α -naphthochinon wird im Reagensglas im Paraffinbade allmählich erwärmt. Fast unmittelbar nach dem Schmelzen setzt eine lebhaft Gasentwicklung ein. Bis zum Nachlassen der Reaktion hält man die Badtemperatur auf 130—140^o und vervollständigt die Umsetzung schließlich durch kurzes Anheizen auf 180^o. Die so erhaltene Schmelze erstarrt beim Abkühlen zu einem gelben Krystallkuchen. Zur Reinigung wurde die Substanz aus Methanol umgelöst. Gelbe Krystalle, Schmp. 125 bis 126^o. Die Mischprobe mit α -Naphthochinon ergab keine Depression.

4.730 mg Sbst.: 13.065 mg CO₂, 1.71 mg H₂O.

C₁₀H₆O₂. Ber. C 75.9, H 3.8. Gef. C 75.4, H 4.1.

p-Benzochinon und α -Phellandren (XXXX).

5.4 g Chinon und 6.8 g α -Phellandren werden in 12 ccm Alkohol 1¹/₂ Stdn. unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Die erhaltene Lösung erstarrt beim Eindunsten in einer offenen Schale zu einer durch Verunreinigungen noch stark gefärbten Krystallmasse. Nach 2-maligem Umlösen aus Methanol bildet das Additionsprodukt schwach gelb gefärbte, wohlausgebildete Krystalle, Schmp. 119^o.

Zur Analyse wurde eine Substanzprobe nochmals aus siedendem Petroläther umkrystallisiert.

5.367 mg Sbst.: 15.440 mg CO₂, 4.03 mg H₂O. — 5.042 mg Sbst.: 14.550 mg CO₂, 3.86 mg H₂O.

C₁₆H₂₀O₂. Ber. C 78.7, H 8.2. Gef. C 78.5, 78.7, H 8.4, 8.6.

Das gleiche Produkt wird erhalten, wenn eine benzolische Chinon-Lösung, mit α -Phellandren versetzt, mehrere Tage bei Zimmer-Temperatur sich selbst überlassen bleibt.

Bis-isopren-chinone A (XXXXIII) und B (XXXXIV).

20 g Isopren, 10 g Chinon und 10 ccm Alkohol werden 10—12 Stdn. im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Beim Abkühlen erstarrt der Rohrinhalt zu einer kaum gefärbten Krystallmasse, die scharf abgesaugt und auf der Nutsche mit Alkohol nachgewaschen wird. In den Mutterlaugen befindet sich etwas Mono-isopren-chinon. Das so erhaltene, schneeweiße Rohprodukt sintert ab 120° und ist bei 150° noch nicht klar geschmolzen. Es wird zur Zerlegung in seine Bestandteile 6—8-mal aus Alkohol umkrystallisiert. So gewinnt man das Bis-isopren-chinon B als blendend weiße Krystallmasse, Schmp. 170—171°.

4.803 mg Sbst.: 13.860 mg CO₂, 3.49 mg H₂O. — 5.090 mg Sbst.: 14.690 mg CO₂, 3.70 mg H₂O.

C₁₆H₂₀O₂. Ber. C 78.7, H 8.2. Gef. C 78.7, 78.7, H 8.1, 8.1.

Dioxim³³⁾: 1 g Bis-isopren-chinon B, 1.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 4 g Soda werden ca. 2 Stdn. in Alkohol am Rückflußkühler gekocht. Der ausgeschiedene, farblose Niederschlag wird abgesaugt und nach dem Waschen mit Wasser zur Reinigung aus Pyridin mit Alkohol umgefällt. Farblose Krystallmasse, kaum löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Bei raschem Erhitzen tritt erst gegen 290° Zersetzung ein.

4.392 mg Sbst.: 11.250 mg CO₂, 3.19 mg H₂O. — 4.929 mg Sbst.: 12.610 mg CO₂, 3.54 mg H₂O. — 3.448 mg Sbst.: 0.309 ccm N (24.5°, 754 mm).

C₁₆H₂₂O₂N₂. Ber. C 70.0, H 8.0, N 10.2. Gef. C 69.9, 69.8, H 8.1, 8.0, N 10.2.

Die alkoholischen Filtrate der einzelnen Krystallisationen werden getrennt aufbewahrt und zur Gewinnung des Bis-isopren-chinons A wie folgt weiter verarbeitet: Man vereinigt die beiden ersten Mutterlaugen und läßt sie an der Luft allmählich abdunsten. Die ersten Anteile des hierbei zur Abscheidung gelangenden Körpers bestehen fast ausschließlich aus dem Bis-isopren-chinon A. Ohne die Laugen zu weit einzuengen, sammelt man diese Krystallisation auf der Nutsche und löst sie aus mittelsiedendem Ligroin um, bis der Schmp. auf ca. 140° gestiegen ist. Durch nachfolgende Krystallisation aus Alkohol erhält man den Anteil A als rein weiße Krystallmasse, Schmp. 145—146°.

4.672 mg Sbst.: 13.500 mg CO₂, 3.51 mg H₂O. — 4.820 mg Sbst.: 13.920 mg CO₂, 3.60 mg H₂O.

C₁₆H₂₀O₂. Ber. C 78.7, H 8.2. Gef. C 78.8, 78.8, H 8.4, 8.4.

Das Gemisch der so getrennten Bis-isopren-chinone A: Schmp. 145 bis 146° und B: Schmp. 170—171° fließt, ohne klar zu schmelzen, bereits bei 130° zusammen.

³³⁾ Nach den Bildungs-Bedingungen für dieses Dioxim ist es nicht ausgeschlossen, daß es sich bereits von der umgelagerten Form des Bis-isopren-chinons ableitet. Das Gleiche gilt für das Dioxim des Bis-isopren-chinons A.

Dioxim: Das Dioxim von A wird nach der oben bei der Oximierung von B angegebenen Vorschrift gewonnen. Farblose, krystalline Masse, die sich bei raschem Erhitzen erst bei 290—295° zersetzt.

5.650 mg Sbst.: 14.520 mg CO₂, 4.13 mg H₂O. — 3.345 mg Sbst.: 0.302 ccm N (26.5°, 754 mm).

C₁₈H₂₂O₂N₂. Ber. C 70.0, H 8.0, N 10.2. Gef. C 70.2, H 8.2, N 10.2.

Umlagerungen der Bis-isopren-chinone A und B.

1. Durch Erhitzen in Essigsäure-anhydrid: Werden 2 g Bis-isopren-chinon B in 10 ccm Essigsäure-anhydrid 3 Stdn, unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt, so erstarrt die erhaltene Lösung beim Abkühlen in Eis zu einem Brei von schönen, weißen Krystallen. Zur Analyse wurde dieses Produkt 2-mal aus Essigester umgelöst. Schmp. 242°.

4.692 mg Sbst.: 13.510 mg CO₂, 3.52 mg H₂O. — 4.858 mg Sbst.: 14.025 mg CO₂, 3.63 mg H₂O.

C₁₆H₂₀O₂. Ber. C 78.7, H 8.2. Gef. C 78.5, 78.7, H 8.4, 8.4.

2. Durch Schmelzen: 1 g Bis-isopren-chinon B (Schmp. 170—171°) wird im Reagensrohr auf etwa 200° erhitzt. Nach $\frac{3}{4}$ —1 Stde. langem Erhitzen setzt in der Schmelze eine Krystallisation ein, die bereits nach wenigen Minuten vollständig ist. Nach dem Abkühlen wird aus Essigester umgelöst. Farblose Krystalle, Schmp. 242°.

3. In alkoholischer Lösung mit Alkali: 1 g Bis-isopren-chinon B wird in der Wärme in Alkohol gelöst. Werden zu dieser Lösung einige Tropfen alkohol. Kali hinzugefügt, so setzt bereits in kurzer Zeit schon in der Wärme eine Krystallisation ein. Man erwärmt zur Vervollständigung der Umsetzung noch einige Minuten auf dem Wasserbade. Beim Abkühlen scheidet sich das Umlagerungsprodukt quantitativ ab. Farblose Krystalle, Schmp. 242° (aus Essigester).

Wird das Bis-isopren-chinon A nach der gleichen Methode umgelagert, so erhält man nach dem Umlösen aus Essigester das entsprechende Umlagerungsprodukt als rein weiße Krystallmasse vom Schmp. 243°.

3.520 mg Sbst.: 10.170 mg CO₂, 2.59 mg H₂O. — 4.002 mg Sbst.: 11.580 mg CO₂, 2.99 mg H₂O.

C₁₆H₂₀O₂. Ber. C 78.7, H 8.2. Gef. C 78.8, 78.9, H 8.2, 8.4.

Dehydrierung der Bis-isopren-chinone.

1. 2.6-Dimethyl-anthrachinon: 1 g Bis-isopren-chinon B (bzw. dessen Umlagerungsprodukt) wird in 15-proz. alkohol. Kali unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei das Addukt allmählich mit roter Farbe in Lösung geht. Leitet man in die so erhaltene Lösung einen Luft-Strom ein, so beobachtet man sehr rasch einen Farbumschlag nach gelbgrün; durch abwechselndes Erhitzen und Luft-Einleiten wird die Dehydrierung vervollständigt. Nach beendigter Oxydation hat sich das 2.6-Dimethyl-anthrachinon als schwach gelb gefärbte, seidige Krystallmasse abgeschieden. Schmp. 237 bis 238° (aus Alkohol).

Das Dimethyl-anthrachinon stimmt nach Verhalten, Aussehen und Löslichkeits-Verhältnissen vollständig mit dem „2.6-Dimethyl-anthrachinon B von Lavaux“ überein.

4.960 mg Sbst.: 14.790 mg CO₂, 2.34 mg H₂O. — 4.868 mg Sbst.: 14.530 mg CO₂, 2.29 mg H₂O.

C₁₈H₁₂O₂. Ber. C 81.4, H 5.1. Gef. C 81.3, 81.4, H 5.3, 5.3.

2. 2.7-Dimethyl-anthrachinon: Wird das Bis-isopren-chinon A nach der eben gegebenen Vorschrift oxydiert, so erhält man daraus das 2.7-Dimethyl-anthrachinon³⁴⁾ als gelbliche Krystallmasse, die in Alkohol leichter löslich ist als das 2.6-Isomere. Schmp. 169°.

4.696 mg Sbst.: 13.950 mg CO₂, 2.19 mg H₂O.

C₁₆H₁₂O₂. Ber. C 81.4, H 5.1. Gef. C 81.2, H 5.2.

Acetylierung des α -Naphthochinon-cyclopentadiens: 1.4-*endo*-Methylen-1.4-dihydro-anthrachinon (I).

1 Tl. α -Naphthochinon-cyclopentadien wird mit 5 Vol.-Tln. Essigsäureanhydrid 3–4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Kühlt man die dunkelbraun gefärbte Lösung längere Zeit in Eis, so scheidet sich ein kristalliner, gelber Körper daraus ab (1.5 g aus 6 g), der in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur mäßig löslich ist. Er wurde zur Analyse 3-mal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, Schmp. 156°.

4.828 mg Sbst.: 14.310 mg CO₂, 1.99 mg H₂O, 0.005 mg Rückstand. — 4.935 mg Sbst.: 14.730 mg CO₂, 2.05 mg H₂O.

C₁₃H₁₀O₂. Ber. C 81.1, H 4.5. Gef. C 80.9, 81.4, H 4.6, 4.6.

Die Mutterlauge wird zur Zerstörung des unverbrauchten Essigsäureanhydrids mit dem gleichen bis doppelten Volumen kalten Wassers durchgeschüttelt. Dabei fällt allmählich ein stark verunreinigter Körper aus, von dem man abfiltriert. Beim Verdünnen des Filtrats mit Wasser setzt sich nach einigem Stehen α -Naphthohydrochinon-diacetat ab. Zur Reinigung wird zunächst aus wenig Methanol, dann 2–3-mal aus mittelsiedendem Ligroin umgelöst. Gut ausgebildete, farblose Krystalle, Schmp. 130°. Die Mischprobe mit α -Naphthohydrochinon-diacetat ergab keine Depression.

5.144 mg Sbst.: 13.020 mg CO₂, 2.29 mg H₂O. — 4.784 mg Sbst.: 12.080 mg CO₂, 2.11 mg H₂O.

C₁₄H₁₂O₄. Ber. C 68.9, H 4.9. Gef. C 69.0, 68.9, H 4.9, 4.9.

Katalytische Reduktion des 1.4-*endo*-Methylen-1.4-dihydro-anthrachinons: 1.4-*endo*-Methylen-1.2.3.4-tetrahydro-anthrachinon (LII).

1.5 g 1.4-*endo*-Methylen-1.4-dihydro-anthrachinon werden in der Wärme in Alkohol aufgelöst und durch rasches Abkühlen in feiner Suspension wieder abgeschieden. Nach Zusatz von 0.1 g Palladium-Kolloid in Wasser wird in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Die Absorption erfolgt außerordentlich glatt, und in wenigen Minuten ist die für 4 Wasserstoffatome berechnete Menge aufgenommen. Der Endpunkt der Reaktion ist scharf zu erkennen. Zur Gewinnung des Reduktionsproduktes wird der Alkohol im Vakuum bei Zimmer-Temperatur über Schwefelsäure eingedampft. Im Rückstand bleiben wohlausgebildete gelbe Krystalle, die noch durch den Katalysator dunkelgefärbt sind und deshalb in Äther aufgenommen werden. Die Äther-Lösung hinterläßt nach dem Abfiltrieren des Katalysators beim Einengen an der Luft das 1.4-*endo*-Methylen-1.2.3.4-tetrahydro-anthrachinon als Öl, das alsbald zu einer gelbbraun gefärbten Krystallmasse erstarrt.

³⁴⁾ C. 1928, II 1821.

Der Körper ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, in Ligroin und Petroläther schwer löslich. Aus Methanol umkrystallisiert, bildet das Chinon prachtvoll goldgelbe Nadeln von Schmp. 138°.

4.920 mg Stbst.: 14.445 mg CO₂, 2.41 mg H₂O. — 4.971 mg Stbst.: 14.605 mg CO₂, 2.43 mg H₂O.

C₁₅H₁₂O₂. Ber. C 80.4, H 5.4. Gef. C 80.1, 80.2, H 5.5, 5.5.

Die Substanz gibt, in Analogie mit Tetracenchinon, mit Zinkstaub und Kalilauge erwärmt, die Liebermannsche Reaktion.

Katalytische Reduktion des α -Naphthochinon-cyclopentadiens (LIII).

4.5 g α -Naphthochinon-cyclopentadien werden in 120 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 0.1 g kolloid. Palladium in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Nach 10—15 Min. ist die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff absorbiert. Der Versuch wurde noch 20—30 Min. fortgesetzt, ohne daß eine weitere Wasserstoff-Aufnahme zu beobachten war. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich das Reduktionsprodukt als glitzernde, rein weiße Krystallmasse aus der Lösung ab. Ein weiterer Anteil wird durch reichlichen Wasser-Zusatz zur Abscheidung gebracht. Zur Analyse wurde aus verd. Alkohol umgelöst: Schöne, farblose Krystalle, Schmp. 117°.

4.630 mg Stbst.: 13.440 mg CO₂, 2.60 mg H₂O. — 4.669 mg Stbst.: 13.580 mg CO₂, 2.65 mg H₂O.

C₁₅H₁₄O₂. Ber. C 79.6, H 6.2. Gef. C 79.2, 79.3, H 6.3, 6.4.

Diacetat (LIV): 2 g Dihydro- α -naphthochinon-cyclopentadien werden mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid 2—3 Stdn. unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen in Eis erstarrt die Lösung zu einem Brei von farblosen, massiven Krystallen, die auf Ton gepreßt und aus Essigester umgelöst werden. Schmp. 185°.

4.340 mg Stbst.: 11.705 mg CO₂, 2.31 mg H₂O. — 4.96 mg Stbst.: 13.385 mg CO₂, 2.64 mg H₂O.

C₁₉H₁₈O₄. Ber. C 73.6, H 5.8. Gef. C 73.6, 73.6, H 5.9, 5.9.

Sowohl das Dihydro- α -naphthochinon-cyclopentadien als auch sein Diacetat lösen sich beim Erwärmen mit alkohol. Kali mit blutroter Farbe in diesem auf. Leitet man Luft in die Lösung ein, so schlägt die Farbe in gelb um unter Bildung des 1.4-*endo*-Methylen-1.2.3.4-tetrahydro-anthrachinons.

Acetylierung von Mono-cyclopentadien-chinon (LVIII und LX).

15 g Mono-cyclopentadien-chinon werden mit 75 ccm Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich allmählich dunkel und scheidet beim Abkühlen in Eis einen weißen, krystallinen Körper ab, dessen Menge nach dem Absaugen und Waschen mit Äther ca. 8 g beträgt. Mehrfach aus Essigester umgelöst, bildet die Substanz glitzernde, rein weiße Krystalle, die auch in der Siedehitze in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur mäßig löslich sind. Schmp. 250°.

4.739 mg Stbst.: 12.915 mg CO₂, 2.38 mg H₂O. — 4.598 mg Stbst.: 12.535 mg CO₂, 2.33 mg H₂O. — 4.595 mg Stbst.: 12.510 mg CO₂, 2.37 mg H₂O. — 4.680 mg Stbst.: 12.790 mg CO₂, 2.43 mg H₂O. — Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast: 0.370 mg Stbst. in 3.760 mg Campher, $\Delta = 14.0^\circ$. — 0.125 mg Stbst. in 1.305 mg Campher, $\Delta = 13.0^\circ$.

C₂₀H₁₈O₄. Ber. C 74.6,

H 5.6,

Molgew. 322.

Gef. „ 74.4, 74.3, 74.3, 74.5, „ 5.6, 5.7, 5.8, 5.8, „ 281, 294.

Die bei dem obigen Versuch abfallende Mutterlauge wird mit der 10- bis 20-fachen Menge Wasser bis zur Zerstörung des unverbrauchten Essigsäureanhydrids durchgeschüttelt. Dabei scheidet sich ein braunes Öl ab, das beim Stehen allmählich krystallinisch erstarrt. Nach dem Trocknen auf Ton wird zunächst aus Essigester unter Zusatz von Tierkohle, später aus mittelsiedendem Ligroin umgelöst. Prachtvolle, rein weiße Krystalle von Hydrochinon-diacetat, Schmp. 124–125°.

5.052 mg Sbst.: 11.545 mg CO₂, 2.39 mg H₂O.

C₁₀H₁₀O₄. Ber. C 61.9, H 5.2. Gef. C 62.3, H 5.3.

Häufig werden, in Übereinstimmung mit den Angaben von Albrecht³⁵⁾, in dem farblosen Reaktionsprodukt eingebettet, wohlausgebildete, rote Krystalle erhalten. Durch wiederholtes Auskochen mit Tetrachlorkohlenstoff wird die rote Beimengung vollständig herausgelöst. Die Mutterlauge werden eingedampft und aufs neue der Behandlung mit Tetrachlorkohlenstoff unterworfen. So gelingt die Anreicherung des roten Produktes, das schließlich durch wiederholtes Umlösen aus Essigester rein erhalten wird. Schön ausgebildete, rote Krystalle, die in den meisten organischen Lösungsmitteln nur mäßig löslich sind. Schmp. 252° unt. Zers., s. unten (LVIII).

Verseifung des Reaktionsproduktes aus der Acetylierung von Mono-cyclopentadien-chinon (LIX).

2 g des weißen Acetylierungsproduktes vom Schmp. 250° werden mit 10 ccm einer 10-proz. alkohol. Kalilauge 20 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die dabei entstandene braune Lösung erstarrt beim Abkühlen und Versetzen mit dem halben Volumen Wasser zu einem Brei von weißen Krystallblättern des Kaliumsalzes. Beim Übergießen mit 50-proz. Essigsäure wird das Verseifungsprodukt in Freiheit gesetzt und mit heißem Wasser gründlich gewaschen. Nach mehrfachem Umlösen aus verd. Alkohol und Essigester erhält man feine Krystalle, Schmp. 298° (von 280° ab Braunfärbung).

4.552 mg Sbst.: 13.430 mg CO₂, 2.49 mg H₂O. — 4.689 mg Sbst.: 13.830 mg CO₂, 2.56 mg H₂O. — 4.205 mg Sbst.: 12.425 mg CO₂, 2.29 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.7, H 5.8. Gef. C 80.4, 80.4, 80.6, H 6.1, 6.1, 6.1.

Oxydation des Verseifungsproduktes (LX).

1 g des Verseifungsproduktes wird in 15 ccm Eisessig suspendiert und mit einer Lösung von 2 g Chromsäure-anhydrid in 10 ccm Eisessig und 2 ccm Wasser unter Kühlung so lange versetzt, bis die Chromsäure-Lösung nicht mehr entfärbt wird. Dabei geht die Suspension in Lösung, und nach einiger Zeit fallen kleine, rote Krystalle aus, deren Menge sich beim Durchschütteln vermehrt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Essigester umkrystallisiert. Nach mehrfachem Umlösen entstehen schöne, rote Krystalle, die bei 252° unt. Zers. schmelzen. Der Körper ist identisch mit dem bei der Acetylierung erhaltenen roten Nebenprodukt. Ein Gemisch beider Stoffe ergab keine Depression des Schmelzpunktes.

4.390 mg Sbst.: 13.125 mg CO₂, 2.05 mg H₂O. — 4.486 mg Sbst.: 13.420 mg CO₂, 2.17 mg H₂O.

C₁₆H₁₂O₂. Ber. C 81.4, H 5.1. Gef. C 81.5, 81.6, H 5.2, 5.4.

³⁵⁾ A. 348, 31 [1906].

Versuch einer Acetylierung des Tetrahydro-bis-cyclopentadien-chinons: 3 g Tetrahydro-bis-cyclopentadien-chinon werden in 20 ccm Essigsäure-anhydrid 3 Stdn. am Rückfluß gekocht. Beim Erkalten kristallisiert das unveränderte Material wieder aus und zeigt roh bereits den Schmp. 253⁰ des Ausgangsmaterials.

Dehydrierung des Tetrahydro-bis-cyclopentadien-chinons mit Brom (LXII).

10 g Tetrahydro-bis-cyclopentadien-chinon werden in 100 ccm trockenem Chloroform gelöst und vorsichtig mit einer Lösung von 13 g Brom in 30 ccm Chloroform portionsweise versetzt. Das Brom wird fast momentan verbraucht. Bereits nach dem Eintragen der ersten Portionen tritt stürmische Bromwasserstoff-Entwicklung ein (Vorsicht!). Gleichzeitig scheidet sich ein schneeweißes Niederschlag ab, der sofort nach Beendigung der Reaktion abfiltriert wird. Aus Alkohol und Eisessig umkristallisiert: Weiße Nadeln, die in den meisten organischen Lösungsmitteln nur mäßig löslich sind; Schmp. 289⁰.

4.738 mg Sbst.: 13.705 mg CO₂, 3.20 mg H₂O. — 4.690 mg Sbst.: 13.585 mg CO₂, 3.15 mg H₂O.

C₁₆H₁₈O₂. Ber. C 79.3, H 7.4. Gef. C 79.1, 79.2, H 7.6, 7.5.

Bei Zusatz von mehr als der oben angegebenen Menge Brom färbt sich das Reaktionsgemisch gelb. Beim Eindunsten der Mutterlange bleibt dann ein gelb gefärbter, bromhaltiger Körper zurück, der nicht weiter untersucht wurde. Aus Essigester schöne, gelbe Krystalle, Schmp. 206⁰.

Diacetat: 3 g des oben beschriebenen Körpers vom Schmp. 289⁰ werden in 20 ccm Essigsäure-anhydrid 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Beim Abkühlen scheidet die Lösung einen weißen Niederschlag ab, der, aus Essigester umgelöst, schöne, weiße Krystalle vom Schmp. 226⁰ bildet. Die Verseifung des Diacetats mit alkohol. Kali liefert das Ausgangsmaterial (Schmp. 289⁰) zurück.

4.946 mg Sbst.: 13.310 mg CO₂, 3.06 mg H₂O. — 4.970 mg Sbst.: 13.385 mg CO₂, 3.06 mg H₂O.

C₂₀H₂₂O₄. Ber. C 73.6, H 6.8. Gef. C 73.4, 73.5, H 6.9, 6.8.

Oxydation des Hydrochinons aus Tetrahydro-bis-cyclopentadien-chinon mit Chromsäure (LXIII).

Eine Suspension von 5 g des im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Hydrochinons (Schmp. 289⁰) in 100 ccm Eisessig wird in der Kälte portionsweise mit einer gesättigten Lösung von Chromsäure in Eisessig so lange versetzt, bis kein Verbrauch mehr zu erkennen ist. Dabei geht zunächst der suspendierte Anteil in Lösung, während sich allmählich ein gelber, kristallinischer Niederschlag abscheidet, dessen Menge sich bei längerem Schütteln beträchtlich vermehrt. Nach dem Absaugen wird aus Alkohol umgelöst. Gelbe Krystalle, die in den meisten organischen Lösungsmitteln nur mäßig löslich sind; Schmp. 252⁰.

5.318 mg Sbst.: 15.57 mg CO₂, 3.22 mg H₂O. — 4.699 mg Sbst.: 13.740 mg CO₂, 2.80 mg H₂O.

C₁₆H₁₀O₂. Ber. C 80.0, H 6.7. Gef. C 79.8, 79.9, H 6.7, 6.8.

Katalytische Reduktion des roten Chinons vom Schmp. 252⁰.

0.3 g Chinon (LX) werden in Alkohol suspendiert und nach Zusatz von 0.1 g kolloid. Palladium in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Im Laufe mehrerer Stunden wird die für 3 Mol. berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Die Lösung wird durch Zusatz von wenig Eisessig vom Kataly-

sator befreit und ist nunmehr fast farblos. Durch Zusatz von viel Wasser wird das Reduktionsprodukt krystallinisch ausgefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet es weiße Nadeln, Schmp. 289^o und ist identisch mit dem weiter oben beschriebenen Hydrochinon (LXII) aus Tetrahydro-bis-cyclopentadien-chinon. Ein Gemisch beider Stoffe zeigte keine Depression des Schmelzpunkts. Das Reduktionsprodukt wurde zur genauen Charakterisierung in sein Diacetat übergeführt, das sich ebenfalls als identisch mit dem oben beschriebenen Diacetat vom Schmp. 226^o erwies.

Umlagerung und Oxydation des Mono-cyclopentadien-chinons
zum Dehydro-cyclopentadien-chinon (LXV).

1.5 g Mono-cyclopentadien-chinon werden in 4 ccm Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen Bromwasserstoff-Eisessig versetzt. Unter deutlicher Erwärmung tritt allmählich Dunkelfärbung ein. Nach kurzem Stehen wird mit Wasser verdünnt, mit 15 ccm 20-proz. Eisenchlorid-Lösung versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Die ersten Anteile des gelb gefärbten Destillats scheiden allmählich einen gelben, krystallinen Körper ab, dessen Menge sich beim Abkühlen in Eis beträchtlich vermehrt. Bleibt die Krystallisation ganz aus, so werden die gesammelten Destillate mehrerer Versuche ausgeäthert. Der Äther wird sehr häufig mit Wasser gewaschen, um jede Spur Lösungsmittel zu entfernen. Nach dem Verdunsten des Äthers an der Luft hinterbleibt ein dunkelgelbes, charakteristisch riechendes Öl, das, abermals mit Wasserdampf destilliert, reichliche Mengen des oben beschriebenen Körpers liefert. Die Ausbeuten bei diesem Versuch sind ziemlich gering. Der Körper wird aus Petroläther durch Abkühlen in Kältemischung umkrystallisiert und bildet gelbe Nadeln, die in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind; Schmp. 70^o.

2.827 mg Sbst.: 7.900 mg CO₂, 1.19 mg H₂O.

C₁₁H₈O₂. Ber. C 76.7, H 4.6. Gef. C 76.2, H 4.7.

**374. Sir James Colquhoun Irvine, Hans Pringsheim
und Andrew Forrester Skinner:
Die Methylierung der α -Tetra-amylose.**

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten St. Andrews u. Berlin.]

(Eingegangen am 29. Juli 1929.)

Die aus Glucose aufgebauten Polysaccharide verhalten sich bei der Methylierung ganz verschieden, wofür zweifellos ihre molekulare Struktur verantwortlich zu machen ist. Die Cellulose z. B. nimmt bei der Behandlung mit Dimethylsulfat und Natronlauge stetig, wenn auch langsam, Methoxyl auf und geht schließlich in Trimethyl-cellulose über. Anders die Stärke, bei der sich unter den gleichen Methylierungs-Bedingungen eine ausgesprochene sterische Hinderung zuerst nach Erreichung der Dimethylo-Stufe und später nochmals nach Aufnahme von 37% OCH₃ beobachten läßt. Es ist bemerkenswert, daß der Grad der Methylierbarkeit eines Polysaccharids nicht einzig von der Wahl des Alkylierungsmittels abhängt, sondern auch von der