

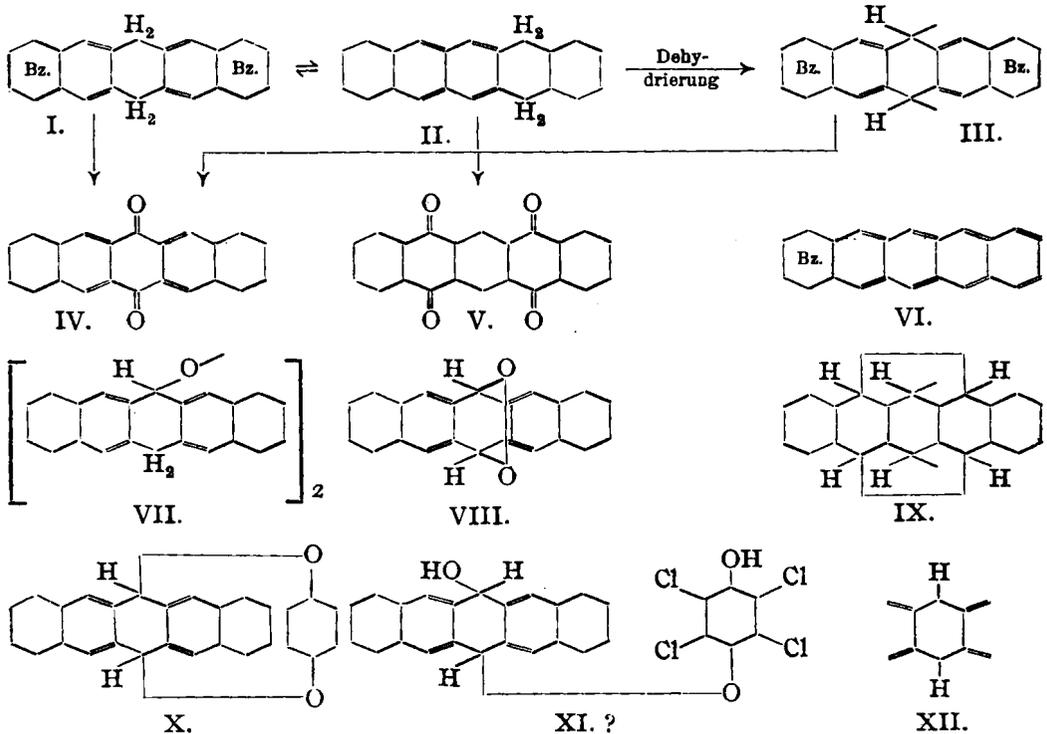
459. E. Clar und Fr. John:

Über eine neue Klasse tiefgefärbter radikalischer Kohlenwasserstoffe und über das vermeintliche Pentacen von E. Philippi; gleichzeitig Erwiderung auf Bemerkungen von Roland Scholl und Oskar Boettger. (Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, VII. Mitteil.)

[Aus d. Istituto di Chimica Ronzoni, Mailand.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1930.)

Wird das *lin.* Dibenz-dihydro-anthracen¹⁾ dehydriert, was durch Überleiten über erhitztes Kupfer im Vakuum oder Kochen der nitro-benzolischen Lösung mit Phenanthrenchinon oder der Lösung in Xylol mit Chloranil geschehen kann, so erhält man einen tief violettblauen Kohlenwasserstoff, dessen Analysen und Molekulargewichts-Bestimmungen eindeutig die Zusammensetzung $C_{22}H_{14}$ anzeigen. In gleicher Weise können auch die Homologen des *lin.* Dibenz-dihydro-anthracens zu entsprechenden, violettblau gefärbten Kohlenwasserstoffen dehydriert werden²⁾.



¹⁾ E. Clar u. Fr. John, B. 62, 3021 [1929].

²⁾ Wie in einer weiteren Mitteilung gezeigt werden wird, erhält man den violettblauen Stamm-Kohlenwasserstoff und seine Homologen auch aus den als [Naphtho-2'.3':1.2-anthracene] beschriebenen Kohlenwasserstoffen bei Anwendung obiger Dehydrierungs-Methoden, während jeweils die Hälfte dieser Kohlenwasserstoffe nicht dehydriert wird. Dieser Teil besteht aus dem wahren [Naphtho-2'.3':1.2-anthracenen], während die früher als *ang.* [Naphtho-2'.3':1.2-anthracene] beschriebenen Kohlenwasserstoffe wahrscheinlich Molekularverbindungen aus *lin.* Dihydro-naphtho-anthracenen (bzw. *lin.* Dibenz-dihydro-anthracenen) und *ang.* [Naphtho-2'.3':1.2-anthracenen] sind.

Diese tiefgefärbten, sehr schwer löslichen und hochschmelzenden Kohlenwasserstoffe, die allein schon durch ihre tiefe Färbung, die bei den bisher bekannten, kondensierten, aromatischen Kohlenwasserstoffen gleicher Größe unbekannt ist, zur genauen Untersuchung einladen, zeigen in der Tat ein von diesen sehr stark abweichendes, interessantes Verhalten.

Oxydation.

Leitet man in die rote xyloliche Lösung des 2,3,6,7-Dibenz-anthracens (III) (seine Konstitution wird im folgenden diskutiert werden) trocknen Sauerstoff ein, so ist auch nach mehrstündigem Einleiten keine Veränderung wahrzunehmen. Beim Erkalten krystallisiert der blaue Kohlenwasserstoff unverändert aus. Ein ganz anderes Ergebnis zeitigt jedoch die Einwirkung von feuchtem Sauerstoff oder feuchter Luft. Die rote Lösung hellt sich auf, wird gelb und zeigt eine grüne Fluoreszenz, während ein unlöslicher, farbloser Körper ausfällt. Nach dessen Abtrennung erhält man aus der Mutterlauge beim Einengen orangebraune Nadeln. Das farblose, unlösliche Produkt zeigt nach den Ergebnissen der Elementar-Analysen die Zusammensetzung $C_{44}H_{30}O_2$. Beim Erhitzen bis zum Schmp., sowie in hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Nitro-benzol, bildet es den blauen Kohlenwasserstoff zurück. Diese Eigenschaften stimmen gut auf die eines Peroxydes, dem wir die Formel VII zuerteilen möchten. Es wäre also demnach nicht durch Einwirkung von 1 Mol. Sauerstoff, sondern von 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff entstanden, was gut mit der Beobachtung übereinstimmt, daß die Oxydation nur in Gegenwart von Feuchtigkeit erfolgt. Auch ist das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd bei Luft-Oxydationen durchaus nicht ungewöhnlich. Leider mußte auf die Molekulargewichts-Bestimmung dieses Körpers wegen seiner Unlöslichkeit in niedrigsiedenden Lösungsmitteln verzichtet werden.

Der in der Mutterlauge enthaltene, orangebraune Körper kann, wenn auch nicht immer leicht, durch Krystallisation rein erhalten werden. Nebenher entstehen wechselnde Mengen des Monochinons IV, das anscheinend durch weitere Oxydation aus ihm entstanden sein dürfte. Seine Anwesenheit ergibt sich, neben seinen typischen Reaktionen, durch ein Steigen des Kohlenstoff- und Fallen des Wasserstoff-Gehaltes gegenüber der Zusammensetzung $C_{22}H_{14}O_2$, die das monochinon-freie Reaktionsprodukt zeigt. Bemerkt sei hier noch, daß in einem Falle, in dem das bimolekulare Peroxyd nicht entstand, sich ein sehr leicht zu isolierendes, rein monomolekulares Peroxyd bildete. Für das lösliche Peroxyd ist die Formel VIII naheliegend. Es löst sich nicht in Natronlauge und zeigt die für Peroxyde charakteristische Zersetzung beim Schmelzen. Wie nach der Beendigung der Versuche festgestellt werden konnte, wird die Oxydation mit Luft oder Sauerstoff durch Licht sehr stark beschleunigt, so daß es angezeigt erscheint, beim Arbeiten mit Lösungen dieses Kohlenwasserstoffes helles Tageslicht zu vermeiden.

Mit Chromsäure und Eisessig entsteht, wie schon in der V. Mitteilung (l. c.) bemerkt, ausschließlich 2,3,6,7-Dibenz-anthrachinon.

Reaktionen mit Chinonen.

In xylolicher Suspension reagiert der blaue Kohlenwasserstoff mit Benzochinon unter sofortiger Entfärbung der Lösung und Bildung eines schwach gelben, in Prismen krystallisierenden Produktes. Es ist dem aus

Benzochinon und Triphenyl-methyl gebildeten, von J. Schmidlin, J. Wohl und H. Thommen³⁾ zuerst beobachteten Hydrochinon-äther an die Seite zu stellen. Es ist jedoch stabiler als dieser und wird beim Erhitzen bis zum Zersetzungspunkt nicht in seine Komponenten gespalten, sondern schmilzt unter Gasentwicklung zu einer dunklen Masse. Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, daß Kremann und Mitarbeiter⁴⁾ die Existenz einer Verbindung aus Benzochinon und Anthracen nachgewiesen haben. Die Konstitution der Verbindung aus *p*-Benzochinon und dem blauen Kohlenwasserstoff wird der Formel X entsprechen.

Ganz anders verläuft die Umsetzung des blauen Kohlenwasserstoffes mit Chloranil in Xylol. Die Umsetzung dauert hier etwas länger, und man erhält zwei Produkte, ein gelbes und ein braunrotes, die durch fraktionierte Krystallisation aus Xylol voneinander getrennt werden können. Das gelbe Reaktionsprodukt ist nach seiner Zusammensetzung das Analogon des Einwirkungsproduktes mit Benzochinon, nur zerfällt es, wie der Hydrochinon-äther von Schmidlin, Wohl und Thommen (l.c.), beim Erhitzen für sich, wie auch mit hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Nitro-benzol, in seine Komponenten. Das braunrote Einwirkungsprodukt unterscheidet sich von obigem in der Analyse durch einen Mehrgehalt von H₂O und wird bei seinem Zersetzungspunkt nicht in seine Komponenten gespalten. Es wird schon durch verd. Natronlauge in einen farblosen, in Wasser schwer löslichen Körper verwandelt, während der gelbe Körper sich erst in alkoholischem Kali mit braunroter Farbe löst. Bei der Krystallisation aus Eisessig liefert das rote Produkt einen hellroten, sehr krystallisationsfreudigen Körper von viel höherem Schmp., der nicht mehr von verd. Natronlauge verändert wird. Der braunrote Körper kann nach den Reaktions-Bedingungen seinen Mehrgehalt an H₂O gegenüber dem gelben nur durch Aufnahme von Luft-Feuchtigkeit bestritten haben. Wir möchten ihm vorläufig die Formel XI zuerteilen, doch wird es notwendig sein, diese Annahme weiterhin zu prüfen. Mit Phenanthrenchinon reagiert der blaue Kohlenwasserstoff unter gleichen Bedingungen nicht.

Mit Halogenen, auch Jod, reagiert der Kohlenwasserstoff sofort, mit Anilin, dem etwas Anilin-Chlorhydrat zugesetzt ist, leicht in der Siedehitze. Unter den Umsetzungsprodukten mit Halogen gibt es auch halogenhaltige Diradikale von großer Beständigkeit, die den Inhalt einer weiteren Mitteilung bilden werden.

Wird der blaue Kohlenwasserstoff, der unter 300° im Kohlensäure-Strom im Vakuum unzersetzt sublimiert werden kann, oberhalb dieser Temperatur einer Sublimation unterworfen, so ergibt er, je nach der Höhe der Temperatur, zum kleineren Teil 2,3,6,7-Dibenz-9,10-dihydro-anthracen vom Schmp. 270°. Der graue Rückstand, der noch die Krystall-Struktur des blauen Kohlenwasserstoffes zeigt, hat ein glitzerndes, graphit-ähnliches Aussehen und ist sehr schwer verbrennbar. Er dürfte durch graphit-ähnliche Aneinanderreihung sehr vieler Kohlenwasserstoff-Moleküle entstanden zu denken sein, während der dabei freiwerdende Wasserstoff den blauen Kohlenwasserstoff zu seinem Dihydroprodukt reduziert. Dieser Vorgang erinnert an die in der Triphenyl-methyl-Reihe beobachtete Autohydrierung.

³⁾ B. 43, 1298 [1910].

⁴⁾ Monatsh. Chem. 43, 269 [1922].

Konstitutions-Fragen.

Der tief violettblaue Kohlenwasserstoff nimmt nach dem eben Gesagten durch seine Reaktionsfähigkeit, seine Farbe, seinen hohen Schmp. unter den kondensierten Kohlenwasserstoffen eine Ausnahme-Stellung ein, die ihm durch seine radikalische Natur gegeben ist. Nach dem Ergebnis der Oxydation ist der Sitz der freien Valenzen am Mittelring zu suchen. Wir glaubten früher, sein Verhalten durch die Formel IX, die eine Ringneigung voraussetzt und die wohl eine Deformation des Mittelringes zur Folge hätte, erklären zu müssen, wie dann auch dem Monochinon IV eine entsprechende Struktur zukommen müßte, die seine Nicht-verküpbarkeit erklären könnte. Inzwischen haben jedoch Untersuchungen mittels Röntgen-Strahlen nach der Methode Debye, über die demnächst berichtet werden wird, die uniplanare Lage der Benzolringe einwandfrei dargetan. Es kann also jetzt das Formelbild III für den radikalischen Kohlenwasserstoff kaum noch zweifelhaft erscheinen, da die Strukturformel VI, die nur einen wahren Benzolkern enthält, sowohl wie die zentrischen Formulierungen⁵⁾ und die hier angewandten Thieleschen Anthracen-Formeln⁶⁾, sowie elektronische Formulierungen, die die Bindungen zwischen den Benzol-C-Atomen durch drei Elektronen⁷⁾ wiedergeben, nicht das Auftreten freier Valenzen voraussehen lassen. Diese Überlegungen müssen andererseits in Übereinstimmung mit Lewis⁸⁾ die Möglichkeit von Bindungen durch ungepaarte Elektronen zweifelhaft erscheinen lassen.

Andererseits ist aber durch die radikalischen Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffes die Unmöglichkeit der sog. Brückenbindung, zumindestens im Anthracen, neben anderen Argumenten⁹⁾ exakt bewiesen. So ist also die *ortho*-chinoide Formel der den Tatsachen bestens entsprechende Ausdruck. Will man nun eine Oscillation dieser annehmen, wie dies E. de Barry Barnett¹⁰⁾ tut, so wäre der Grenzfall nicht die *p*-Bindung, sondern ein Anthracen mit freien Valenzen an den 9- und 10-Stellungen, worauf ja auch die Ungesättigtheit dieser C-Atome hinweist. Wir werden natürlich annehmen müssen, daß bei dem Anthracen nur wenige Moleküle gelegentlich diesen ausgezeichneten radikalischen Grenzzustand erreichen. Daß dieser der Bildung von Dianthracen unter Einfluß von Licht vorangeht, scheint sehr wahrscheinlich zu sein. Auch dürfte die Färbung von Anthracen-Derivaten von dem Vorhandensein einer größeren oder kleineren Zahl solcher Moleküle im ausgezeichneten Zustand abhängen. Die Beobachtungen von Ingold und Marshall¹¹⁾, daß sich die Lösungen *meso*-arylierter Anthracene ebenso wie die Küpen von Anthrachinon-Derivaten¹²⁾ beim Erhitzen tiefer färben, ist durch das Auftreten freier Valenzen an den *meso*-C-Atomen von Schlenk¹³⁾

⁵⁾ Bamberger, A. 257, 52 [1890]. ⁶⁾ Thiele, A. 306, 141 [1899].

⁷⁾ Hugo Kauffmann, Die Valenzlehre, S. 539 [1911]. — Gegen Bindungen mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen spricht auch die neueste Untersuchung von Arnulf Sippl, B. 63, 2185 [1930].

⁸⁾ G. N. Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle, S. 76 [1927].

⁹⁾ Schlenk, B. 47, 479 [1914]; Colver u. Noyes, Journ. Amer. chem. Soc. 43, 898 [1921]; v. Auwers, B. 53, 941 [1920]; A. 430, 254 [1923]; Bragg, X-Rays and Crystal-Structure, London 1925, S. 233; K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. 41, 935 [1928].

¹⁰⁾ Anthracene and Anthraquinone, S. 19.

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 3080. ¹²⁾ K. H. Meyer, A. 379, 51 [1911].

¹³⁾ Schlenk, Weickel, B. 44, 1188 [1911]; Schlenk u. Bergmann, A. 463, 179 [1928].

gut erklärt worden. Der Unterschied zwischen Anthracen-Derivaten und den hier beschriebenen 2-wertigen Radikalen ist wahrscheinlich nur ein gradueller und wird jeweils durch das Verhältnis der bis-radikalischen zu den nicht-radikalischen Molekülen bestimmt, zwischen denen ein Gleichgewicht angenommen werden kann. Die Tatsache, daß das 2,3,6,7-Dibenz-anthracen-9,10-diyl nach seinen Eigenschaften der Formel III und nicht VI entspricht, kann zu der Annahme Anlaß geben, daß ein kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoff sich dann im stabilsten Zustande befinde, wenn sich in ihm möglichst viel wahre Benzolkerne ausbilden, auch dann, wenn es sogar zum Auftreten freier Valenzen kommt. Wir werden nunmehr versuchen, im 2,3,6,7-Dibenz-anthracen-9,10-diyl, wie wir diesen Kohlenwasserstoff bezeichnen wollen, einzelne C-Atome durch Stickstoff-Atome zu ersetzen, und erwarten auch bei diesen Körpern das Auftreten freier Valenzen. Das 2,3,6,7-Dibenz-anthracen-9,10-diyl, das den Komplex XII enthält, ist außerordentlich stabil, im Gegensatz zu der Voraussage von Kehrman¹⁴⁾, dem die Existenz von Körpern, die diesen Komplex enthalten, höchst zweifelhaft erscheint. Man muß es wohl, wenn man sich seine anscheinend unbegrenzte Licht- und Luft-Beständigkeit in festem Zustand, seine Sublimierbarkeit bei hohen Temperaturen vor Augen hält, als das beständigste aller bisher dargestellten organischen C-Radikale betrachten.

Bemerkenswert ist, daß bei den Additions-Reaktionen des 2,3,6,7-Dibenz-anthracen-9,10-diyls mit Sauerstoff und Chloranil zwei Produkte entstehen. Man könnte hier als Erklärung die Möglichkeit der Existenz dieses radikalischen Kohlenwasserstoffes in einer *trans*- und einer *cis*-Form in Erwägung ziehen, sofern es überhaupt möglich ist, daß ein Elektron bei *trans*- und *cis*-Form, sowie im asymmetrischen Kohlenstoff-Atom den Platz eines Substituenten auszufüllen vermag, wie das für ein Elektronen-Paar sehr wahrscheinlich ist¹⁵⁾. Dagegen spricht, daß bisher der oben beschriebene Hydrochinon-äther nicht in zwei Stereoisomere zerlegt werden konnte.

Das vermeintliche Pentacen von E. Philippi.

Nach unserer V. Mitteilung¹⁶⁾ kam uns eine Arbeit von E. Philippi, die den Titel „Zur Kenntnis der linearen Pentacen-Reihe, XIII. Nomenklatur, Strukturfragen“¹⁷⁾ trägt, zur Kenntnis. Darin beschreibt E. Philippi nochmals die Darstellung und die Eigenschaften eines angeblichen 2,3,6,7-Dibenz-anthracens, das schon im Laufe mehrerer Jahre auch von anderen Autoren¹⁸⁾ dargestellt worden ist, und dem er neuerdings mit der Zustimmung seines Lehrers R. Scholl, sowie der HHrn. J. Houben und de Diesbach den Namen „lin. Pentacen“ erteilt. Dieser Namens-Änderung können wir uns nicht anschließen, da Philippi nicht, wie er glaubte, das 2,3,6,7-Dibenz-anthracen, sondern wie hier gezeigt werden wird, dessen Dihydroderivat damit bezeichnet.

¹⁴⁾ B. 27, 3348 [1894].

¹⁵⁾ Mc Kenzie u. Clough, Journ. chem. Soc. London 103, 687 [1913]; Mc Kenzie, Roger u. Wills, Journ. chem. Soc. London 1926, 779; vergl. auch T. M. Lowry, B. 63, 1590 [1930]. ¹⁶⁾ B. 62, 3021 [1929]. ¹⁷⁾ Monatsh. Chem. 53/54, 638 [1929].

¹⁸⁾ Russig, Journ. prakt. Chem. [2] 62, 50 [1900]; Hartenstein, Dissertat., Jena 1892; Anni Homer, Journ. chem. Soc. London 97, 1153 [1910]; William Hobson, Mills u. Mildred Mills, Journ. chem. Soc. London 101, 2194 [1912].

Wir haben nach unserer Darstellungsmethode¹⁹⁾ einen Kohlenwasserstoff von den gleichen Eigenschaften, wie sie Philippi angibt, erhalten. Seine Analyse stimmt jedoch nicht auf die Zusammensetzung $C_{22}H_{14}$, sondern auf $C_{22}H_{16}$. Damit ist auch gut in Einklang zu bringen, daß er bei der Dehydrierung auf verschiedenen Wegen den violettblauen Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{14}$ gibt. Bei der Oxydation des reinen Kohlenwasserstoffs erhielten wir nur das Monochinon IV. Daher erscheint uns die Formel eines 2,3,6,7-Dibenz-9,10-dihydro-anthracens (I) für ihn am naheliegendsten. Wir konnten beim Aufbewahren dieses Kohlenwasserstoffes schon nach einigen Monaten ein Ansteigen des Schmp. bis auf $300-310^{\circ}$ feststellen²⁰⁾. Dieser Kohlenwasserstoff stimmt in seinen Eigenschaften nunmehr ganz mit den zuerst von Mills und Mills (l. c.) angegebenen überein. Bei der Oxydation gibt er das Dichinon V²¹⁾. Es ist also mit dem Ansteigen des Schmp. eine Änderung der Konstitution einhergegangen. Wird er mit Eisenchlorid oxydiert, so liefert er allerdings auch nur Monochinon. Dieses abweichende Ergebnis ist jedoch sehr leicht dadurch zu erklären, daß er erst bei der viel milderen Wirkung des Eisenchlorides zum 2,3,6,7-Dibenz-anthracen-9,10-diyl dehydriert wird, das bei weiterer Oxydation nur Monochinon liefert. In der Tat haben ja auch Fr. Hernler und K. Schnürch²²⁾ bei der Oxydation ihres vermeintlichen Pentacens mit Eisenchlorid dunkelviolette, kleine, rhombische Blättchen neben Monochinon erhalten, die zweifellos mit dem hier beschriebenen radikalischen Kohlenwasserstoff identisch sind, ebenso wie die „violette harte Kruste“, die Philippi bei der Darstellung seines „lin. Pentacens“ erhielt, ihn enthalten dürfte. Der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 300 bis 310° , der bei gewöhnlicher Temperatur anscheinend beständiger ist als der vom Schmp. 270° , wird also aus dem letzteren durch Platzwechsel zweier H-Atome, wie er bei partiell hydrierten, kondensierten Kohlenwasserstoffen durchaus nicht ungewöhnlich ist, entstanden sein. Seine Konstitution wird wohl durch die Formel II wiederzugeben sein. Es ist uns auch gelungen, die Umlagerung rückgängig zu machen. Wird nämlich das höher schmelzende Isomere unter Kohlensäure einige Zeit über seinen Schmp. erhitzt, so ergibt das erstarrte Produkt bei der Oxydation mit Chromsäure Monochinon IV neben Spuren von Dichinon V. Mit der Umlagerung geht jedoch keine Änderung der Zusammensetzung einher, weder durch Oxydation, wie Philippi früher glaubte, noch durch Autohydrierung, wie er jetzt durch Analysen zu beweisen glaubt. Hätte Philippi die Analysen des Kohlenwasserstoffes vom Schmp. 270° ²³⁾ mit derselben Genauigkeit ausgeführt, wie er es bei denen des Kohlenwasserstoffes vom Schmp. $300-310^{\circ}$ getan hat, so hätte er für beide dieselbe Zusammensetzung gefunden.

¹⁹⁾ B. 62, 3021 [1929].

²⁰⁾ Der Schmp. variiert nach der Art des Erhitzens etwas. Daher ist es zu erklären, daß Philippi den Zers.-Pkt. 285° findet, während wir in Übereinstimmung mit Mills u. Mills, Journ. chem. Soc. London 101, 2204 [1912], $300-310^{\circ}$ fanden.

²¹⁾ Wir glaubten früher, das Auftreten von Dichinon neben Monochinon bei der Oxydation des kristallisierten Rohproduktes darauf zurückführen zu müssen, daß in diesem arom. Kohlenwasserstoff vorhanden sei. Nach dem eben mitgeteilten Ergebnis wird die Bildung von Dichinon einleuchtend durch die Gegenwart des asymmetrischen Dihydro-Kohlenwasserstoffes II erklärt. ²²⁾ Monatsh. Chem. 53/54, 644 [1929].

²³⁾ Die Wasserstoff-Werte dieser Analysen liegen durchaus nicht so, daß sie nicht in dem einen oder dem anderen Sinne gedeutet werden könnten.

Beide Dihydro-Verbindungen geben rote Schmelzen. Auch bei der Sublimation des rohen Kohlenwasserstoff-Gemisches, wie man es bei unserer Darstellungsmethode gewinnen kann, wird ein in roten Nadeln sublimierender Kohlenwasserstoff erhalten, wie wir schon in der letzten Mitteilung über diesen Gegenstand (I. c.) angaben, der sich außer durch seine rote Farbe und durch die Eigenschaft, daß er sich bei der Krystallisation zersetzt und in den Kohlenwasserstoff vom Schmp. 270° übergeht, nicht von diesem unterscheidet. Die Frage, ob er ein selbständiges Individuum, oder ob er nur eine feste Lösung von geringen Mengen des violettblauen Kohlenwasserstoffs in dem vom Schmp. 270° darstellt, kann zur Zeit nicht entschieden werden.

Das 2,3,6,7-Dibenz-anthrachinon IV, das durch seine Nicht-verküppbarkeit mit alkalischem Hydrosulfit eine Ausnahme-Stellung unter den Dibenz-anthrachinonen einnimmt, bestätigt in der Tat unsere Annahme von dem Auftreten zweier freier Valenzen bei Körpern, die den Komplex XII enthalten. Es müßten dann seine Küpen genau so radikalisch sein wie der Kohlenwasserstoff III.

Entgegnung auf Bemerkungen von Roland Scholl und Oskar Böttger.

Gelegentlich einer Untersuchung „Über carboxylierte blaue Anthrahydrochinon-carbonsäure-lactone (I)“ glauben R. Scholl und O. Böttger²⁴⁾ die nach dem damaligen Stande²⁵⁾ noch unabgeschlossenen Untersuchungen über den hier behandelten Gegenstand kritisieren zu müssen. Die in diesen Ausführungen geübte Kritik, in der die Annahme eines Auftretens freier Valenzen, d. h. ungepaarter Elektronen an den 9- und 10-Stellungen des 2,3,6,7-Dibenz-anthracen-9,10-diyls als „überflüssig“ bezeichnet wird, kann in allen Punkten widerlegt werden. Die anscheinend unbegrenzte Licht- und Luft-Beständigkeit bezieht sich nur auf den festen Körper²⁶⁾, während die sehr verdünnte warme, rote, xylolische Lösung im grellen Sonnenlicht in Sekunden entfärbt wird. Die träge Einwirkung von Chromsäure-anhydrid in siedendem Eisessig kommt durch die sehr geringe Löslichkeit des Kohlenwasserstoffes zustande und nicht durch schwere Oxydierbarkeit, da dabei in Suspension gearbeitet wird. Bezüglich der Superoxyde und der Verbindung mit *p*-Benzochinon sei auf die vorangehenden Ausführungen hingewiesen. Bezüglich des letzteren Produktes sei noch bemerkt, daß, wenn es sich um eine chinhydron-artige Molekülverbindung handeln würde, diese in ihre Komponenten zerlegbar und auch tiefer als diese gefärbt sein müßte.

Von den beiden Autoren ist ferner entgegnet worden, daß einfache aromatische Kohlenwasserstoffe durch Anellierung aromatischer Kerne sehr tiefarbig werden können. Es sei hier zuerst auf das zweite vorgehaltene Beispiel, nämlich der Farbvertiefung der Triarylmethyle durch Einführung größerer Reste, eingegangen. Sie kommt jedoch nicht durch Einführung größerer Aryle primär zustande, sondern durch die damit bekanntlich sekundär

²⁴⁾ B. 63, 3133 [1930].

²⁵⁾ Letzte Mitteilung, I. c.; Dissertat. von Fr. John, Dresden 1930.

²⁶⁾ Daß Luft-Empfindlichkeit durchaus nicht ein Kennzeichen freier C-Radikale sein muß, zeigt z. B. das Di-naphthylen-naphthyl-methyl von J. Schmidlin u. P. Masini, B. 42, 2404 [1909], das durch Einleiten von Luft nicht verändert wird, obwohl es nach der dort angegebenen Molekulargewichts-Bestimmung zu einem hohen Prozentsatz in der monomeren Form vorliegen muß.

einhergehende größere Dissoziation. So sind z. B. die entsprechenden Triarylmethane und ihre Carbinole ungefärbt, obwohl in ihnen die Arylreste von derselben Größe enthalten sind, wie in den entsprechenden Radikalen. Für die gleiche Erscheinung bei den Di-biarylen-äthylenen und den Tetraaryl-äthylenen gilt dasselbe. So fassen mehrere Autoren²⁷⁾ die Äthylene je nach Art der Substitution mehr oder weniger als Diradikale auf.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

2.3.6.7-Dibenz-1.4-dihydro-anthracen (II).

Wird 2.3.6.7-Dibenz-9.10-dihydro-anthracen (I) vom Schmp. 270⁰, dessen Eigenschaften in der V. Mitteilung²⁸⁾ angegeben sind, längere Zeit (etwa 3 Monate) aufbewahrt, so verwandelt es sich unter Ansteigen des Schmp. ohne Änderung der Analysen-Werte in das isomere 2.3.6.7-Dibenz-1.4-dihydro-anthracen (II). Dieses Dihydro-Derivat ist das bei gewöhnlicher Temperatur beständigere. Es löst sich in organischen Lösungsmitteln farb- und fluorescenzlos. Aus Xylol erhält man farblose Nadeln, die sich beim Sublimieren leicht violett färben. Die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert nur Dichinon V. Oxydiert man mit Eisenchlorid, so erhält man nebeneinander Mono- und Dichinon. Der Schmp. liegt bei rascherem Erhitzen bei 300—310⁰²⁹⁾, bei sehr langsamem Erhitzen beginnt der Körper schon bei etwa 290⁰ zu schmelzen. Dieser unscharfe Schmp. hat seinen Grund in einer teilweisen Rückverwandlung in die symmetrische Dihydro-Verbindung I. Erhitzt man nämlich 2.3.6.7-Dibenz-1.4-dihydro-anthracen $\frac{1}{4}$ Stde. im Ölbad unter Kohlensäure auf 300—310⁰, so entsteht fast vollständig 2.3.6.7-Dibenz-9.10-dihydro-anthracen (I). Dieses gibt nun bei der Oxydation fast ausschließlich das Monochinon IV und nur Spuren des Dichinons V.

Es seien hier, außer der Analyse der asymmetrischen Dihydro-Verbindung II auch noch weitere Analysen der schon früher beschriebenen symmetrischen Dihydro-Verbindung I angegeben, die im Gegensatz zu Philippi (l. c.) einwandfrei zeigen, daß beide Körper Dihydro-Verbindungen sind.

2.3.6.7-Dibenz-9.10-dihydro-anthracen (I). 21.42 mg Sbst.: 73.99 mg CO₂, 10.94 mg H₂O. — 20.78 mg Sbst.: 71.89 mg CO₂, 10.62 mg H₂O. — 22.27 mg Sbst.: 76.93 mg CO₂, 11.42 mg H₂O.

C₂₂H₁₈ (280.13). Ber. C 94.24, H 5.76. Gef. C 94.29, 94.35, 94.21, H 5.72, 5.72, 5.74.

2.3.6.7-Dibenz-1.4-dihydro-anthracen (II). 18.26 mg Sbst.: 62.90 mg CO₂, 9.40 mg H₂O.

C₂₂H₁₈ (280.13). Ber. C 94.24, H 5.76. Gef. C 93.95, H 5.76.

2.3.6.7-Dibenzanthracen-9.10-diyl (III).

Die Darstellung durch Überleiten über erhitztes Kupfer ist bereits in der letzten Mitteilung l. c. angegeben.

²⁷⁾ G. N. Lewis, „Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle“, S. 87, 89 u. 135; vergl. auch G. N. Lewis, Chem. Rev. 1, 231 [1924]. — A. Schönberg u. O. Schütz, B. 61, 479 [1928]. — E. Bergmann u. L. Engel, Ztschr. physikal. Chem. B 8, 135 [1930]. — N. D. Zelinsky u. P. P. Borissow, B. 63, 2362 [1930]. — E. Bergmann u. A. Frh. v. Christiani, B. 63, 2559 [1930].

²⁸⁾ B. 62, 3028 [1929].

²⁹⁾ Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

Darstellung mit Nitro-benzol und Phenanthrenchinon: 9 g 2.3.6.7-Dibenz-9.10-dihydro-anthracen werden in 400 ccm Nitro-benzol mit 6 g Phenanthrenchinon 20–25 Min. zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird tiefrot. Der blaue Kohlenwasserstoff krystallisiert schon in der Hitze in schönen, kupferglänzenden Blättchen sehr rein aus. Zur weiteren Reinigung wird noch bei 290–300° im Vakuum im Kohlensäure-Strom sublimiert.

Darstellung mit Chloranil in Xylol: 2.3.6.7-Dibenz-9.10-dihydro-anthracen wird in 50–70 Tln. siedendem Xylol mit der molekularen Menge Chloranil versetzt. Es krystallisiert der blaue Kohlenwasserstoff auch hier schon aus der tiefroten Lösung in der Siedehitze aus. Nach 10–15 Min. langem Sieden wird abfiltriert. Die Mutterlauge enthält noch weitere Umsetzungsprodukte des blauen Kohlenwasserstoffs mit Chloranil, die beim Einengen erhalten werden und deren Reindarstellung weiter unten beschrieben werden wird. Analyse, Molekulargewichts-Bestimmung und Reaktionen siehe letzte Mitteilung l. c.

Die Peroxyde des 2.3.6.7-Dibenzanthracen-9.10-diyls.

In eine Suspension des blauen Kohlenwasserstoffs in siedendem Xylol wird feuchte Luft oder feuchter Sauerstoff eingeleitet. Die rote Lösung entfärbt sich nach etwa 1–2 Stdn. (im direkten Sonnenlicht viel schneller). Nach nochmals 1–2 Stdn. sind auch die letzten ungelösten Teile des Kohlenwasserstoffs verschwunden, während sich aus der nunmehr orangegelben, grün fluoreszierenden Lösung ein farbloser, krystalliner Niederschlag abgeschieden hat. Dieser wird noch heiß abfiltriert und mit Xylol gewaschen. Er ist in niedrig siedenden Lösungsmitteln unlöslich, in siedendem Nitro-benzol bildet er den blauen Kohlenwasserstoff zurück. Er läßt sich daher nicht umkrystallisieren. Konz. Schwefelsäure erteilt er eine schwach grüne Färbung. Sein Zers.-Pkt. liegt bei 335–360°. Beim schnellen Erhitzen kann man deutlich die Entstehung des blauen Kohlenwasserstoffes bemerken. Die Analysen bestätigen die angenommene Konstitution eines 2.3.6.7-Dibenz-9.10-dihydro-9-yl-peroxydes (VII).

18.96 mg Sbst.: 62.15 mg CO₂, 8.60 mg H₂O. — 20.72 mg Sbst.: 68.02 mg CO₂, 9.51 mg H₂O.

C₄₄H₃₀O₂ (590.24). Ber. C 89.45, H 5.12. Gef. C 89.40, 89.53, H 5.08, 5.14.

endocycl. 2.3.6.7-Dibenz-9.10-diyl-peroxyd (VIII).

Die Mutterlauge von der vorigen Reaktion wird eingeeengt; die auskrystallisierten bräunlichen Nadeln werden in siedendem Benzol gelöst. Wird dann mit Ligroin versetzt, so krystallisieren hellbraune Nadeln aus, die bei 320–330° unt. Zers. und Gasentwicklung zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich grün. Anscheinend verwandeln sie sich darin allmählich in Monochinon, da die Lösung beim Erhitzen blau wird, die Fluorescenz des Monochinons IV zeigt und auch beim Verdünnen rot wird. Dieses Peroxyd wird jedoch häufig von wechselnden Mengen des 2.3.6.7-Dibenz-anthrachinons (IV) begleitet, von dem es nur schwer abzutrennen ist. Es zersetzt sich dann von 330–370°, und die Schwefelsäure-Lösungsfarbe ist mehr blau als grün.

16.90 mg Sbst. (monochinon-frei): 52.52 mg CO₂, 6.98 mg H₂O.

C₂₂H₁₄O₂ (310.11). Ber. C 85.13, H 4.55. Gef. C 84.75, H 4.62.

18.59 mg Sbst. (monochinon-haltig): 58.63 mg CO₂, 7.21 mg H₂O. — 18.86 mg Sbst. (monochinon-haltig): 59.46 mg CO₂, 7.18 mg H₂O.

C₂₂H₁₄O₂ (310.11). Ber. C 85.13, H 4.55.

C₂₂H₁₂O₂ (308.1). Ber. C 85.69, H 3.93. Gef. C 86.01, 85.98, H 4.34, 4.26.

2.3,6.7-Dibenz-anthracen-9,10-diyl-hydrochinon-äther (X).

Eine Suspension von 2,3,6,7-Dibenz-anthracen-9,10-diyl in siedendem Xylol wird mit wenig mehr als der molekularen Menge *p*-Benzochinon versetzt. Die Lösung entfärbt sich sofort, und auch die suspendierten Teilchen sind bald verschwunden. Beim Abkühlen, ebentuell auch Einengen, krystallisiert der Hydrochinon-äther in ganz schwach gelb gefärbten, glitzernden Prismen aus. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Xylol oder Eisessig zersetzt sich die Verbindung unter Gasentwicklung bei 262⁰30) und färbt sich dunkel. In siedendem Nitro-benzol konnte eine Dissoziation nicht beobachtet werden. In konz. Schwefelsäure lösen sich die Prismen grün.

20.65 mg Sbst.: 65.93 mg CO₂, 8.92 mg H₂O.

C₂₈H₁₈O₂ (386.14). Ber. C 87.02, H 4.70. Gef. C 87.07, H 4.83.

2.3,6.7-Dibenz-anthracen-9,10-diyl-tetrachlor-hydrochinon-äther.

Wird, wie oben beschrieben, der blaue Kohlenwasserstoff statt mit *p*-Benzochinon mit Chloranil zur Reaktion gebracht, so entfärbt sich die Lösung nicht, sondern wird braunrot. Die Umsetzung dauert hier etwas länger (etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde.). Aus der Lösung scheiden sich braunrote Krystalle ab. Diese können durch fraktioniertes Auflösen in Xylol oder Eisessig in braunrote und gelbe Krystalle, die sich langsamer lösen, zerlegt werden. Die gelben Krystalle werden noch zur weiteren Reinigung aus Eisessig oder Xylol umgelöst; sie bilden dann Prismen, die sich am Licht bald orange färben, sich in konz. Schwefelsäure schmutzig grün lösen und bei 263⁰ unter Gasentwicklung zersetzen. Im siedenden Nitro-benzol dissoziiert die Verbindung in ihre Komponenten. Aus dieser Lösung kann man bei schnellem Erkalten den blauen Kohlenwasserstoff in Krystallen erhalten, während bei langsamem Erkalten Wiedervereinigung der Komponenten stattfindet.

20.29 mg Sbst.: 47.98 mg CO₂, 5.25 mg H₂O. — 97.52 mg Sbst.: 103.60 mg AgCl. C₂₈H₁₄O₂Cl₄ (523.92). Ber. C 64.13, H 2.69, Cl 27.07. Gef. C 64.49, H 2.90, Cl 26.28.

2.3,6.7-Dibenz-9,10-dihydro-10-oxy-9-yl-tetrachlor-hydrochinon-monoäther.

Beim Einengen der braunroten xylolischen Mutterlauge von der letzten Operation erhält man braunrote Blättchen, die sich nach mehrmaligem Krystallisieren aus Xylol bei 267—268⁰ unter Gasentwicklung und Dunkel-färbung zersetzen und in konz. Schwefelsäure schmutzig grün lösen. Beim Erhitzen der nitro-benzolischen Lösung findet keine Dissoziation statt. Beim Erhitzen mit verd. wäbrigem Alkali lösen sie sich unter Bildung eines weißen Niederschlages.

Wird die oben beschriebene Trennung eines roten und gelben Produktes statt in Xylol in Eisessig ausgeführt, oder werden die eben beschriebenen, braunroten Blättchen aus Eisessig umkrystallisiert, so erhält man hellrote,

80) Bei sehr langsamem Erhitzen ist nur ein leichtes Sintern wahrzunehmen. Die Substanz schmilzt dann erst bei ca. 355⁰ unter Verkohlung.

große, derbe Krystalle, die sich in konz. Schwefelsäure violettrot lösen, in verd. Alkali unlöslich sind, sich bei 300° dunkel färben und bei 370° unt. Zers. schmelzen. Nach der Analyse scheint das Produkt aus der oben beschriebenen roten Verbindung durch Verlust von 2 Mol. HCl und 1 Mol. Wasser entstanden zu sein, doch läßt sich auf diesen Ergebnissen noch keine Konstitutionsformel aufbauen.

18.69 mg Sbst.: 42.54 mg CO₂, 5.55 mg H₂O. — 22.32 mg Sbst.: 50.88 mg CO₂, 6.39 mg H₂O.

C₂₈H₁₈O₃Cl₄ (541.97). Ber. C 62.00, H 2.98. Gef. C 62.08, 62.17, H 3.32, 3.20.

20.87 mg Sbst.: 56.86 mg CO₂, 6.00 mg H₂O. — 71.35 mg Sbst.: 47.65 mg AgCl. C₂₈H₁₈O₃Cl₄ (451.02) (?). Ber. C 74.50, H 2.68, Cl 15.72. Gef. C 74.31, H 3.22, Cl 16.52.

Bei den präparativen Arbeiten erfreuten wir uns der Hilfe des Hrn. Dr. Adolph Springmann.

Mailand-Dresden, im Oktober 1930.

460. E. Stiasny und H. Scotti: Das Säure- und Alkali-Bindungsvermögen von Peptiden.

[Aus d. Institut für Gerberei-Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]
(Eingegangen am 17. Oktober 1930.)

Die Eigenschaft der Proteine, Säuren und Alkalien zu binden, ist häufig Gegenstand eingehender Prüfung gewesen. Diese Eigenschaft ist nicht nur für das Verständnis der Konstitution der Proteine und ihrer Reaktionsfähigkeit, sondern auch für jene Erscheinungen wesentlich, welche eine Abhängigkeit von der Säure- bzw. Alkali-Aufnahme aufweisen (Viscosität, Quellung, osmotischer Druck usw.). Der Chemismus der Säure- und Alkali-Bindung wird verschiedentlich aufgefaßt, wobei man grundsätzlich hauptvalentige Bindung und nebenvalechtige Bindung unterscheiden kann. Aber nicht nur die Art der Bindung, sondern auch die Wahl der für die Bindung maßgebenden basischen und sauren Gruppen des Proteins gibt zu verschiedenen Auffassungen Anlaß. Für die Säure-Bindung zieht man in erster Linie die freien Amino-Gruppen der Proteine heran, daneben berücksichtigt man auch die Guanidyl- und Imidazol-Gruppen der Arginin- und Histidin-Reste und den sog. Nicht-amino-Stickstoff in den Pyrrolidin- und Indol-Kernen (Prolin, Oxy-prolin und Tryptophan). Vielfach schreibt man aber auch den Peptid-Gruppen Säure-Bindungsvermögen zu, und diese Ansicht schien durch das Verhalten der Desamino-proteine gestützt zu werden, deren Säure-Bindungsvermögen durch die Desaminierung nur in geringem Maße verringert erscheint.

Für das Basen-Bindungsvermögen kommen in erster Linie die freien Carboxylgruppen, dann einige Hydroxylgruppen (im Tyrosin-, Serin-, Oxyprolin-Rest) und schließlich wieder die Peptidgruppen in Betracht, von denen gewöhnlich angenommen wird, daß sie durch Einwirkung von Alkali in eine tautomere Form umgewandelt werden, die dann alkali-bindend wirkt. Diese tautomere Form kann als Enol- oder Lactim-Form angesprochen werden, je nachdem, wie man sich die tautomere Umwandlung vorstellt:

