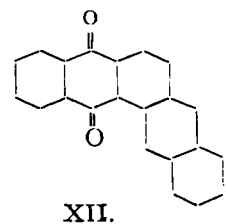
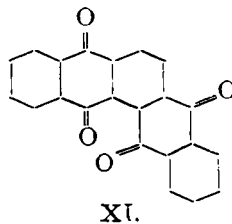
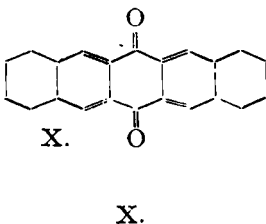
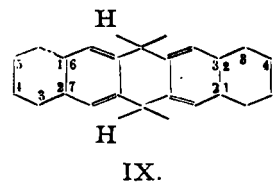
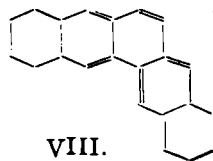
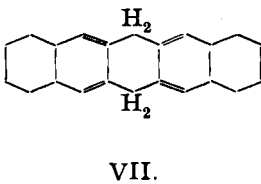
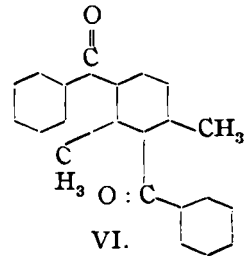
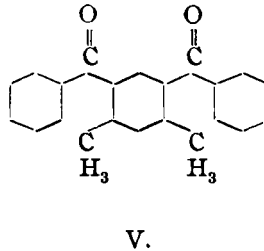
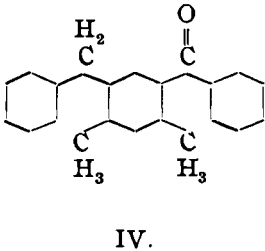
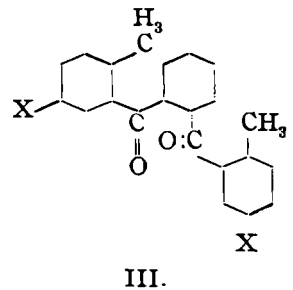
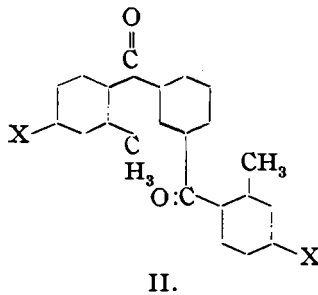
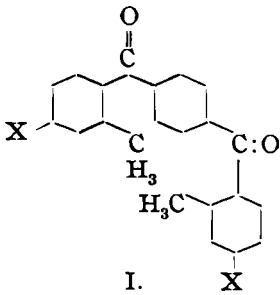


147. E. Clar und Fr. John: Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, VIII. Mittel.: Über [Naphtho-2'3':1.2-anthracene], [2.3,6.7-Dibenzanthracen-9.10-diyle] und deren Oxydationsprodukte.

[Eingegangen am 2. Februar 1931.]

Wir haben in der 2. Mittel.¹⁾ mit B. Hawran über 5-kernige aromatische Kohlenwasserstoffe berichtet, die aus den Diketonen I, II, III und ihren Homologen entstehen, und denen wir auf Grund ihrer Synthesen, des spektrographischen Befundes und ihres Verhaltens bei der Oxydation die Formel von [Naphtho-2'3':1.2-anthracenen] (VIII) zuerteilt haben.



¹⁾ B. 62, 940 [1929].

Obwohl diese Annahme, insbesondere durch die Synthese aus den *o*-Diketonen III wohl begründet erschien, ließen spätere Beobachtungen die nochmalige Bearbeitung dieses Gebietes dringend wünschenswert erscheinen. Die damals in einheitlichen, schönen Krystallen erhaltenen Kohlenwasserstoffe ergeben bei der Oxydation, wie schon berichtet (l. c.), stets zu gleichen Teilen Mono- und Dichinone, die anscheinend zu einer Molekülverbindung im Verhältnis 1:1 zusammentreten. Während nun für die Dichinone die Formel XI durch chemisches Verhalten, sowie durch die Identität des unmethylierten Dichinons mit dem schon bekannten, auf anderem Wege dargestellten 1.2-Phthalyl-anthrachinon²⁾ sicherstand, zeigten die Monochinone durch ihre Nicht-verküpbarkeit und durch den Umstand, daß sie nicht zu den Dichinonen oxydiert werden konnten, ein Verhalten, das wir durch die Formel von 1.2-Phthalyl-anthracenen (XII), bei denen der Anthracen-Mittelring unter Voraussetzung einer Ringneigung in Nebervalenz-Bindung zu den Chinon-Carbonylen steht, erklären zu können glaubten. Die weitere Untersuchung dieser Monochinone brachte nun das überraschende Resultat, daß sie Monochinone von linearem Bau (X) sind. Ein Dimethylderivat ergab nämlich bei der Kalischmelze an Stelle des erwarteten Gemisches von Methyl-anthracen-carbonsäure und Toluylsäure Naphthoesäuren. Damit ist nun ohne weiteres ihre Nicht-verküpbarkeit und ihre sonst große Ähnlichkeit mit dem schon durch W. H. Mills und M. Mills³⁾ dargestellten und untersuchten Monochinon X erklärt.

Dadurch entstanden nun ernsthafte Zweifel an der Einheitlichkeit unserer Kohlenwasserstoffe, denn es ist wohl kaum anzunehmen, daß bei der Oxydation eine Umlagerung der *lin.* in die *ang.* Formen stattfindet. Wenn es auch unmöglich schien, daß unsere Kohlenwasserstoffe [2.3, 6.7-Dibenz-anthracen-9.10-diyl] (IX) enthalten konnten, die sich durch ihre tiefblaue Farbe und ihre Radikal-Natur so stark von anderen arom. Kohlenwasserstoffen gleicher Größe unterscheiden⁴⁾, so blieb doch noch die Möglichkeit offen, daß nicht diese selbst, sondern deren Dihydro-derivate vom Typus VII, die ja nach früherer Feststellung Monochinone geben, zu 50% darin enthalten sind. Der einheitliche Charakter unserer Kohlenwasserstoffe schloß diese Möglichkeit nicht aus, da ja schon wiederholt Molekülverbindungen von arom. Kohlenwasserstoffen mit Dihydro-derivaten beobachtet wurden⁵⁾.

Nun sind uns durch das Studium des [2.3, 6.7-Dibenzanthracen-9.10-diyls] (IX) mehrere Dehydrierungs-Methoden bekannt geworden, mit deren Hilfe sich das [2.3, 6.7-Dibenz-9.10-dihydro-anthracen] leicht zu dem ersteren dehydrieren ließ. Diese Methoden mußten also auch auf die in Frage kommenden Kohlenwasserstoffe anwendbar sein, wenn die Vermutung, daß sie zur Hälfte aus *lin.* Dihydro-dibenzanthracenen bestehen, zutrifft. Die Versuche bestätigten vollauf unsere Erwartungen. Werden nämlich die von uns als [Naphtho-2'.3':1.2-anthracene] beschriebenen Kohlenwasserstoffe durch Überleiten über Kupfer, durch Kochen in Nitro-benzol unter Zusatz von Phenanthrenchinon oder in Xylol mit Chloranil dehydriert, so konnte

²⁾ R. Scholl u. H. Neumann, B. **55**, 124 [1922].

³⁾ Journ. chem. Soc. London **101**, 2194 [1912].

⁴⁾ E. Clar u. Fr. John, B. **63**, 2967 [1930].

⁵⁾ Erich Haack, B. **62**, 1771 [1929].

bei allen die Bildung des tief blauen, schwer löslichen [2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyls] (IX), bzw. seiner entsprechenden Homologen, beobachtet werden, die uns nun auf diese Weise sehr bequem zugänglich wurden. Die Methyl-Homologen des Stamm-Kohlenwasserstoffs IX schließen sich in ihren Eigenschaften ganz diesem an. Auch sie verhalten sich in jeder Beziehung wie 2-wertige Kohlenstoff-Radikale.

Durch diese Ergebnisse ist nun der Konstitutions-Beweis, den wir dadurch zu erbringen glaubten, daß wir unsere für rein *ang.* gehaltenen Naphthoanthracene auch aus den *o*-Diketonen III erhalten konnten und die mit denen aus *m*- und *p*-Diketonen identisch waren, entkräftet worden. Der pyrogene Wasser-Entzug aus den Diketonen I, II, III muß also von einer Umlagerung begleitet werden können, wie sie schon vereinzelt bei Kondensationen dieser Art festgestellt worden ist⁶⁾. Während nun das Diketon V in reinem Zustand ausschließlich *lin.* Dihydro-Kohlenwasserstoff ergibt und nur im unreinen Zustand durch wahrscheinliches Vorhandensein des Diketons VI *ang.* Kohlenwasserstoff liefert, müssen die *o*-Diketone von der Art III, wenn sie *lin.* Dihydro-dibenzanthracene (VII) liefern sollen, eine Umlagerung erleiden. Gerade bei ihnen ist eine schlechte Ausbeute durch Zersplitterung, die wahrscheinlich einer Umlagerung vorangeht, auffallend. Auch bei der Kondensation des Ketons IV unter Zusatz von Kupfer konnten beträchtliche Mengen *ang.* Naphtho-anthracen beobachtet werden. Dieses Keton IV wurde dargestellt aus 4-Benzyl-1,3-dimethyl-benzol (erhalten durch Einwirkung von Benzylchlorid auf *m*-Xylol mit amalgamiertem Aluminium) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

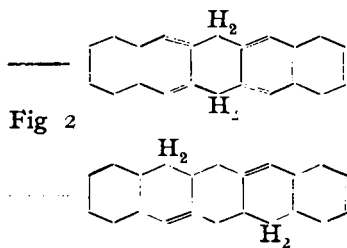
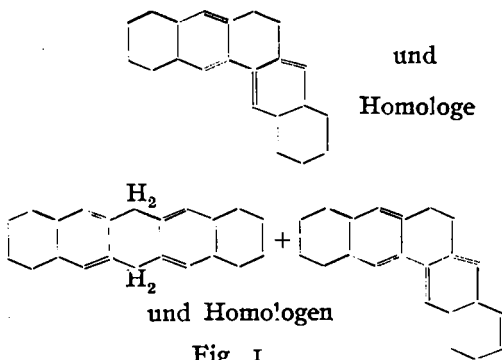
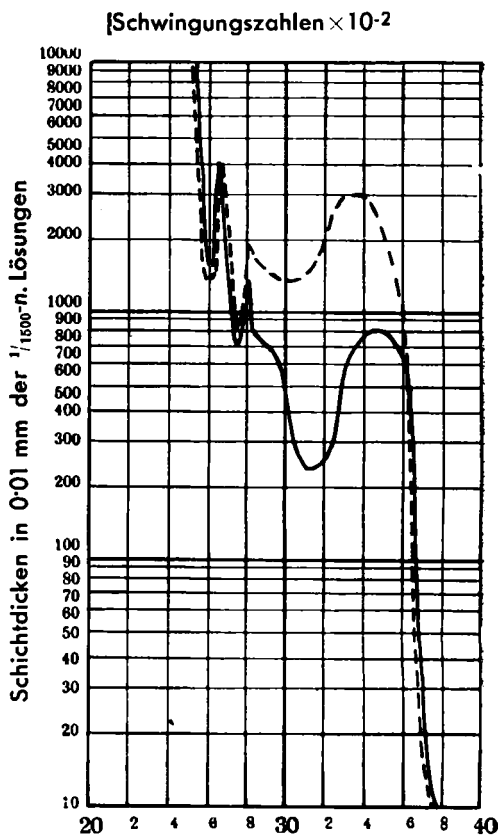
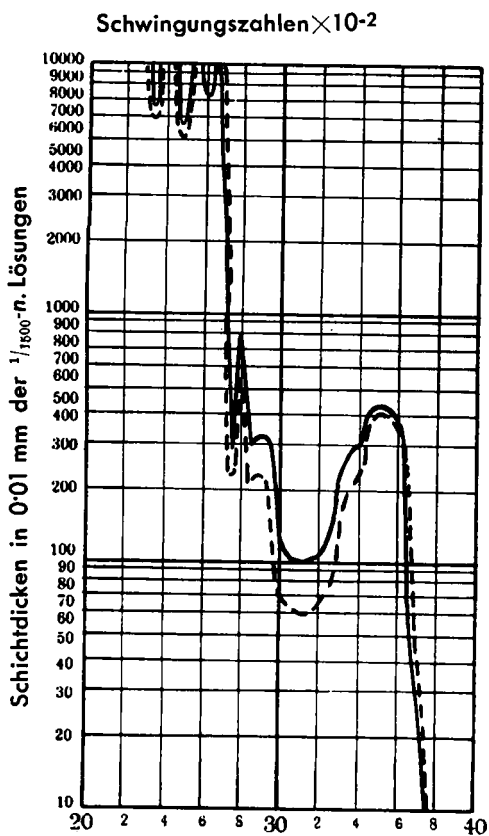
Zur Gewinnung der wahren [Naphtho-2',3':1,2-anthracene] (VIII) hat sich die Dehydrierungs-Methode mit Chloranil in Xylol am zweckmäßigsten erwiesen. Zur Darstellung des *ang.* Stamm-Kohlenwasserstoffs wurde von einem Gemisch der beiden Dibenzoyl-*m*-xylene V und VI ausgegangen (das reine Diketon VI konnte nicht durch fraktionierte Krystallisation gewonnen werden), wie man sie bei der Einwirkung von 2 Mol. Benzoylchlorid auf *m*-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei höherer Temperatur erhält⁷⁾. Das Gemisch der beiden Diketone läßt sich in der Art, wie schon früher beschrieben, zu *lin.* Dihydro-dibenzanthracen VII und *ang.* Naphtho-anthracen VIII unter Austritt von 2 Mol. Wasser kondensieren. Werden diese, in Xylol gelöst, mit Chloranil gekocht, so wird der *lin.* Dihydro-Kohlenwasserstoff zu [2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyl] dehydriert, während der *ang.* Kohlenwasserstoff unangegriffen bleibt und nach der Abtrennung des schwer löslichen, blauen Kohlenwasserstoffs auskrystallisiert. Er ist, wie seine Homologen, nur schwach grün-gelb gefärbt, bildet ein Pikrat mit 2 Mol. Pikrinsäure und ähnelt in keiner Weise dem radikalischen *lin.* Kohlenwasserstoff IX. Nach seiner Formel VIII liegt auch keinerlei Grund dazu vor. Bei der Oxydation liefert er ausschließlich *ang.* Dichinon.

In derselben Weise wurden auch die Methyl-Homologen der *ang.* Kohlenwasserstoffe aus dem Kohlenwasserstoff-Gemisch, wie man es durch Kondensation der Diketone I und II ($X = CH_3$) gewinnt, dargestellt. Sie unter-

⁶⁾ Dziewonski u. Ritt, Bull. Internat. Akad. Polon. Sciences Lettres (A) 1927, 181. J. W. Cook, Journ. chem. Soc. London 1930, 1087.

⁷⁾ E. Clar u. Fr. John, B. 62, 3023 [1929].

scheiden sich von dem Stamm-Kohlenwasserstoff durch einen viel höheren Schmelzpunkt. Bei ihrer Darstellung konnten aus der Mutterlauge noch jeweils eine geringere Menge Kohlenwasserstoffe, die anscheinend auch von *ang.* Bau sind und viel niedriger schmelzen, erhalten werden. Ihnen sollen noch weitere Untersuchungen gewidmet sein.



Die Dimethyl-Homologen konnten auch ohne besondere Trennungsmethoden aus dem rohen Kohlenwasserstoff-Gemisch, wie man es bei der Kondensation erhält, auf Grund ihrer schweren Löslichkeit durch fraktionierte Krystallisation erhalten werden, jedoch nur dann, wenn sie die *lin.* Kohlenwasserstoffe in der Menge stark überwiegen. Andernfalls erhält man ganz einheitliche Krystalle, die aus gleichen Teilen *lin.* und *ang.* Dihydro-Kohlenwasserstoffen bestehen und durch Krystallisation nicht trennbar sind. Es gelang uns trotz einer großen Anzahl von Versuchen nicht, die Reaktion in die eine oder die andere Bahn zu leiten.

Einen Beweis für die Annahme, daß die früher beschriebenen Kohlenwasserstoffe Molekülverbindungen aus *lin.* Dihydro- und *ang.* Kohlenwasserstoffen sind, haben wir durch Molekulargewichts-Bestimmung nicht erbringen können, da sie nicht einmal in schmelzendem Phenanthren genügend löslich sind, und bei höherer Temperatur wegen Dissoziation von vornherein zweifelhafte Werte erwartet werden müssen. Sehr dafür spricht jedoch, daß sie stets aus gleichen Teilen *lin.* Dihydro- und *ang.* arom. Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt sind und eine Trennung durch fraktionierte Krystallisation unmöglich ist.

Wie aus den beigegebenen Figuren (S. 984) zu ersehen ist, unterscheiden sich die Absorptionskurven der *ang.* Kohlenwasserstoffe im Ultraviolett merkwürdigerweise nur graduell von den beiden Isomeren *lin.* Dihydroanthracenen, was auf einen ähnlichen Feinbau der beiden Kohlenwasserstoff-Reihen schließen läßt.

Beschreibung der Versuche.

4-Benzyl-1.3-dimethyl-benzol.

303 g *m*-Xylol, 151 g Benzylchlorid und 3 g amalgamiertes Aluminium werden angewärmt, bis die lebhafte Chlorwasserstoff-Abspaltung begonnen hat, die dann ohne Erwärmung weitergeht. Zur Beendigung der Reaktion erhitzt man noch auf 120°, läßt abkühlen, fügt wenig Wasser hinzu, um das gebildete Aluminiumchlorid zu zerstören, und filtriert ab. Das Filtrat wird unter Verwendung eines Hempel-Aufsatzes fraktioniert und der bei 280–290° übergehende Teil aufgefangen. Ausbeute 100 g. Dieses Methyl-Homologe des Diphenyl-methans ist ein dickes, farbloses Öl.

4-Benzyl-1.3-dimethyl-6-benzoyl-benzol (IV). 100 g 4-Benzyl-1.3-dimethyl-benzol werden in 500 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 75 g Benzoylchlorid versetzt. In diese Mischung trägt man 75 g gut gepulvertes Aluminiumchlorid bei Eiskälte ein. Nachdem die Hauptreaktion aufgehört hat, schüttelt man noch etwa 10 Stdn. bei Zimmer-Temperatur. Nach der Zerlegung in der bekannten Weise wird der Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf abgetrieben und das zurückbleibende Öl mit verd. Salzsäure, dann mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen. Bei der Vakuum-Destillation bei 15 mm Druck geht es als dickes Öl bei 250–265° über. Es erstarrt erst nach wochenlangem Stehen krystallin. Der Krystallbrei wird mit einer mäßigen Menge Petroläther angerührt und 2 Tage bei –10° stehengelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden nochmals aus Petroläther, schließlich aus Alkohol umgelöst. Man erhält so farblose Täfelchen,

die bei 68⁰) schmelzen. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich grünstichig gelb, beim Erhitzen braun.

23.90 mg Sbst.: 77.01 mg CO₂, 14.33 mg H₂O.

C₂₂H₂₀O (300.16). Ber. C 87.95, H 6.72. Gef. C 87.88, H 6.71.

Die Kondensation des Ketons wird in der schon früher beschriebenen Weise⁹⁾ unter Zusatz von 1/4 Tl. Natur-Kupfer C ausgeführt.

Direkte Trennung der *lin.* und *ang.* Kohlenwasserstoffe: 4 Tl. kristallisierten Kohlenwasserstoff-Gemisches werden in 200 Tln. Xylol heiß gelöst und mit 2–3 Tln. Chloranil 1/4–1/2 Sde. zum Sieden erhitzt. Die blauvioletten [2,3,6,7-Dibenz-anthracen-9,10-diyl] scheiden sich schon in der Siedehitze in kupferglänzenden Blättchen aus, die noch heiß abfiltriert und mit Xylol gewaschen werden. War nur wenig *lin.* Kohlenwasserstoff vorhanden, so setzen sie sich weiterhin mit Chloranil um. Diese Umsetzungsprodukte bleiben dann in der Mutterlauge. Aus dieser kristallisieren, falls von dimethylierten Kohlenwasserstoffen ausgegangen wurde, beim Erkalten die entsprechenden *ang.* Kohlenwasserstoffe aus, der *ang.* Stamm-Kohlenwasserstoff erst nach Einengen in gelbgrünen Blättchen. Die Ausbeute wechselt je nach dem Verhältnis, in dem die Kohlenwasserstoffe in dem Gemisch vorhanden waren.

[Naphtho-2'.3':1.2-anthracen] (VIII).

Dieser Stamm-Kohlenwasserstoff wird aus dem Gemisch von [2,3,6,7-Dibenz-dihydro-anthracen] (VII) und [Naphtho-2'.3',1.2-anthracen] (VIII), wie man es nach der früher¹⁰⁾ angegebenen Art erhält, nach obiger Trennungsmethode dargestellt. Das dabei abfallende [2,3,6,7-Dibenz-anthracen-9,10-diyl] (IX) ist bereits ausführlich in seinen Eigenschaften beschrieben worden¹¹⁾.

Das [Naphtho-2'.3':1.2-anthracen] kristallisiert in großen, schwach gelblichgrünen, flachen Nadeln oder Blättchen, die bei 257⁰ schmelzen und unter der Analysen-Quarzlampe intensiv gelbgrün fluoreszieren. Die Lösung fluoresciert bei Tageslicht oder unter der Analysen-Quarzlampe schön blau. Der Kohlenwasserstoff löst sich fast nicht in konz. Schwefelsäure. Bei der Oxydation liefert er nahezu quantitativ das Dichinon XI, das wiederum mit Hydrazin-Hydrat quantitativ in das schon bekannte Azin übergeführt werden kann.

20.10 mg Sbst.: 69.84 mg CO₂, 9.29 mg H₂O. — 21.40 mg Sbst.: 74.31 mg CO₂, 9.97 mg H₂O.

C₂₂H₁₄ (278.1). Ber. C 94.93, H 5.07. Gef. C 94.76, 94.70, H 5.17, 5.21.

Das [Naphtho-2'.3':1.2-anthracen] gibt, in Benzol heiß gelöst und mit überschlüssiger Pikrinsäure-Lösung versetzt, ein in roten Nadeln kristallisierendes Pikrat, das 2 Mol. Pikrinsäure enthält und bei 184⁰ schmilzt.

1.907 mg Sbst.: 0.192 ccm N (18⁰, 744 mm).

Ber. N 11.42. Gef. N 11.56.

7.7'-Dimethyl-[naphtho-2'.3':1.2-anthracen] (Dimethylderivat von VIII).

Wird aus dem Gemisch von *lin.* und *ang.* Kohlenwasserstoff, wie es aus den Ketonen I und III (X = CH₃) erhalten wird¹²⁾, mit Hilfe obiger

⁸⁾ Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

⁹⁾ B. **62**, 947 [1929].

¹⁰⁾ B. **62**, 947, 3027 [1929].

¹¹⁾ B. **63**, 2967 [1930].

¹²⁾ B. **62**, 948 [1929]; dort beschrieben als 7.7'-Dimethyl-[naphtho-2'.3':1.2-anthracen].

Trennungsmethode dargestellt. Es krystallisiert dabei aus der Mutterlauge ohne Einengen. Aus Xylol erhält man schwach gelbgrüne Nadeln, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind, bei 225° schmelzen (sintern bei 220°), sich in konz. Schwefelsäure erst mit brauner, dann mit schmutziggroener Farbe lösen und unter der Analysen-Quarzlampe stark grünlich-gelb aufleuchten. Die Lösungen fluorescieren blau. Aus Pyridin erhält man längere Nadeln. Bei der Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig gewinnt man fast quantitativ das entsprechende *ang.* Dichinon. Das Rohprodukt des Dichinons enthält eine geringe Menge einer rötlichen Verunreinigung, von der es durch Waschen mit Äther zum großen Teil befreit werden kann. Der Kohlenwasserstoff sublimiert im Vakuum im CO₂-Strom in schwach gelben Nadeln, die bei 210° schmelzen. Aus diesen tieferen Schmelzpunkten kann man schließen, daß eine geringe Zersetzung mit der Sublimation einhergegangen ist. Da der Schmelzpunkt höher liegt als die Temperatur der Sublimation, ist anzunehmen, daß auch schon beim Schmelzpunkt mäßige Zersetzung eintritt.

24.61 mg Sbst.: 84.85 mg CO₂, 13.06 mg H₂O.

C₂₄H₁₈ (306.14). Ber. C 94.07, H 5.93. Gef. C 94.03, H 5.94.

[Di-(4'-methyl-benz-1'.2'):2,3,6,7-anthracen-9,10-diyl]
(Dimethylderivat von IX).

Wird als schwerst löslicher Teil bei der Trennung erhalten. Unterscheidet sich in seinen Eigenschaften nicht von dem Stamm-Kohlenwasserstoff IX¹³⁾. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert dieser radikalische Kohlenwasserstoff ausschließlich [Di-(4'-methyl-benz-1'.2'):2,3,6,7-anthracinon], Dimethylderivat von X¹⁴⁾. Eine manchmal bessere Ausbeute und größere Krystalle liefert die schon in der VII. Mitteil. beschriebene Dehydrierungs-Methode des Kohlenwasserstoff-Gemisches mit Nitro-benzol und Phenanthrenchinon.

Gemisch von 2,6- und 2,7-Methyl-naphthalin-carbonsäure: Das eben genannte Monochinon wird mit der 10-fachen Menge Ätzkali und wenig Wasser 1 Stde. geschmolzen. Die Schmelze wird in Wasser aufgelöst, aufgeköcht und die braune Lösung von einer reichlichen Menge abgedehnten, grauen bis braunen Niederschlages abfiltriert. Aus der Lösung werden die Säuren mit verd. Salzsäure ausgefällt, nochmals in Natronlauge gelöst, wieder gefällt und sublimiert. Die Krystalle sind vollkommen farblos und nicht gelb, wie es Anthracen-carbonsäuren sein müßten, und schmelzen bei 164—191°. Ihre Fluorescenz unter der Analysen-Quarzlampe ist blau.

9.82 mg Sbst.: 27.79 mg CO₂, 4.80 mg H₂O.

C₁₂H₁₀O₂ (186.08). Ber. C 77.39, H 5.42. Gef. C 77.18, H 5.47.

6,7'-Dimethyl-[naphtho-2'.3':1,2-anthracen] (Dimethylderivat von VIII): Die Darstellung aus dem Kohlenwasserstoff-Gemisch, das man bei der Kondensation des Ketons II (X = CH₃) erhält, ist dieselbe wie beim Isomeren angeben. Auch Eigenschaften und Schmelzpunkt sind gleich.

18.52 mg Sbst.: 63.96 mg CO₂, 9.81 mg H₂O.

C₂₄H₁₈ (306.14). Ber. C 94.07, H 5.93. Gef. C 94.19, H 5.93.

¹³⁾ B. 63, 2967 [1930]. Beschreibung und Analyse siehe B. 62, 3027 [1929], wo ihm *ang.* Bau zugeschrieben wurde.

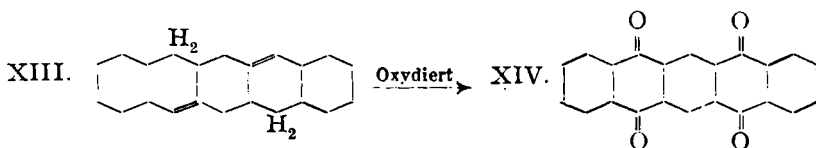
¹⁴⁾ In B. 62 3026 [1929] als 7,7'-Dimethyl-1,4-dihydro-1,4-dioxo[naphtho-2'.3':1,2-anthracen], Dimethylderivat von XII, beschrieben.

Di-(*Bz*₁-4, *Bz*₂-5-dimethyl-dibenz-1'.2'): 2.3,6.7-anthracen-9.10-diyl] (Dimethylderivat von IX): Darstellung, Eigenschaften, Schmelzpunkt sind dieselben wie beim Isomeren.

22.27 mg Sbst.: 76.87 mg CO₂, 12.40 mg H₂O.

C₂₄H₁₈ (306.14). Ber. C 94.07, H 5.93. Gef. C 94.14, H 6.23.

Trennung der *ang.* und *lin.* Mono- und Dichinone: Oxydiert man das krystallisierte Gemisch von *lin.* und *ang.* Kohlenwasserstoffen mit der für die Bildung von Dichinonen berechneten Menge Chromsäure in Eisessig, so muß man mit der Entstehung von *lin.* Monochinonen der Formel X, *ang.* Dichinonen der Formel XI und eventuell *lin.* Dichinonen der Formel XIV, das aus etwa vorhandenem Kohlenwasserstoff der Formel XIII¹⁵⁾ entstanden sein kann, rechnen. Will man die *lin.* Chinone in guter Ausbeute unter Umgehung der Reindarstellung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe erhalten, so empfiehlt sich folgende Trennungsmethode, die allerdings den Verlust der *ang.* Dichinone XI mit sich bringt:



Die rohen gemischten Chinone werden mit alkalischem Hydrosulfit behandelt, womit die Dichinone XI und XIV leicht mit goldgelber Farbe zu verküpen sind. Das unverküpbare Monochinon kann durch Krystallisation oder Sublimation leicht rein gewonnen werden. Die Küpe wird durch Luft oxydiert, wobei die beiden Dichinone in Form von grün-blauen inneren Chinhydron-Salzen ausgefällt werden. Diese werden in Eisessig mit wenig Chromsäure siedend zu den Dichinonen oxydiert und mit Wasser vollständig ausgefällt, getrocknet und in der etwa 100-fachen Menge Eisessig suspendiert. Diese Suspension wird siedend heiß mit wenigen Tropfen Phenyl-hydrazin versetzt. Dabei wandelt sich das *lin.* Dichinon in sein schon von E. Philippi¹⁶⁾ beschriebenes, wahrscheinlich inneres Chinhydron um, das in Eisessig beinahe unlöslich ist und so leicht abgetrennt werden kann und dann wieder in Eisessig mit Chromsäure zum Dichinon oxydiert wird. Das *ang.* Dichinon geht mit grüner Farbe in Lösung, unter Bildung eines stickstoff-haltigen Körpers, der sich erst beim Verdünnen der Mutterlauge in dunklen Nadeln abscheidet und sich bei der Krystallisation leicht zersetzt. Die Analyse des Rohproduktes ergab Werte, auf die sich z. Zt. noch keine Konstitutionsformel aufbauen läßt.

¹⁵⁾ Diese Formel scheint uns die Eigenschaft, daß der Kohlenwasserstoff nicht fluoresciert und kein Pikrat bildet, besser auszudrücken, als die in der VII. Mittel., B. 63, 2967 [1930], angegebene eines [2.3,6.7-Dibenz-1.4.-dihydro-anthracens]. Auch sie erklärt die ausschließliche Bildung von Dichinon.

¹⁶⁾ E. Philippi, Monatsh. Chem. 32, 631 [1911], 34, 706 [1913].