

256. E. Clar: Über die Konstitution des Anthracens (Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, IX. Mittel.).

(Eingegangen am 27. Februar 1931.)

Gelegentlich der Untersuchungen mit Fr. John¹⁾ über das 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyl, das sich in seinen Eigenschaften durchaus als Diradikal verhält, wurde der Ansicht Ausdruck gegeben, daß ein kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoff dahin strebt, möglichst viele wahre Benzolringe auszubilden, auch dann, wenn es zum Auftreten freier Valenzen kommt. Ferner wurde angenommen, daß der Unterschied zwischen dem diradikalischen 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyl und dem Anthracen nur ein gradueller ist, der jeweilig durch das Verhältnis der diradikalischen zu den nicht-radikalischen Molekülen bestimmt wird, zwischen denen ein Gleichgewicht ($I \rightleftharpoons II$) angenommen werden kann. Dadurch wird gleichzeitig die Nichtexistenz zweier Monosubstitutions-Produkte des Anthracens erklärt. In dem radikalischen Zustand II wird sich z. B. das Anthracen befinden, wenn es sich unter dem Einfluß von Licht zu Dianthren dimerisiert. Im folgenden soll nun diese Anschauung gestützt werden.

Da das tief violettblau gefärbte, radikalische 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyl mit Benzochinon sofort unter Verlust seiner Färbung und Bildung eines Körpers, dem die Konstitution eines Hydrochinon-äthers zugeschrieben wurde, reagiert, war zu erwarten, daß es auch beim Anthracen die wenigen, sich im radikalischen Zustande befindlichen Moleküle abfängt, die dann durch die Wiedereinstellung des Gleichgewichts nachgebildet werden und so das Anthracen in einen ähnlich gebauten Hydrochinon-äther übergeht.

Kremann und Mitarbeiter²⁾ haben gelegentlich ihrer Untersuchungen über Chinhydrone die Existenz einer Verbindung aus Benzochinon und Anthracen nachgewiesen, die sie als äquimolekulares Chinhydron auffassen. Diese Verbindung läßt sich in überaus einfacher Weise durch Kochen von Anthracen und Benzochinon in xylolischer Lösung darstellen, wobei eine vorübergehende Rotfärbung beobachtet wird. Die Ausbeute beträgt schon nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen fast die theoretisch berechnete. Der Körper zeigt jedoch keineswegs Eigenschaften, wie wir sie von einem Chinhydron oder einer Molekülverbindung erwarten müßten, d. h. es fehlt ihm jede Neigung zur Dissoziation. In Lösung bildet er mit Pikrinsäure kein Pikrat; nicht einmal eine Rotfärbung tritt auf, was der Fall sein müßte, wenn er in Lösung zum Teil in Benzochinon und Anthracen gespalten wäre. Auch unter der Analysen-Quarzlampe zeigt die Lösung keine Fluorescenz. Desgleichen läßt sich in ihr auch kein Benzochinon nachweisen. Mit Anilin tritt keine Reaktion ein, erst bei längerem Erhitzen in siedendem Anilin entsteht eine schwach rotbraune Färbung, die jedoch auf andere Ursachen zurückzuführen ist. Auch das Ergebnis der Mikro-molekulargewichts-Bestimmung in schmelzendem Campher gibt keinen Anhaltspunkt dafür, daß bei dieser relativ hohen Temperatur eine Spaltung in die Komponenten eintritt. Die Verbindung liefert, in Eisessig mit überschüssiger Chromsäure oxydiert, Anthrachinon.

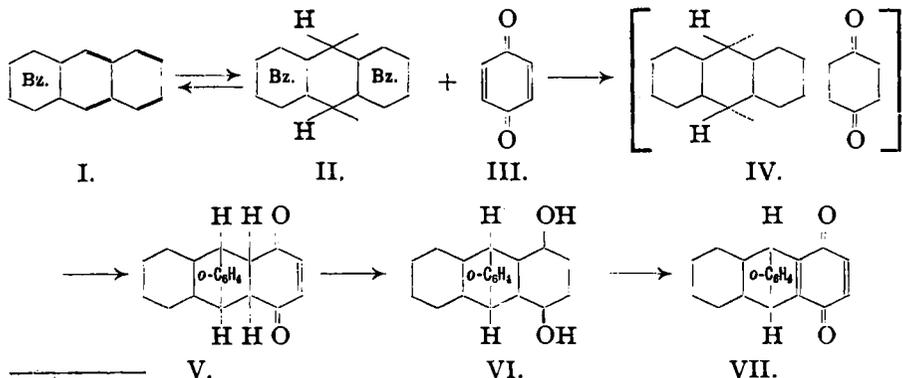
Ihr Absorptionsspektrum im Ultraviolett zeigt keine Ähnlichkeit mehr mit dem des Anthracens. Die Absorptionskurve ist nach dem ultra-

¹⁾ B. 63, 2967 [1930].²⁾ Monatsh. Chem. 48, 269 [1922].

violetten Teil des Spektrums verschoben und kommt nun zwischen der des Anthracens und des Dihydro-anthracens zu liegen, woraus hervorgeht, daß die Verbindung aus Benzochinon und Anthracen sich in einem Zustand größeren Valenz-Ausgleichs befindet als Anthracen. Sie ähnelt in ihrer Detaillosigkeit stark der Verbindung aus 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyd und Benzochinon, die etwas mehr nach dem sichtbaren Teil des Spektrums zu liegt, ein Effekt, der durch die Anellierung zweier Benzolringe an den Anthracen-Rest zustande kommt.

Da nach dem eben Gesagten die Verbindung der Prüfung auf die Kriterien der molekularen Bindung nicht standhält, dürfte wohl kein Zweifel mehr bestehen, daß ihr die Konstitution eines Chinhydrons nicht zukommt.

Während, wie schon erwähnt, die Verbindung aus Anthracen und Benzochinon bei der Oxydation in Eisessig mit einem Überschuß von Chromsäureanhydrid Anthrachinon liefert, erhält man bei vorsichtiger Oxydation mit demselben Mittel in verdünnter Lösung, je nach der Krystallgröße, einen gelben bis braunroten Körper, der ebenfalls die Eigenschaften eines Chinons zeigt. Er reagiert, in Eisessig gelöst und mit Phenylhydrazin versetzt, unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung unter Bildung eines farblosen Hydrochinons, das man auch mit Hydrosulfit erhält. Ferner setzt er aus einer Lösung von Jodkalium in Eisessig Jod in Freiheit. Desgleichen gibt er mit Hydrochinon ein in fast schwarzen Nadeln krystallisierendes Chinhydron. Mit Anilin reagiert er in der Kälte unter Rotfärbung, die beim Erhitzen nach Violetrot umschlägt, anscheinend unter Bildung eines Anilino-chinons und liefert bei der Oxydation mit überschüssiger Chromsäure in Eisessig Anthrachinon, ebenso wie das Ausgangsmaterial, von dem es sich nach dem Ergebnis der Elementaranalyse durch den Mindergehalt von 2 Wasserstoff-Atomen unterscheidet. Nach der Feststellung, daß dieser neue Körper ein Chinon und nach dem Ergebnis der Oxydation ein *meso*-substituiertes Anthracen ist, bleiben für seine Konstitution noch drei Möglichkeiten offen und zwar die eines 2,3-, 2,5- und 2,6-disubstituierten *p*-Benzochinons. Zugunsten der ersten Formel entschieden die überraschenden Versuchs-Ergebnisse, daß die Verbindung aus Benzochinon und Anthracen sich gegenüber Eisessig mit einer Spur Bromwasserstoff und Essigsäure-anhydrid in genau derselben Weise verhält, wie die Verbindungen aus Dienen und Chinon von O. Diels und K. Alder³⁾. So entsteht beim Kochen mit Eisessig und einer



³⁾ A. 460, 98 [1928]; B. 62, 2337 [1929].

Spur Bromwasserstoff aus dem Anthracen-Benzochinon, wie die Verbindung V in Anlehnung an die Bezeichnungsweise von O. Diels und K. Alder benannt werden möge, das Hydrochinon VI, das auch aus dem Chinon VII durch Reduktion erhalten werden kann. Mit Essigsäure-anhydrid entsteht aus V das Hydrochinon-diacetat.

Überraschend ist, und nicht vorauszusehen war die Tatsache, daß bei der Reaktion zwischen Benzochinon und Anthracen dieses die Stelle aliphatischen Diens zu vertreten vermag. Das Anthracen, und wie weitere Arbeiten ergeben haben, auch seine Derivate, nehmen damit unter allen aromatischen Kohlenwasserstoffen eine Ausnahmestellung ein, die ihnen durch das Auftreten freier Valenzen an den 9- und 10-Stellungen gegeben ist. Wie schon Kremann und Mitarbeiter (l. c.) an Schmelzpunkts-Diagrammen festgestellt haben, geben Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Triphenylmethan und Phenanthren mit Benzochinon keine Verbindungen. Diese Reaktion dürfte wohl vom chemischen Standpunkt aus die stärkste Stütze für die modifizierte *o*-chinoide Formulierung des Anthracens sein.

Weitere Beobachtungen lassen es unwahrscheinlich erscheinen, daß das Benzochinon-Anthracen und wohl auch die Kondensationsprodukte der Dien-Synthesen direkt aus ihren Komponenten entstehen, vielmehr dürften sich dabei erst chinhydron-artige Verbindungen bilden. Wie oben schon mitgeteilt, kann bei der Einwirkung von Anthracen auf Benzochinon eine Rotfärbung bemerkt werden, die späterhin wieder vergeht und die dem Chinhydron VI zukommen dürfte. Ähnliche Beobachtungen haben O. Diels und K. Alder (l. c.) machen können, da sie auch bei ihren Dien-Synthesen vorübergehende Färbungen beschreiben, und besonders R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg⁴⁾ bei Polyenen. Es gelang zwar nicht, die rote Verbindung aus Anthracen und Benzochinon darzustellen, wohl aber kann aus *meso*-Diphenyl-anthracen und Benzochinon ein schön krystallisierter roter Körper erhalten werden, der ganz die Kennzeichen eines Chinhydrons hat, d. h. er dissoziiert in Lösung und spaltet sich beim Erhitzen unter Absublimieren des Benzochinons quantitativ in seine Komponenten. Eine weitere Kondensation wie beim Anthracen findet nicht statt. Da nun aber nach dem heutigen Stand der Chinhydron-Frage zur Bildung eines Chinhydrons stets eine chinoide und eine hydrochinoide Komponente gehören, wäre es wohl widersinnig, annehmen zu wollen, daß das Anthracen, bzw. das Diphenyl-anthracen, in den roten Verbindungen in *o*-chinoider Form vorliegt, denn dann würden ja zwei chinoide Körper ein Chinhydron miteinander bilden. Vielmehr werden die beiden im radikalischen Zustand in Reaktion treten. Die rote Färbung wäre dann ein Gemisch der Färbungen der dissoziierten Komponenten in diradikalischer Form. Die Neigung, als Diradikal aufzutreten, ist beim *meso*-Diphenyl-anthracen schon von Ingold und Marshall⁵⁾ festgestellt worden, desgleichen ist von W. Schlenk⁶⁾ wiederholt angenommen worden, daß das Anthrahydrochinon-Natrium sich je nach der Temperatur mehr oder weniger im radikalischen Zustand befindet. Gerade dieses steht, was seine Oxydierbarkeit anbetrifft, nicht hinter einem Radikal zurück. Auch entsteht bei seiner

⁴⁾ Helv. chim. Acta 13, 11 [1930]; B. 63, 2662 [1930].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 3080.

⁶⁾ Schlenk u. Weickel, B. 44, 1182 [1911]; Schlenk u. Bergmann, A. 463, 179 [1928].

Oxydation Natriumsuperoxyd⁷⁾, was auf die primäre Bildung eines Peroxyds hindeutet.

Nach dem eben Gesagten kommt also auch den früher beschriebenen Produkten aus 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyl und Benzochinon bzw. Chloranil nicht die Formel von Hydrochinon-äthern zu, sondern die eines 2,3,6,7-Dibenzanthracen-Benzochinons (X) bzw. 2,3,6,7-Dibenzanthracen-Chloranils (XI). Wahrscheinlich ist auch dem von J. Schmidlin, J. Wohl und H. Thommen⁸⁾ dargestellten Kondensationsprodukt aus Triphenyl-methyl und Benzochinon die Konstitution eines am Kohlenstoff substituierten Benzochinons, statt der eines Hydrochinon-äthers zuzuschreiben, da ja auch die Kondensationsprodukte aus Dienen und Benzochinonen unter Umständen in ihre Komponenten zu dissoziieren vermögen^{8a)}.

Anders als die Reaktion zwischen Benzochinon und Anthracen verläuft die Einwirkung von Chloranil auf Anthracen. Es ist bekannt, daß Chloranil mit aromatischen Kohlenwasserstoffen chinhydron-artige Additionsprodukte von tiefer Färbung gibt⁹⁾, die in manchen Fällen isoliert werden konnten, deren Existenz in anderen aus tieffarbigen Schmelzen oder Lösungen von Chloranil und Kohlenwasserstoffen hervorgeht. Beim Anthracen war durch P. Pfeiffer (l. c.) beobachtet worden, daß es beim Schmelzen mit Chloranil eine blaue Schmelze bildet, aus der beim Erkalten die Komponenten unter Entfärbung unverändert auskrystallisieren. Es wurde nun gefunden, das die blauen bis blaugrünen, heißen Lösungen von Chloranil und Anthracen in Xylol oder Eisessig, die beim Erkalten ihre Färbung vollkommen verlieren, dabei nicht nur die Komponenten wieder ausscheiden, sondern in geringen Mengen auch einen gelben Körper, dessen Ausbeute steigt, wenn man die Lösung etwas länger kocht, und den man durch mehrfache fraktionierte Krystallisation nur schwierig vom Chloranil und Anthracen abtrennen kann. Etwas bequemer erhält man ihn, wenn man die schon von P. Pfeiffer (l. c.) beschriebene grünblaue Schmelze eines Gemisches von Chloranil und Anthracen im Vakuum einer fraktionierten Sublimation unterwirft. Es gelingt hier, aus dem am schwersten flüchtigen Teil des Sublimats einen in gelben bis orange-gelben Nadeln krystallisierenden Körper zu gewinnen, der wie das *endo*-9,10-*o*-Phenyl-9,10-dihydro-1,4-anthrachinon (VII) die Eigenschaften eines Chinons zeigt und dessen Analysen-Werte sich von diesem durch den Mehrgehalt zweier Atome Chlor an Stelle zweier Atome Wasserstoff unterscheiden. Wie dieses liefert er bei energischer Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Anthrachinon. Die beiden Chlor-Atome haben also demnach ihren Sitz im Benzochinon-Rest, was für ihn die Konstitution eines *endo*-9,10-*o*-Phenyl-2,3-dichlor-9,10-dihydro-1,4-anthrachinons (VIII)

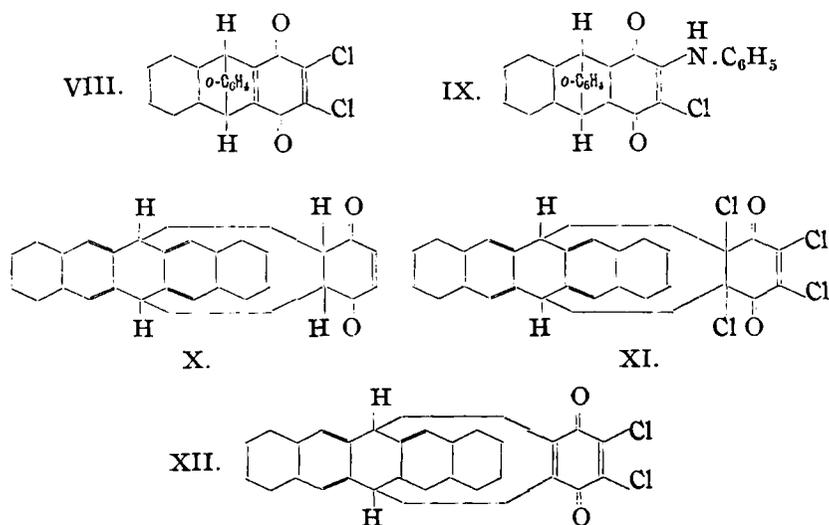
⁷⁾ K. H. Meyer, A. 379, 55 [1911].

⁸⁾ B. 43, 1298 [1910].

^{8a)} Anmerkung bei der Korrektur: Das Gleiche muß dann auch für die Verbindung aus Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyl und *p*-Benzochinon von R. Scholl, B. 64, 1164 [1931], gelten. Nur hat abgesehen davon die Reaktion mit der Verbindungsfähigkeit des Anthracens mit *p*-Benzochinon gar nichts zu tun, da das Radikal zumindest schon kurz vorher seinen „Anziehungspol“ in der Stellung 10 am Oxy-Sauerstoff abgesättigt haben und als Radikal mit 3-wertigem C-Atom in der Stellung 9 vorliegen muß, wie aus dem Verhältniß Radikal: Chinon = 2:1 hervorgeht, das andernfalls 1:1 oder 2:3 sein müßte.

⁹⁾ Haack, B. 42, 4594 [1909]; P. Pfeiffer, A. 404, 5 [1914], 412, 293 [1916].

wahrscheinlich macht. Diese Konstitutionsformel konnte dadurch sichergestellt werden, daß es sich durch direkte Chlorierung von *endo*-9.10-*o*-Phenylen-9.10-dihydro-1.4-anthrachinon (VII) und aus Benzochinon-Anthracen (V) gewinnen läßt. Ein ähnliches Zwischenprodukt wie XI, das aus 2.3, 6.7-Dibenzanthracen-9.10-diyl und Chloranil erhalten wird, kann hier nicht gefaßt werden.



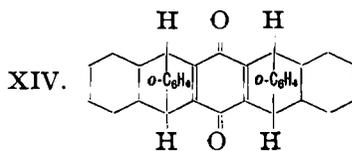
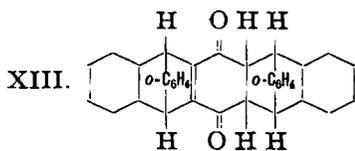
Wie in der VII. Mitteil. (l. c.) beschrieben wurde, entsteht bei der Einwirkung von Chloranil auf 2.3, 6.7-Dibenzanthracen-9.10-diyl neben dem gelben Körper XI noch ein braunroter und aus diesem beim Erhitzen mit Eisessig ein hellrotes Produkt. Während über die Konstitution des braunroten Produktes, deren Feststellung wohl auch zu gleicher Zeit die Aufklärung über den Bildungs-Mechanismus des dichlorierten Chinons VIII aus Chloranil und Anthracen bringen würde, noch Unsicherheit herrscht, erscheint nunmehr die des aus ihm durch Kochen mit Eisessig entstehenden hellroten Produktes mit hoher Wahrscheinlichkeit aufgeklärt. Es zeigt nämlich die gleichen Reaktionen und ein ähnliches Absorptionsspektrum im Ultraviolett wie das dichlorierte Chinon VIII und unterscheidet sich demnach mit seiner Formel XII von diesem nur durch die Anellierung zweier Benzolringe. Die Summenformel $C_{28}H_{14}O_2Cl_2$ enthält zwei Wasserstoff-Atome mehr als die früher der Berechnung der Analyse zugrunde gelegte und paßt damit besser auf die damals gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoff-Werte.

In dem *endo*-9.10-*o*-Phenylen-2.3-dichlor-9.10-dihydro-1.4-anthrachinon (VIII) läßt sich ein Chlor-Atom mit Anilin in Eisessig-Lösung durch eine Anilino-Gruppe austauschen. Dieses in gepulverten Zustande tiefgrüne, in Lösung rotviolette Anilino-chinon (IX) gibt mit alkalischem Hydrosulfit eine farblose, küpen-artige Lösung, aus der es mit Luft wieder ausfällt.

Durch Einwirkung von Brom auf die siedenden Lösungen von V und VII kann leicht ein, dem chlorierten Chinon ähnliches, dibromiertes Chinon

erhalten werden, das sich diesem in seinen Reaktionen ganz analog verhält. Bemerkenswert ist, daß bei diesen Halogenierungen stets nur die verfügbaren Wasserstoff-Atome im Chinon-Rest ersetzt werden und nicht die beiden *meso*-Wasserstoffe im Anthracen-Rest. Anscheinend lassen sich diese Wasserstoffe nicht so durch Halogene ersetzen, wie aus der Bildungsweise des gechlorten Chinons VIII aus Chloranil und Anthracen hervorgeht, bei der man eigentlich erwarten müßte, daß ein Körper entstände, bei dem eines dieser beiden Wasserstoffe durch Chlor ersetzt ist, während sich in nicht ganz durchsichtigem Reaktionsverlauf das dichlorierte Chinon VIII bildet und das noch übrigbleibende Chlor-Atom wahrscheinlich das Lösungsmittel oder einen Teil des Anthracens chloriert. Daß bei den *meso*-halogenierten Dihydroanthracen-Derivaten in der Tat eine gewisse Neigung zu Halogen- neben Halogenwasserstoff-Abspaltung besteht, ist schon am Anthracen-9.10-dibromid¹⁰⁾ beobachtet worden. Die grün bis grünblauen Färbungen, die Anthracen und Chloranil, auch Anthracen und Bromanil in heißer Lösung und in der Schmelze zeigen, sind wohl auf dieselben Ursachen zurückzuführen, wie die der oben beschriebenen Molekülverbindungen aus Anthracen bzw. *meso*-Diphenyl-anthracen und Benzochinon.

Versuche, den allen diesen Verbindungen zugrunde liegenden Stamm-Kohlenwasserstoff, das *endo*-9.10-*o*-Phenylen-9.10-dihydro-anthracen aus dem Hydrochinon VI oder dem Chinon VII durch Zinkstaub-Destillation darzustellen, scheiterten. Unter verschiedenen Versuchs-Bedingungen wurden nur Anthracen und Hydrochinon erhalten. Die thermische Spaltung tritt also schon ein, bevor die Hydroxyle reduziert werden.



Das *endo*-9.10-Phenylen-9.10-dihydro-1.4-anthrachinon (VII) läßt sich ähnlich wie Benzochinon nochmals mit Anthracen zur Verbindung XIII kondensieren, die besonders leicht in Eisessig-Lösung mit Brom zum 1.4, 5.8-[Di-*o*-phenylen]-2.3, 6.7-dibenzanthrachinon (XIV) oxydiert wird. Dieses sehr hochschmelzende, orangegelbe Chinon zeigt infolge seines hydro-aromatischen Charakters keinerlei Ähnlichkeit mit dem ihm zugrunde liegenden, nicht verküpbaren 2.3, 6.7-Dibenzanthrachinon, vielmehr wird es durch Phenyl-hydrazin in Eisessig oder Jodkalium wie Benzochinon leicht zu dem entsprechenden Hydrochinon reduziert, dessen alkalische Lösung luft-oxydabel ist.

Anzeichen dafür, daß alle hier beschriebenen Körper in *trans*- und *cis*-Form vorkommen können, wie das bei Dihydro-anthracen-Derivaten möglich ist, konnten nicht beobachtet werden. Nach Modell-Betrachtungen ist wahrscheinlich, daß sie nur der *cis*-Reihe angehören.

¹⁰⁾ E. de Barry Barnett u. Matthews, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 43, 530 [1924].

Ich bitte die geehrten Fachgenossen, mir das Gebiet der Einwirkung von Chinonen und Maleinsäure-anhydrid¹¹⁾ auf Anthracen und seine Abkömmlinge zur ungestörten Bearbeitung zu überlassen.

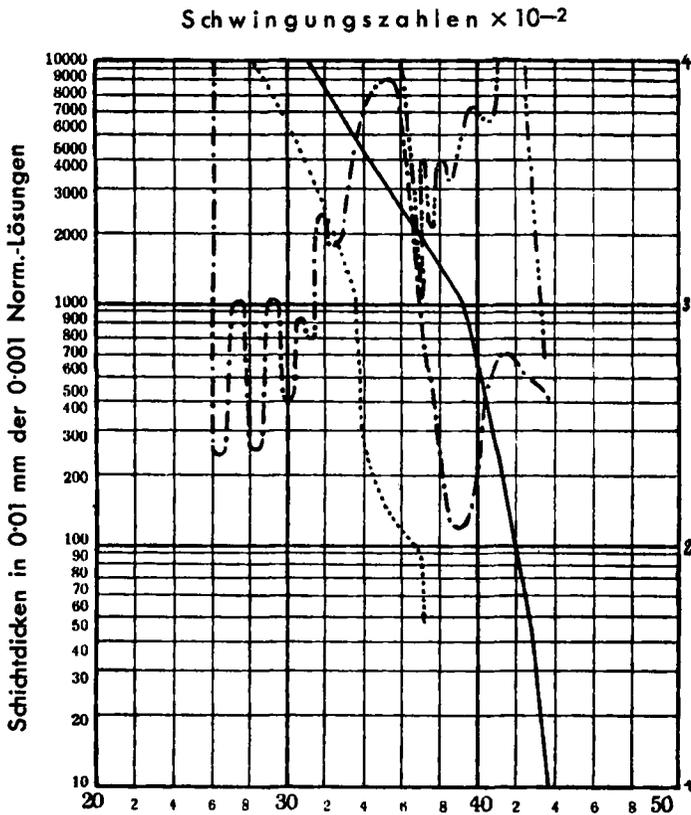
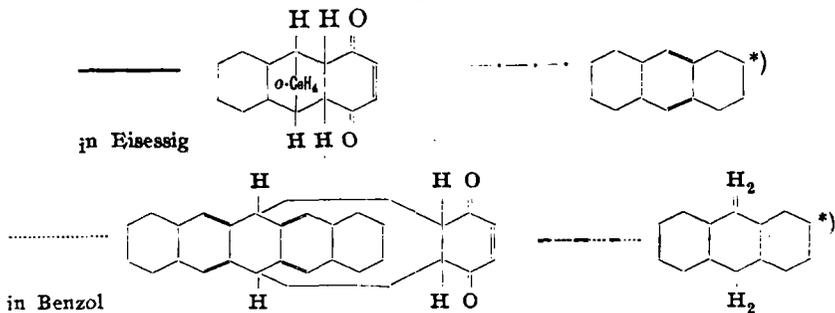


Fig. 1.



*) Barnett, Cook und Ellison; The Absorption Spectra of Anthracene Derivates, Journ. chem. Soc. London. 1928, 886.

¹¹⁾ Wie noch mitgeteilt werden wird, gehen die Umsetzungen mit letzterem besonders glatt.

Beschreibung der Versuche.

Benzochinon-Anthracen (V).

18 g Anthracen und 11 g *p*-Benzochinon werden in 100 ccm Xylol $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Stdn. zum Sieden erhitzt. Zuerst tritt eine Rotfärbung auf, die aber

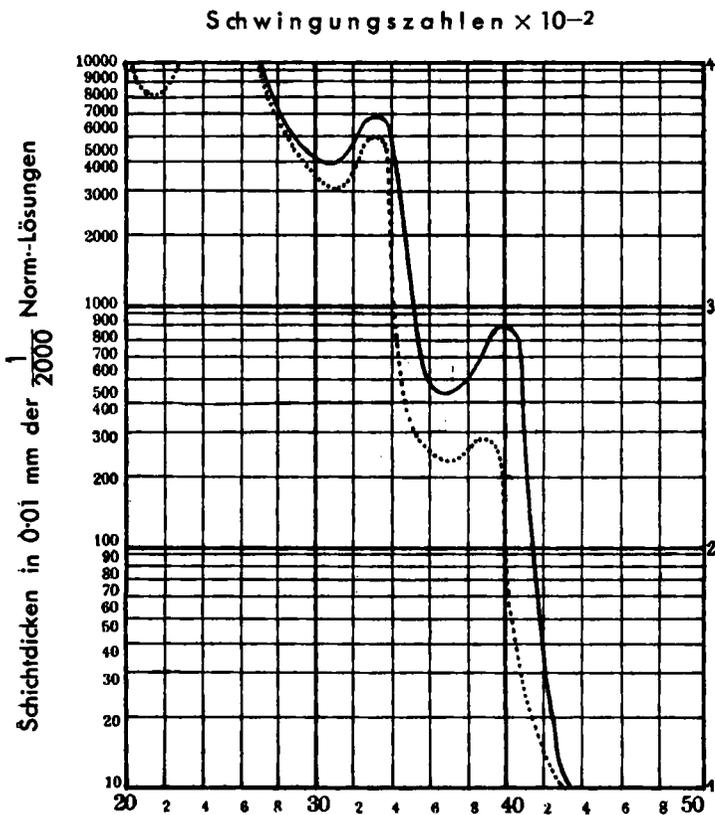
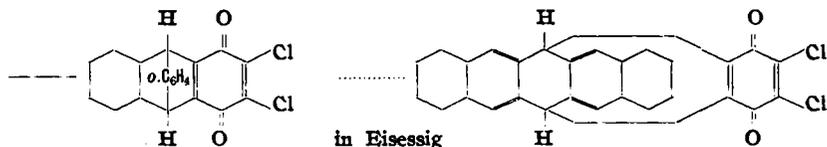


Fig. 2.



später fast ganz verblaßt. Teilweise schon in der Hitze krystallisieren 27 g Benzochinon-Anthracen aus. Es bildet große, derbe, schwalbenschwanzartige, schwach gelbe Krystalle, die sich nach wiederholtem Umkrystallisieren bei $207^{\circ 12)}$ gelb, bei 210° rot färben, sintern und bei 250° verkohlen, ohne durchgeschmolzen zu sein. Kremann (l. c.) gibt für sein äquimolekulares Chinhydron den Schmp. 196° an. Mit konz. Schwefelsäure bilden die

¹²⁾ Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

Krystalle eine olivgrüne Lösung, die nach einiger Zeit schmutzigbraun wird. Beim Versetzen mit Wasser konnte kein Niederschlag beobachtet werden. Es ist also anscheinend Sulfonierung eingetreten. Mit Anilin bildet der Körper eine fast ungefärbte Lösung, die erst bei längerem Kochen langsam rötlich wird. Vermischt man die Lösung in heißem Benzol mit Pikrinsäure, so tritt keine Rotfärbung auf, und die Substanz krystallisiert unverändert wieder aus. Bei der Oxydation mit einem Überschuß an Chromsäure in siedendem Eisessig entsteht Anthrachinon, das durch Schmp. und Küpe nachgewiesen wurde. Der Körper zeigt in festem Zustand unter der Analysen-Quarzlampe eine schwachbraune Fluorescenz.

24.99 mg Sbst.: 77.05 mg CO₂, 11.25 mg H₂O. — Molekulargewichts-Bestimmung (Mikro-Rast*) 0.275 mg Sbst. in 2.558 mg Campher: $\Delta = 14^{\circ}$.

C₂₀H₁₄O₂. Ber. C 83.88, H 4.93, Mol.-Gew. 286.11.
Gef. „ 84.09, „ 5.04, „ 307.

* Die Schmelze färbt sich nach öfterem Wiederauftauen infolge Zersetzung bräunlich, ohne daß sich der Schmp. nennenswert ändert.

endo-9.10-*o*-Phenylen-9.10-dihydro-1.4-anthrachinon (VII).

Zu 5.7 g Benzochinon-Anthracen in 100 ccm Eisessig werden 2.5 g Chromsäure-anhydrid, in wenig Wasser gelöst, langsam zutropfen gelassen. Meistens scheidet sich schon in der Hitze das Chinon krystallin aus. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und mit etwas Eisessig gewaschen. Ausbeute 5 g. Aus der Mutterlauge kann man noch etwas Chinon gewinnen, dem aber etwas Anthrachinon beigemischt ist. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Xylol gibt es braunrote Krystalle, die je nach der Art des Erhitzens bei 289–294° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung schmelzen. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich braun, nach längerem Stehen wird die Lösung grün. Phenyl-hydrazin in Eisessig liefert unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung das entsprechende Hydrochinon (VI), das auch mit alkalischem Hydrosulfit erhalten werden kann. Das Chinon setzt beim Erwärmen mit Jodkalium in Eisessig Jod in Freiheit. Bei der Oxydation mit überschüssiger Chromsäure in siedendem Eisessig liefert es Anthrachinon, das durch Schmp. und Küpe erkannt wurde. Mit Hydrochinon in Xylol-Lösung entsteht ein in fast schwarzen Nadeln krystallisierendes Chinhydrone.

24.34 mg Sbst.: 75.43 mg CO₂, 9.18 mg H₂O. — Molekulargewichts-Bestimmung (Mikro-Rast): 0.328 mg Sbst. in 2.996 mg Campher: $\Delta = 13.5^{\circ}$.

C₂₀H₁₂O₂. Ber. C 84.48, H 4.26, Mol.-Gew. 284.10.
Gef. „ 84.52, „ 4.22, „ 324.

endo-9.10-*o*-Phenylen-1.4-dioxy-9.10-dihydro-anthracen (VI).

2 g *endo*-9.10-*o*-Phenylen-9.10-dihydro-1.4-anthrachinon (VII) werden in 60 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit Phenyl-hydrazin versetzt, bis die stürmische Stickstoff-Entwicklung aufgehört hat. Die erst gelbe Lösung wird dunkelrotbraun, was vielleicht auf die Bildung eines Chinhydrone hinweist, hellt sich aber nach weiterer Zugabe von Phenyl-hydrazin wieder auf. Das Hydrochinon scheidet sich schon in der Hitze in farblosen Nadeln aus. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und mit Eisessig gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig

erhält man farblose, kurze Nadeln, die sich bei 340° dunkel färben und bei 345° unter Zers. schmelzen. Konz. Schwefelsäure erteilen sie keine charakteristische Färbung. Verd. Natronlauge löst schon leicht in der Kälte. Diese Lösung gibt, mit Luft geschüttelt, einen bräunlichen Niederschlag, der später gelb wird. Das Hydrochinon läßt sich auch durch Verküpen des Chinons mit alkalischem Hydrosulfit und Ausfällen mit Eisessig darstellen, sowie durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen der Lösung des Benzochinon-Anthracens in Eisessig mit einer Spur Bromwasserstoff. Die Zinkstaub-Destillation des Chinons und Hydrochinons liefert unter den verschiedensten Bedingungen Anthracen und Hydrochinon, die durch fraktionierte Krystallisation aus Xylol getrennt und durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert wurden. Beide wurden außerdem noch in Anthrachinon und Chinon übergeführt.

24.36 mg Sbst.: 74.63 mg CO₂, 10.56 mg H₂O.

C₂₀H₁₄O₂ (286.11). Ber. C 83.88, H 4.93. Gef. C 83.55, H 4.85.

endo-9.10-*o*-Phenylen-1.4-dioxy-9.10-dihydro-anthracen-diacetat: 5 g Benzochinon-Anthracen werden mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach vorsichtigem Versetzen mit Wasser scheiden sich farblose Nadeln aus, die aus mäßig verdünntem Eisessig umkrystallisiert werden. Ihr Schmp. liegt bei 253—254°.

28.33 mg Sbst.: 80.64 mg CO₂, 12.80 mg H₂O.

C₂₄H₁₈O₄ (370.14). Ber. C 77.81, H 4.90. Gef. C 77.63, H 5.06.

9.10-*o*-Phenylen-2.3-dichlor-9.10-dihydro-1.4-anthrachinon (VIII).

9 g Benzochinon-Anthracen werden mit 200 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und in die heiße Lösung Chlor eingeleitet. Diese färbt sich erst bräunlich, dann gelb. Beim Erkalten krystallisieren 7 g lange, orange-gelbe Nadeln aus. Beim Einengen der Mutterlauge erhält man noch 4 g eines Produktes, das nicht einheitlich ist und Prismen enthält, die das Hauptprodukt bilden können, wenn zu lange Chlor eingeleitet wurde. In derselben Weise kann der Körper auch aus dem *endo*-9.10-*o*-Phenylen-9.10-dihydro-1.4-anthrachinon gewonnen werden.

Aus Anthracen und Chloranil kann das *endo*-9.10-*o*-Phenylen-2.3-dichlor-9.10-dihydro-1.4-anthrachinon durch längeres Kochen der Komponenten in äquivalenten Mengen in Eisessig- oder Xylol-Lösung erhalten werden, wobei sich aus dem blaugrünen Reaktionsgemisch Chlorwasserstoff entwickelt. Die Aufarbeitung des Rohproduktes, das noch große Mengen Anthracen und Chloranil enthält, kann durch langwierige fraktionierte Krystallisation oder Auslesen der gelben Nadeln erfolgen. Etwas bequemer ist es, Anthracen und Chloranil im Ölbade zu verschmelzen, wobei die blaugüne Schmelze lebhaft Chlorwasserstoff entwickelt. Man erhitzt zur Beendigung des Prozesses noch etwa 20 Min. auf 260°. Nach dem Erkalten wird die Schmelze gepulvert und im Kohlensäure-Strom bei 12 mm Druck bei 200—220° der fraktionierten Sublimation unterworfen. Dabei sublimieren zuerst große Mengen Anthracen und Chloranil und zum Schluß die orange-gelben Nadeln des dichlorierten Chinons. Die nach den letzten beiden Methoden dargestellten Produkte sind mit denen, wie sie auf dem ersten und zweiten Wege erhalten werden, identisch.

endo-9.10-*o*-Phenylen-2.3-dichlor-9.10-dihydro-1.4-anthrachinon bildet, aus Eisessig krystallisiert, glänzende, orange-gelbe Nadeln, die bei 270° unter teilweiser Zersetzung schmelzen. Die erst gelbe Schmelze färbt

sich braun. Der Schmp. variiert etwas nach der Art des Erhitzens. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung VIII sehr langsam erst hellbraun, später grünlich. Bei der Krystallisation aus Xylol erhält man, wenn die Lösung langsam abgekühlt, derbe, braunrote Prismen, die Xylol enthalten, das beim Trocknen bei 110° entweicht. In siedender Natronlauge geht der Körper langsam, in alkohol. Natronlauge schneller mit hellbrauner Färbung in Lösung, wobei anscheinend Chlor durch Hydroxyl ersetzt wird. Mit Phenylhydrazin in Eisessig reagiert er unter stürmischer Stickstoff-Entwicklung.

24.73 mg Sbst.: 61.38 mg CO_2 , 6.70 mg H_2O . — 94.98 mg Sbst.: 75.88 mg AgCl.
 $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$ (353.00). Ber. C 67.99, H 2.86, Cl 20.09.
 Gef. „ 67.69, „ 3.03, „ 19.76.

endo-9.10-*o*-Phenylen-2-chlor-3-anilino-9.10-dihydro-
 1.4-anthrachinon (IX).

2 g *endo*-9.10-*o*-Phenylen-2.3-dichlor-9.10-dihydro-1.4-anthrachinon werden mit 70 ccm Eisessig und 2 ccm Anilin $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Std. zum Sieden erhitzt. Die rotviolette Lösung scheidet beim Erkalten lange, tief violett schimmernde Nadeln aus, die beim Zerreiben grün werden. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig schmelzen sie, je nach der Art des Erhitzens, bei 235 — 239° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich erst bordeauxrot, später tief grün. Mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine fast farblose, küpenartige Lösung, die beim Schütteln mit Luft das Ausgangsmaterial in Form von rotvioletten Flocken wieder abscheidet.

21.59 mg Sbst.: 60.04 mg CO_2 , 8.22 mg H_2O . — 3.144 mg Sbst.: 0.088 ccm N (21° , 764 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$ (409.60). Ber. C 76.17, H 3.94, N 3.42.
 Gef. „ 75.84, „ 4.26, „ 3.27.

endo-9.10-*o*-Phenylen-2.3-dibrom-9.10-dihydro-
 1.4-anthrachinon.

5 g Benzochinon-Anthracen werden in 100 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und so lange mit einer Lösung von Brom in Eisessig tropfenweise versetzt, bis keine nennenswerte Bromwasserstoff-Entwicklung mehr zu bemerken ist und die Färbung des Broms 10 Min. bestehen bleibt. Schon in der Hitze scheiden sich orangerote Krystalle aus, die, wenn sie aus Xylol umkrystallisiert werden, große, derbe, braunrote Prismen bilden, die 1 Mol. Xylol enthalten, das sie beim Trocknen verlieren. In Eisessig ist der Körper schwer löslich und bildet, daraus krystallisiert, orangerote Blättchen oder Nadeln. Mit Phenylhydrazin in Eisessig tritt unter stürmischer Stickstoff-Entwicklung Reduktion ein. Beim Erhitzen mit Anilin und Eisessig zum Sieden entsteht eine rotviolette Lösung, in konz. Natronlauge eine hellbraune. In konz. Schwefelsäure ist der Körper fast unlöslich. Beim Sublimieren im CO_2 -Strom im Vakuum erhält man unter teilweiser Zersetzung derbe, rote Prismen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmilzt der Körper bei 320 — 325° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung.

140.77 mg Sbst.: 120.62 mg AgBr.

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2$ (441.92). Ber. Br 36.17. Gef. Br 36.46. 2.0810 g Sbst. verlieren beim Trocknen im Vakuum bei 120° 0.4027 g Xylol. Ber. 0.4028 g.

Chinhydron aus 9.10-Diphenyl-anthracen und Benzochinon.

4 g *meso*-Diphenyl-anthracen und 6 g Benzochinon werden in etwa 60 ccm Xylol kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich sofort tiefrot, scheidet beim Erkalten große, derbe, rote Krystalle aus, die schnell mit etwas Benzol gewaschen werden. Sie sintern im zugeschmolzenen Schmp.-Rohr bei 155° und liefern bei 195° eine rote Schmelze, die beim Erkalten gelblich erscheint. Beim Versuch, sie umzukristallisieren, oder bei zu reichlichem Waschen zerfallen sie sofort in Diphenyl-anthracen und Benzochinon.

1.6534 g verlieren beim Erhitzen im Vakuum bei 150—170° 0.4096 g Benzochinon. Ber. 0.4076 g.

[*endo*-9.10-*o*-Phenylen-9.10-dihydro-1.4-anthrachinon]-
Anthracen (XIII).

28 g *endo*-9.10-*o*-Phenylen-9.10-dihydro-1.4-anthrachinon (VII) werden mit 18 g Anthracen und 400 ccm Xylol 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Während das braunrote Chinon allmählich in Lösung geht, scheiden sich schon in der Hitze die schwach gelbgrünen Krystalle des Additionsproduktes aus. Nach dem Erkalten wird abfiltriert. Ausbeute etwa 90%. Beim Umkristallisieren aus Xylol erhält man schwach gelblichgrüne Krystalle, die bei 265° unter Braunfärbung sintern, bei 370° schwarz werden, ohne zu schmelzen. Beim Schütteln der Lösung in alkohol. Kali mit Luft tritt Umlagerung und Oxydation ein. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist erst grün, dann braun.

22.76 mg Sbst.: 73.57 mg CO₂, 10.03 mg H₂O.

C₃₄H₂₄O₂ (462.18). Ber. C 88.28, H 4.80. Gef. C 88.16, H 4.93.

endo-1.4, 5.8-Di-*o*-phenylen-2.3, 6.7-dibenzanthrachinon (XIV).

10 g der vorigen Verbindung XIII werden, in 700 ccm Eisessig suspendiert, zum Sieden erhitzt. Dazu wird tropfenweise eine verdünnte Brom-Lösung in Eisessig zulaufen gelassen, bis der suspendierte Körper vollständig in Lösung gegangen ist und an seiner Stelle schöne, orangerote Nadeln des Chinons erscheinen. Nach dem Erkalten werden sie abfiltriert und in heißem Nitro-benzol gelöst. Diese Lösung wird mit dem gleichen Volumen siedenden Eisessigs versetzt. Fast sofort kristallisieren schöne, orangerote Nadeln aus, die bis 370° nicht schmelzen und sich langsam in konz. Schwefelsäure lösen, ohne ihr eine charakteristische Färbung zu geben. Mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine farblose, luft-empfindliche, küpenartige Lösung, aus der leicht ein schwerlösliches Küpen-Salz ausfällt. Auch mit Phenyl-hydrazin oder Jodkalium in Eisessig tritt Reduktion ein.

22.41 mg Sbst.: 73.07 mg CO₂, 9.00 mg H₂O.

C₃₄H₂₀O₂ (460.16). Ber. C 88.66, H 4.38. Gef. C 88.93, H 4.49.

1.4, 5.8-Di-*o*-phenylen-2.3, 6.7-dibenzanthrahydrochinon
(Hydrochinon von XIV).

Das Chinon XIV wird in Eisessig suspendiert und siedend heiß tropfenweise mit Phenyl-hydrazin reduziert, bis es vollkommen in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten kristallisieren farblose Nadeln aus, die noch aus Eisessig umgelöst werden. Bei 360—370° werden sie dunkel, ohne zu schmelzen. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich langsam rot, in verdünnter

Natronlauge sehr langsam unter Bildung eines schwerlöslichen Natriumsalzes, leichter in alkohol. Kali. Diese Lösungen sind luftempfindlich und werden über eine bräunliche Zwischenstufe unter Bildung eines gelben Niederschlags, des Chinons XVI, oxydiert.

23,66 mg Subst.: 76,35 mg CO₂, 10,23 mg H₂O.

C₃₄H₂₂O₂ (462,18). Ber. C 88,28, H 4,80. Gef. C 88,01, H 4,84.

257. H. Staudinger: Über hochpolymere Verbindungen, 53. Mitteil.¹⁾: Zur Konstitution hochmolekularer Verbindungen, speziell der Cellulose.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 11. Mai 1931.)

Eine eben erschienene Arbeit von K. Hess und Ichiro Sakurada²⁾ beginnt folgendermaßen:

„Unlängst hat H. Staudinger³⁾ seine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts bei hochpolymeren Substanzen auch auf Cellulose-Präparate ausgedehnt und kommt dabei, in Übereinstimmung mit den Vorstellungen von Sponsler, Meyer, Freudenberg und Haworth, zu der Auffassung, daß in Cellulose-Lösungen vielgliedrige Ketten-Moleküle vorliegen, deren Gliederzahl in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Präparate schwankt.“

Schon diese Einleitung bringt, wie die weiteren Ausführungen der Autoren, viele Unklarheiten, die einer Richtigstellung bedürfen. Die Vorstellungen, daß in der Cellulose lange Ketten-Moleküle vorliegen, sind bekanntlich früher häufig vertreten worden, so von Tollens, E. Fischer, Ost, Berl, Willstätter und anderen. Unklar war einmal die Art der Verknüpfung der Glucose-Reste, die durch die Arbeiten von Haworth aufgeklärt wurde. Vor allem war aber das Molekulargewicht, also die Kettenlänge, unbekannt; man konnte nicht angeben, ob 10 oder 100 oder 1000 Glucose-Reste im Cellulose-Molekül gebunden seien. Endlich, und das ist ein weiterer wesentlicher Punkt, hatte man früher über die Natur der kolloiden Lösungen von Cellulose in Schweizers Reagens und von Cellulose-Derivaten in organischen Lösungsmitteln keine genaue Vorstellung; man wußte nichts über den Aufbau der Kolloidteilchen in diesen Lösungen.

In den 1924⁴⁾ erschienenen Arbeiten über die Poly-oxymethylene wurde nachgewiesen, daß in den Molekülen dieser hochpolymeren Produkte mindestens 100 Grundmoleküle zu einer langen Kette verbunden sind. Zum erstenmal war damit der exakte Nachweis für das Vorliegen großer Moleküle in einem hochpolymeren Stoff geführt. Diese Untersuchungen wurden ausdrücklich als Modellversuche für die Konstitutions-Aufklärung der Cellulose bezeichnet. Meine diesbezüglichen Auffassungen über die Konstitution der Cellulose sind also keineswegs neueren Datums, wie man nach dem angeführten Zitat schließen könnte.

¹⁾ 51. u. 52. Mitteil. erscheint in den *Annalen*. 50. Mitteil.: *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **153**, 391 [1931].

²⁾ *B.* **64**, 1183 [1931].

³⁾ H. Staudinger, K. Frey, R. Signer, W. Starck u. G. Widmer, *B.* **63**, 2308 [1930]; H. Staudinger u. O. Schweitzer, *B.* **63**, 2317 [1930]; H. Staudinger u. H. Freudenberg, *B.* **63**, 2331 [1930].

⁴⁾ vergl. H. Staudinger u. M. Lüthy, *Helv. chim. Acta* **8**, 41 [1925]; H. Staudinger, *Helv. chim. Acta* **8**, 67 [1925].