

selbstentzündliche Flüssigkeit — Bortriäthyl — und ein krystallin erstarrendes Öl — Bortriphenyl — erhalten.

Bei einem anderen Versuche wurden die Magnesiumsalze vor der Destillation durch Wasser-Zusatz entfernt, die Äther-Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und versucht, den Rückstand im Vakuum zu fraktionieren. Zwischen 100° und 200° ging nur sehr wenig über; das Destillat bestand aus einem Gemisch von einer festen Substanz (Bortriphenyl) mit einer Flüssigkeit, die an der Luft heftig verrauchte. Das oberhalb 200° Übergehende war Bortriphenyl.

Man scheint also eine Destillation überhaupt vermeiden zu müssen. Die beim Abdestillieren des Äthers im Vakuum hinterbleibende breiige Masse enthielt vielleicht die gemischte Verbindung, jedoch gelang uns ihre anderweitige Isolierung bis jetzt noch nicht.

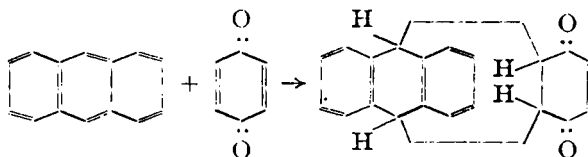
Die Untersuchungen, für deren Förderung wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft dankbar sind, werden fortgesetzt.

336. Otto Diels und Kurt Alder: Bemerkungen zu der Mitteilung von E. Clar: Über die Konstitution des Anthracens (Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, IX. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 20. Juli 1931.)

Im Juli-Heft der „Berichte“ veröffentlichte E. Clar eine Abhandlung über die Konstitution des Anthracens¹⁾. Nachdem bereits Kremann²⁾ und seine Mitarbeiter gelegentlich ihrer Untersuchungen über Chinhydrone die Existenz einer Verbindung aus Benzochinon und Anthracen nachgewiesen und als äquimolekulares Chinhydrone formuliert hatten, gelingt es Clar, die Verbindung aus Anthracen und Benzochinon durch Kochen in Xylol-Lösung zu isolieren, und er kommt auf Grund ihres Verhaltens zu dem Ergebnis, daß der Vorgang, im Gegensatz zur Kremannschen Auffassung, eine „Dien-Synthese“ des Anthracens mit Chinon im Sinne folgender Gleichung vorstellt:



Es lagert sich also das Benzochinon — in derselben Weise wie wir dies für zahlreiche „Diene“ nachgewiesen haben — in 9,10-Stellung an Anthracen an, eine Reaktion, die, wie Clar hervorhebt, „wohl vom chemischen Standpunkt die stärkste Stütze für die modifizierte *o*-chinoide Formulierung des Anthracens sein dürfte.“

Daran ist nicht zu zweifeln. Aber wir müssen in diesem Zusammenhange Wert auf die Feststellung legen, daß wir im Rahmen unserer seit Jahren durchgeführten Arbeitsreihe über „Synthesen in der hydro-aromatischen

¹⁾ B. 64, 1676 [1931].

²⁾ Monatsh. Chem. 43, 269 [1922].

Reihe³⁾ bereits vor etwa 2 Monaten eine eingehende Untersuchung über die Fähigkeit des Anthracens, Dien-Synthesen einzugehen, veröffentlicht haben. Wir haben damals gezeigt, daß eine Reihe von α,β -ungesättigten Carbonsäuren, wie Crotonsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Dibrom-maleinsäure bzw. deren Anhydride, sich glatt an Anthracen und 9.10-Dibrom-anthracen anlagern. Gleichzeitig haben wir durch das Studium der Struktur der erhaltenen Addukte den einwandfreien Nachweis erbracht, daß das Anthracen den ungesättigten Addenden in 9.10-Stellung aufnimmt, und haben die hieraus für die Konstitution des Anthracens sich ergebenden Folgerungen gezogen.

Wir sehen uns zu dieser Feststellung gezwungen durch die vom Verfasser angekündigte systematische Untersuchung über die Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid auf Anthracen und seine Abkömmlinge. Bei dieser Gelegenheit möchten wir unsere wiederholt an die Fachgenossen gerichtete Bitte nochmals aussprechen, uns den Ausbau der grundlegenden Reaktion der „Dien-Synthesen“, insbesondere die systematische Variation der beiden Komponenten und die Feststellung der Grenzen ihres Geltungsbereichs, zur ungestörten Bearbeitung zu überlassen.

337. H. Pringsheim, A. Weidinger und H. Sallentien: Diamylose und Tetraamylose; Triamylose und Hexaamylose (Beiträge zur Chemie der Stärke, XXV.¹⁾.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eirgegangen am 21. März 1931.)

I. In unserer ersten Mitteilung²⁾ zeigten wir im Jahre 1912, daß sich die Tetraamylose durch Acetylieren mit Essigsäure-Anhydrid und Chlorzink in das Hexaacetat der Diamylose umwandeln lasse, aus dem die Diamylose leicht abzuscheiden und durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser in schön krystallisierter Form zu gewinnen war. Im nächsten Jahre³⁾ machten wir die Beobachtung, daß auch die Acetylierung des Schlammes, der nachträglich als α -Hexaamylose erkannt wurde⁴⁾, auf dem gleichen Wege von dem in Wasser sehr schwer löslichen Ausgangsprodukte zu der leicht wasserlöslichen Diamylose führte.

Diese Versuche wurden in unserem Laboratorium vielseitig wiederholt. Auch Karrer⁵⁾ hat den Unterschied zwischen der Diamylose und Tetraamylose anerkannt und festgestellt, daß der Diamylose eine greifbar höhere Verbrennungswärme als der Tetraamylose zukommt. Später⁶⁾ gelang dann auch die Depolymerisation des Tetraamylose-acetats zum Diamylose-acetat durch Erhitzen des ersteren in geschmolzenem Naphthalin auf 200°; neuestens ließ sich diese Umwandlung auch durch Kochung des Tetraamylose-acetats in Chloroform-Lösung in Gegenwart geringer Mengen

¹⁾ VIII. Mittell.: Dien-Synthesen des Anthracens, Anthracen-Formel. A. 486, 191 [1931].

²⁾ XXIV. Mittell.: B. 63, 2628 [1930]. ³⁾ B. 45, 2534 [1912].

⁴⁾ B. 46, 2659 [1913].

⁵⁾ B. 55, 1428 [1922].

⁶⁾ P. Karrer u. W. Fioroni, Helv. chim. Acta 6, 395 [1923].

⁷⁾ B. 60, 1709 [1927].

⁸⁾ vergl. Dissertat. A. Wiener, Berlin 1931.