

## Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1932, Nr. 4.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

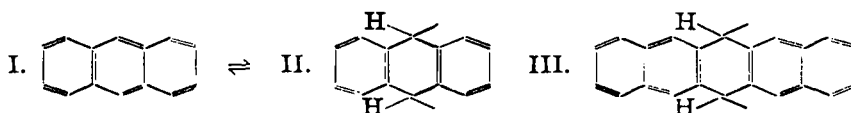
6. April.

**100. E. Clar: Über die Verteilung der Doppelbindungen in kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen (Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe, XII. Mitteil.).**

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

(Eingegangen am 3. Februar 1932.)

Durch die Synthese des tief violettblauen 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyls (III)<sup>1)</sup> und seiner Homologen wurden neue aromatische Kohlenwasserstoffe bekannt, die sich vom Anthracen ableiten und mit ihren diradikalischen Eigenschaften einen Grenzfall dieser Reihe darstellen. Anschließend an die Arbeiten über diesen Gegenstand wurde wiederholt der Auffassung Ausdruck gegeben, daß die 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyle sich nicht prinzipiell von anderen Anthracen-Derivaten unterscheiden, sondern nur graduell. Sie stellen eben, wie erwähnt, einen Grenzfall dar, und den charakteristischen Eigenschaften der Anthracen-Abkömmlinge wird demnach am besten durch die Annahme der Gleichgewichtsformel  $I \rightleftharpoons II$  Rechnung getragen.



In diesem Zusammenhang war es nun von besonderem Wert, das 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyl (III) zu spektrographieren, um im Vergleich mit anderen Anthracen-Derivaten festzustellen, wie der prozentuale Gehalt an diradikalischen Molekülen im Spektrum zum Ausdruck kommt. Bisher war es leider unmöglich, von dem 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyl eine Extinktionskurve zu erhalten, da es zu schwer löslich ist und seine Lösungen überdies gegen Luft und Licht zu empfindlich sind. Immerhin konnte die Lage der ersten drei Banden der sehr unbeständigen Lösung in Pyridin bei 580, 534 und 495  $\mu$  durch schnelle okulare Ablesung bestimmt werden.

Durch Chlorierung mit Phosphorpentachlorid in Xylol konnte aus dem Stammkohlenwasserstoff das 2,3,6,7-Dibenz-9,10-dichlor-anthracen-9,10-diyl (IV) dargestellt werden, das etwas beständiger gegen Licht und Luft und auch bedeutend leichter löslich ist als dieser. Der Verlauf der Extinktionskurve des 2,3,6,7-Dibenz-9,10-dichlor-anthracen-9,10-diyls ist

<sup>1)</sup> E. Clar u. Fr. John, B. **62**, 3021 [1929], **63**, 2967 [1930], **64**, 981 [1931].

in Fig. 1 zum Vergleich neben der des 9,10-Dichlor-anthracens<sup>2)</sup> dargestellt. Die ersten fünf Banden von links sind viel intensiver als beim An-

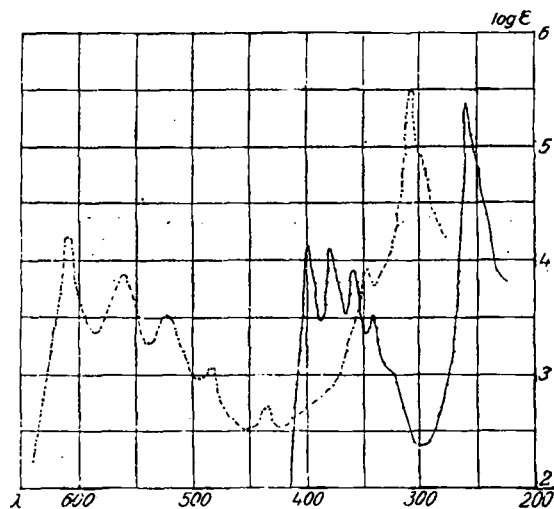
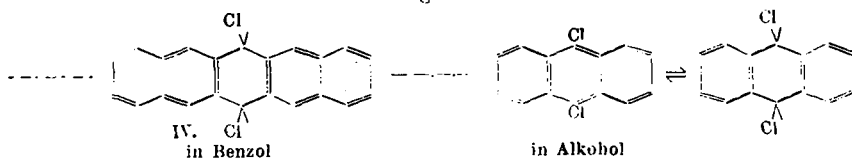


Fig. 1.



thracen und weit nach rot verschoben. Wie auch weiterhin gezeigt werden wird, werden von dieser Änderung die ersten beiden Banden mehr betroffen als die anderen, so daß das Anthracen-Spektrum nicht nur verschoben, sondern auch auseinandergezerrt wird, eine Beobachtung, die schon E. de Barry Barnett, J. W. Cook und Th. Ellison<sup>3)</sup> bei den Substitutionsprodukten des Anthracens, wo die Verschiebung in viel geringerem Maße stattfindet, machen konnten. Die Verschiebung nach rot kommt durch den Ersatz der Phenylen- durch die Naphthylengruppen zustande. Diese Beobachtung deckt sich mit den in der Triphenyl-methyl-Reihe gemachten, nur wird dort der Dissoziationsgrad gleichzeitig erhöht.

Der Dissoziationsgrad der 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyle läßt sich naturgemäß durch Molekulargewichts-Bestimmung nicht ermitteln. Aus der Beobachtung, daß sich die Färbungen ihrer Lösungen beim Erhitzen nicht vertiefen, kann man schließen, daß sie vollkommen diradikalisch sind. Im nicht-radikalischen Zustand müßten die 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-

<sup>2)</sup> Der Einfluß der beiden Cl-Atome in der *meso*-Stellung auf die Extinktionskurve des Anthracens soll hier zunächst nicht behandelt werden. An die Extinktionskurve des 2,3,6,7-Dibenz-9,10-dichlor-anthracen-9,10-diyls kann bei der Licht-Empfindlichkeit der Substanz kein allzu großer Anspruch an Genauigkeit gestellt werden. Insbesondere bei den geringeren Schichtdicken dürfte der Extinktionskoeffizient etwas höher liegen.

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 1928, 885.

diyle Abkömmlinge des unbekannten 2,3-Naphthochinons sein. L. F. Fieser<sup>4)</sup> hat durch die Messung des Oxydationspotentials des 2,3-Dioxy-naphthalins festgestellt, daß seine Dehydrierung unter Verlust nur eines Wasserstoffatoms unter Bildung eines unbeständigen einwertigen Radikals erfolgt. Er schließt daraus mit Recht, daß das 2,3-Naphthochinon überhaupt nicht existenzfähig ist. Daraus ergibt sich dann auch, daß die 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyle als ausschließlich im freien Zustand befindliche Diradikale anzusprechen sind. Da die Oxydation, die Halogenierung, die Anlagerung von Chinon und Maleinsäure-anhydrid nur an den beiden C-Atomen des Mittelringes erfolgt, reagieren die 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyle nicht nach Formel V, nach der in beiden Fällen eine 2-malige Reaktion zu erwarten wäre.

Die spektrographischen Ergebnisse führten nun zu der Vermutung, daß die Intensität der Anthracen-Banden (im folgenden als A-Banden bezeichnet) vor dem Minimum in Zusammenhang stehe mit den Reduktions-Potentialen der *o*-Chinone, von denen sich die Ring-Systeme ableiten. Die Reduktionspotentiale der *o*-Chinone sind in mehreren Arbeiten von L. F. Fieser und Mitarbeitern<sup>5)</sup> genau bestimmt worden. Sie nehmen in folgender Reihenfolge ab: 2,3-Naphtho-, *o*-Benzo-, 1,2-Phenanthren-, 3,4-Phenanthren-, 1,2-Naphtho-, 1,2-Anthra- und 9,10-Phenanthrenchinon. Diese Vermutung bestätigte sich bei der Untersuchung einer Anzahl von Anthracen-Derivaten, die so gewählt wurden, daß dem diradikalisch werdenden Kern auf der einen Seite stets nur ein unsubstituierter Benzolkern angegliedert ist. Auf diese Weise war es möglich, die optische Wirkung der auf der anderen Seite angefügten Ring-Systeme vergleichsweise festzustellen. Die Aufnahmen wurden mit den Zeißschen Spektrographen für Chemiker in der bekannten, von Scheibe angegebenen Anordnung ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich in folgenden zwei Sätzen zusammenfassen: 1. Der Extinktionskoeffizient der A-Banden steigt mit dem Prozentgehalt der im diradikalischen Zustand befindlichen Anthracen-Moleküle, der mit wachsendem Reduktionspotential der dem System zugrunde liegenden *o*-Chinone zunimmt. Die Entstehung der A-Banden wird damit allein auf die ungepaarten Elektronen an den *meso*-Stellungen der Anthracene zurückgeführt. 2. Die Tiefe der Färbung hängt ab von dem Grade der Beweglichkeit dieser Elektronen, die zunimmt mit der Valenz-Beanspruchung der mit den *meso*-Kohlenstoff-Atomen verknüpften Arylenreste.

Die Extinktionskurve des Anthracens erleidet, wenn auch in geringerem Maße, bei der Anellierung nur eines Benzolringes an die 2- und 3-Stellungen eine ganz ähnliche Veränderung (Fig. 2:  $\log \epsilon = 4.08$ , Verschiebung der ersten A-Bande gegen die des Anthracens = 99.0  $\mu\mu$ ), wie die des 9,10-Dichlor-anthracens beim Anfügen zweier Benzolkerne an die 2,3,6,7-Stellungen (Fig. 1:  $\log \epsilon = 4.2$ , Versch. = 211  $\mu\mu$ ). Das tiefgelbe 2,3-Benzanthracen VI (seine Darstellung siehe im präparativen Teil) zeigt auch schon in merklichem Maße die Eigenschaften eines Diradikals. Die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid erfolgt hier viel schneller als beim Anthracen, jedoch ist die Reaktion keine augenblickliche wie bei den 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 5219 [1930].

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1864 [1924], **51**, 3102 [1929].

diylen. Es geht auch in ganz ungewöhnlicher Weise bei der Zinkstaub-Destillation in sein Dihydroderivat über, wie es das 2.3.6.7-Dibenz-

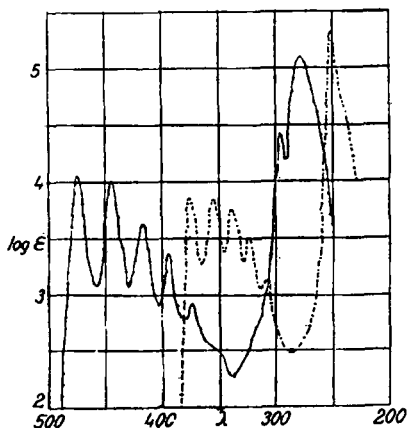
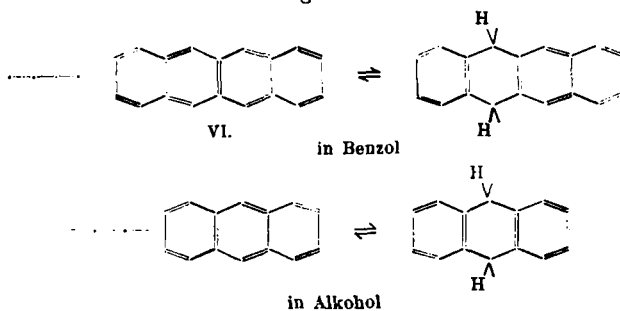


Fig. 2.



anthracen-9.10-diyl bei der Sublimation bei höherer Temperatur unter Disproportionierung tut. Nach einer Angabe von L. F. Fieser<sup>6)</sup> läßt sich 2.3-Benzanthracen in hochsiedenden Lösungsmitteln nicht wie der pentacyclische Kohlenwasserstoff mit feuchtem Sauerstoff oxydieren. Diese Oxydation gelang mir jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Schütteln seiner Lösung in Xylol unter dem Einfluß der Bestrahlung einer Quarz-Quecksilber-Lampe mit Luft. Es bildet sich dabei aber kein Peroxyd, sondern 2.3-Benzanthrachinon. Es bedarf also nur einer Aktivierung durch Licht.



Aus der Formel VI des 2.3-Benzanthracens ist nicht ohne weiteres zu ersehen, warum der Prozentgehalt der diradikalischen Form bedeutend größer sein sollte, als beim Anthracen selbst, da ja beide Kohlenwasserstoffe Abkömmlinge des *o*-Benzochinons sind. Der tatsächliche Befund zwingt aber

<sup>6)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2329 [1931].

zu der Annahme der Oscillation der *o*-chinoiden Doppelbindungen. Würden diese nämlich nach Durchlaufen des diradikalischen Zustandes nach dem 2,3-Naphthylen-Rest zu umklappen, so müßte sich dann ein nicht existenzfähiges 2,3-naphthochinoides System (Formel VII) ausbilden. Da dies nicht möglich ist, verharren zwei Elektronen an den *meso*-Stellungen länger im diradikalischen Zustand, bevor sie sich wieder unter Ausbildung der *o*-benzochinoiden Doppelbindungen stabilisieren, als beim Anthracen. Dies kommt in der gesteigerten Reaktionsfähigkeit und in der Extinktionskurve bestens zum Ausdruck.

Ein Anthracen wird also in drei Zuständen existieren können. Zum größten Teil wird es sich in dem Zustand befinden, in dem die *o*-chinoide Bindung so liegt, daß es ein Derivat eines *o*-Chinons mit möglichst geringem Reduktionspotential ist; der zweite, weniger stabile Zustand ist der, in dem die *o*-chinoiden Doppelbindungen so in das System eingefügt sind, daß es ein Abkömmling eines *o*-Chinons mit höherem Reduktionspotenzial, als das des ersteren ist. Der dritte Zustand endlich ist der diradikalische, der sich bei abnehmender Stabilität der beiden anderen erhöht.

Zu Fig. 3: Die Angliederung eines Benzolringes in der 1,2-Stellung des Anthracens bringt den Übergang des *o*-benzochinoiden Komplexes in den 1,2-naphthochinoiden mit sich. Da nun das 1,2-Naphthochinon ein viel geringeres Reduktionspotential ( $E_0 = 0.579$ ) als das *o*-Benzochinon ( $E_0 = 0.784$ ) hat, so muß sich 1,2-Benzanthracen (VIII) in geringem Maße im R-Zustand (diradikalischen) befinden. Für die einzige, noch vorhandene A-Bande sinkt  $\log \epsilon_{\max}$  auf 3.04. Die weiteren werden von der darauf fol-

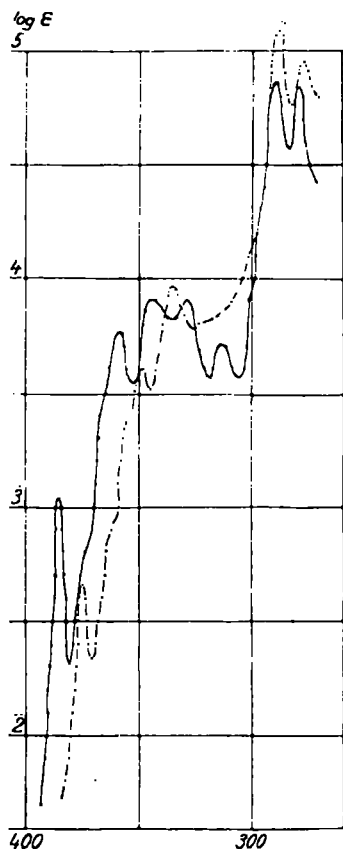
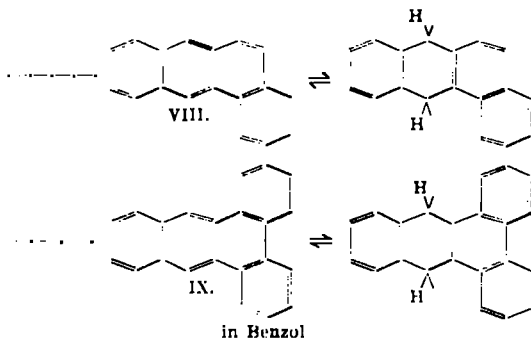


Fig. 3.



genden Absorption des 1,2-Naphthylen-Restes überdeckt. Die durch diesen bewirkte Verschiebung der ersten A-Bande beträgt gegenüber der des Anthracens  $10\text{ }\mu\mu$ , also viel weniger, als die durch den 2,3-Naphthylen-Rest bewirkte. Der Grund dieses Unterschiedes, sowie der für die merkwürdige Erscheinung, daß bei der Extinktionskurve des 2,3-Benzanthracens keine dem Naphthalin-Rest zuzuschreibende Absorption zu bemerken ist, wird weiter unten einer ausführlichen Betrachtung unterzogen.

Beim 1,2,3,4-Dibenzanthracen<sup>7)</sup> (IX) hat der  $\log \varepsilon = 2.66$  der A-Bande ein Minimum erreicht. Das 9,10-Phenanthrenchinon erreicht mit dem Potential  $E_0 = 0.471\text{ V}$  das Minimum aller einfachen o-Chinone. Die Verschiebung der A-Banden beträgt merkwürdigerweise nur  $0.5\text{ }\mu\mu$ .

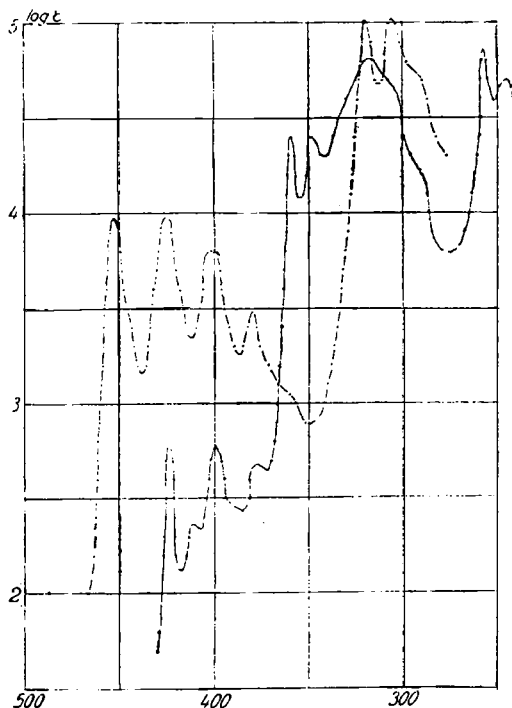
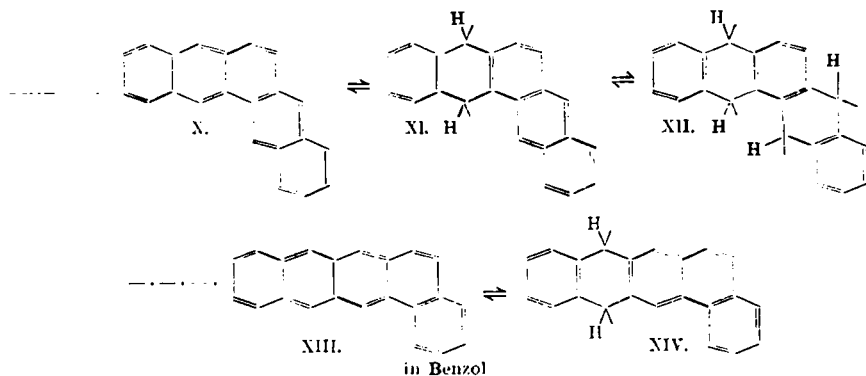


Fig. 4.



<sup>7)</sup> E. Clar, B. 62, 350 [1929].

Fig. 4: Mit dem [Naphtho-2'.3':2.3-phenanthren] (XIII)<sup>8)</sup> kehrt der Typus des 2.3-Benzanthracens wieder, was die Strukturformel, sowie den Verlauf der Extinktionskurve betrifft. Der Unterschied zwischen beiden besteht darin, daß eine Doppelbindung des 2.3-Benzanthracens hier in einen hinzukommenden Benzolring eingelagert wird. Das bedingt ein Abnehmen des Extinktionskoeffizienten auf  $\log \epsilon_{\max} = 3.98$ , sowie eine Verminderung der Verschiebung der ersten A-Banden auf  $78.0 \mu\mu$ . Das unbekannte 2.3-Phenanthrenchinon muß demnach ein geringeres Potential haben als das nicht existenzfähige 2.3-Naphthochinon und dürfte möglicherweise darstellbar sein.

Der  $\log \epsilon_{\max}$  der ersten A-Bande des [Naphtho-2'.3':1.2-anthracens] (X)<sup>9)</sup> liegt mit 2.78 zwischen denen des 1.2,3.4-Dibenzanthracens und des 1.2-Benzanthracens, wie ja auch das Potential des 1.2-Anthrachinons  $E_0 = 0.489$  V zwischen den Potentialen des 9.10-Phenanthren- und des 1.2-Naphthochinons liegt. Demnach ist dieser Kohlenwasserstoff als Abkömmling des 1.2-Anthrachinons zu betrachten, obwohl er seiner Konstitution nach nicht nur in XI sondern auch in das 4-wertige Radikal XII übergehen könnte, wofür die 2-malige Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid, sowie die Bildung eines Dichinons spricht. Vielleicht verdankt die sehr intensive Bande bei  $359 \mu\mu$  ihre Entstehung dem Zustand XII, da sie nicht der Absorption der Phenylreste zugeordnet werden kann, die erst im äußersten Ultraviolett zu erkennen ist (ab  $270 \mu\mu$  in Alkohol). Doch lassen sich, was diese beiden Zustände betrifft, sichere Angaben z. Zt. noch nicht machen. Die Valenzbeanspruchung des 1.2-Anthracenylen-Restes kommt durch eine Verschiebung von  $49.5 \mu\mu$  zum Ausdruck.

Figur 5: Bemerkenswert an der Extinktionskurve des Bianthryls (XV) (Darstellung siehe präparativen Teil) ist, daß durch die Verknüpfung zweier Anthryl-Reste der Extinktionskoeffizient der ersten A-Bande viel mehr als verdoppelt wird, ganz in Übereinstimmung mit der Exaltation in spektrographischer Hinsicht, wie sie auch bei konjugierten Doppelbindungen beobachtet wird.

Schließlich sei noch die Extinktionskurve eines so komplizierten Gebildes, wie es das [Anthraceno-2'.1':1.2-anthracen] (XVI)<sup>10)</sup> ist, betrachtet. In ihr kehrt der reine Anthracen-Typus wieder. Der Extinktionskoeffizient ist mit  $\log \epsilon_{\max} = 4.03$  für den hier 4-fach radikalischen Zustand nicht ganz doppelt so groß wie der des Anthracens, in Übereinstimmung damit, daß 2 Anthracenreste eine Doppelbindung gemeinsam haben. Möglicherweise findet auch hier eine nur 1-fache Aktivierung zu einem 2-wertigen Radikal statt. In diesem Fall würde die Valenzbeanspruchung des 1.2-Benzanthracens-Bz 3, Bz 4-diyl-Restes durch eine Verschiebung der A-Banden von  $45.0 \mu\mu$  zum Ausdruck kommen. Positive Aussagen in dieser Hinsicht lassen sich jedoch z. Zt. bei so komplizierten Körpern noch nicht machen.

Die Tabelle auf S. 511 bringt eine Übersicht über den Einfluß, den die verschiedenen Arylenreste auf die A-Banden ausüben. Wie ersichtlich, erhöht sich der Grad der Verschiebung, den die erste Anthracen-Bande gegen den roten Teil des Spektrums zu erleidet, mit der Zahl der Doppelbindungen, die nicht oder nur unvollkommen an der Ausbildung von Benzol-Kernen teilnehmen. Bemerkenswert ist, das der 9.10-Phenanthrylen-

<sup>8)</sup> E. Clar, B. 62, 1574 [1929].

<sup>9)</sup> E. Clar u. Fr. John, B. 64, 981 [1931].

<sup>10)</sup> E. Clar, H. Wallenstein u. R. Avenarius, B. 62, 950 [1929].

Rest, nach dem Grade der Verschiebung zu urteilen, nicht mehr Valenz beansprucht, als der *o*-Phenylen-Rest. Die rechte Hälfte der Tabelle bringt

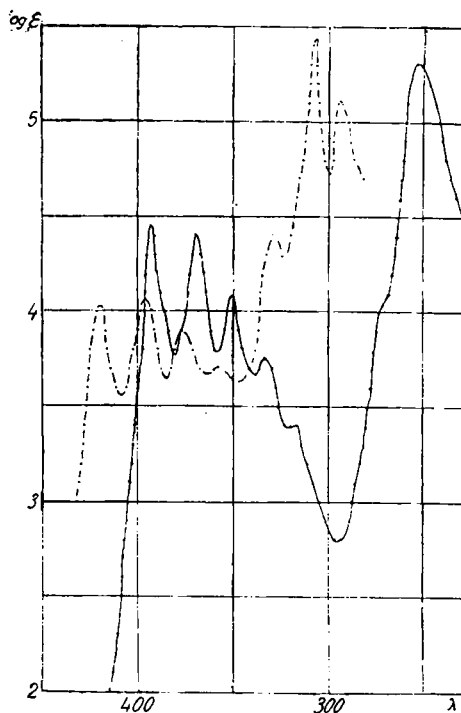
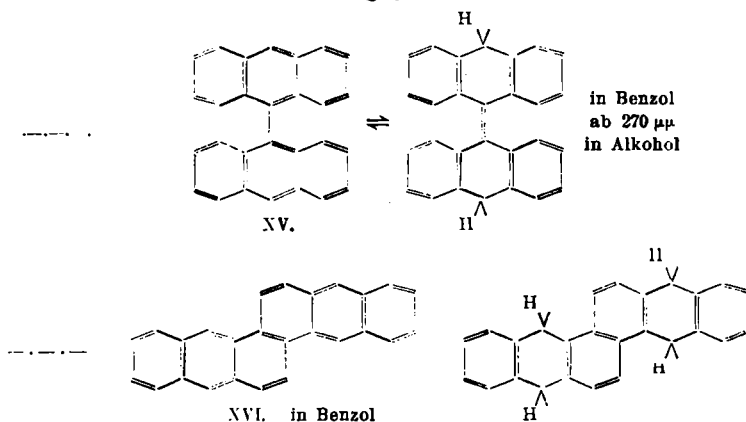


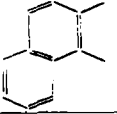
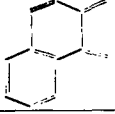
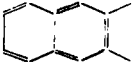
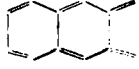
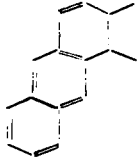
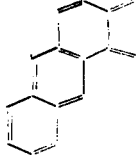
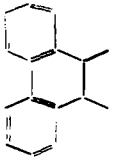
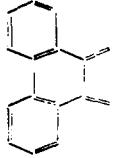
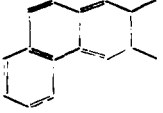
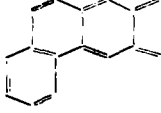
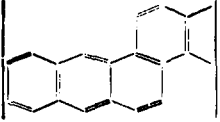
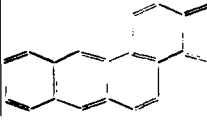


Fig. 5.



eine Gegenüberstellung der maximalen Extinktionskoeffizienten der ersten Anthracen-Banden mit den Reduktionspotentialen der dem System zugrunde liegenden *o*-Chinone. Wie ersichtlich, besteht kein merklicher Zusammenhang zwischen den verschiebenden Einflüssen der Arylenreste und denen, die Intensität der A-Banden bedingenden *o*-chinoiden Komplexe.



| Nr. | Arylen  | Lage der I. A.-Banden in $\mu\mu$ | Verschiebung gegen die des Anthracens in $\mu\mu$ | Chinoider Rest  | $\log \epsilon_{\max}^*)$ | Potentiale der <i>o</i> -Chinone $E_0$ nach Fieser in Volt |
|-----|---|-----------------------------------|---|---|---------------------------|--|
| 1   |    | 375                               | —   |    | 3.83                      | 0.784  |
| 2   |    | 385                               | 10  |    | 3.04                      | 0.579  |
| 3   |    | 474                               | 99  |    | 4.08                      | berechnet aus $\log \epsilon_{\max} = 0.865$               |
| 4   |    | 424.5                             | 49.5  |    | 2.78                      | 0.489  |
| 5   |   | 375.5                             | 0.5   |   | 2.66                      | 0.471  |
| 6   |  | 453                               | 78  |  | 3.98                      | ber. 0.83  |
| 7   |  | 420                               | 45  |  | 4.03                      | ber. 0.85  |

\*) Die Hunderstel sind geschätzt.

Werden die  $\log$  der maximalen Extinktionskoeffizienten der ersten A-Banden gegen die Reduktionspotentiale der dem System zugrunde liegenden *o*-Chinone aufgetragen (Fig. 6), so ergibt die Verbindung der erhaltenen Punkte eine Gerade. Demnach lassen sich also soweit die vorliegenden Ergebnisse einen allgemeinen Schluß erlauben, die Potentiale der *o*-Chinone aus dem maximalen Extinktionskoeffizienten der ersten Bande eines Kohlenwasserstoffes vom Anthracen-Typ durch die folgenden Gleichungen mit mäßiger Genauigkeit berechnen und umgekehrt:

$$E_0 = 0.28 (\log \epsilon_{\max} - 1), \log \epsilon_{\max} = 3.6 \cdot E_0 + 1.$$

Wie eine einfache Überlegung ergibt, müssen die Potentiale der Anthrachinone im umgekehrten Verhältnis zu den *o*-Chinonen, von denen sich die entsprechenden Anthracene ableiten, stehen. Es müssen sich also auch in dieser Hinsicht ähnliche Beziehungen zwischen Extinktionskoeffizienten und Potentialen, wie das hier geschehen ist, feststellen lassen. Darüber wird in einer besonderen Arbeit berichtet werden.

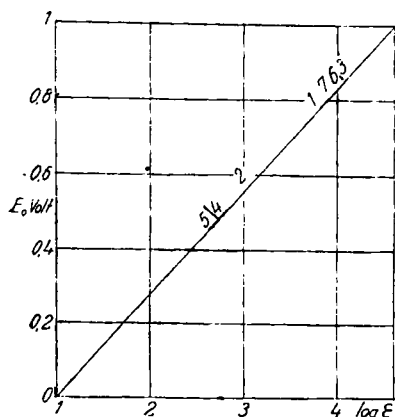


Fig. 6.

Die Zahlen auf der Geraden sind die fortlaufenden Nummern in obiger Tabelle.

Nunmehr sollen noch jene Banden der Extinktionskurven erläutert werden, die ihre Entstehung nicht dem radikalischen Zustand verdanken. So fällt besonders bei allen Extinktionskurven eine sehr intensive Bande ( $\log \epsilon_{\max} = 5$  und mehr) auf, die stets den Abschluß der Kurve bildet. Es ist eine um 40–50  $\mu\mu$  verschobene Benzol-Bande. Wird an die *meso*-Stellungen des Anthracens Maleinsäure-anhydrid angelagert, so zeigt das

entstehende Bernsteinsäure-Derivat<sup>11)</sup> (XVII) unverkennbar die Absorption eines einfachen Benzol-Derivates (Fig. 7). Das intensive Band ist jetzt in das äußerste Ultraviolett gewandert und sein Maximum mit der gewöhnlichen Arbeitsweise nicht mehr zu erfassen. Überdies treten in der Gegend von  $\log \epsilon = 3$  Banden auf, die typisch für Alkyl-benzole sind. Würde Anthracen in der nicht radikalischen Form optisch wirksam sein, so müßte, wie aus seiner Formel ersichtlich ist, in seiner Extinktionskurve auch die Absorption des Naphthalins zum Ausdruck kommen. Das Anthracen-Spektrum besteht aber nur aus den Banden, die durch den R-Zustand hervorgerufen werden und der intensiven Benzol-Bande.

In ganz ähnlicher Weise wird die Extinktionskurve des 7,7'-Dimethyl-[naphtho-2',3':1,2-anthracens] bei der 2-maligen Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid<sup>11)</sup> verändert (Fig. 8). Von der sehr detailreichen Kurve bleibt nur die Absorption der substituierten Benzol-Kerne bestehen. (Ab 270  $\mu\mu$  ist der Verlauf der Absorption des Stamm-Kohlenwasserstoffs in Alkohol angegeben, da das Dimethyl-Derivat in Alkohol fast unlöslich ist.)

Wie aus Figur 9 ersichtlich, läßt die Extinktionskurve des 1,2-Benzanthracens im dem Bereich  $\log \epsilon = 3-4$  noch einige Banden erkennen, die weder Benzol-Banden noch A-Banden sein können. Sie rühren von der Absorption des Naphthylenrestes her, denn das Anlagerungsprodukt von Maleinsäure-anhydrid (XX) gibt eine Extinktionskurve von unverkennbarem Naphthalin-Typus. Ähnliche Absorptionen, wie sie hier der Naphthalin-Komplex hervorruft, sind auch bei den Phenanthrylen-Reste enthaltenden

<sup>11)</sup> E. Clar, B. 64, 2194 [1931].

Kohlenwasserstoffen zu erkennen (s. Fig. 3). Umso auffallender ist es, daß die Extinktionskurve des 2.3-Benzanthracens (Fig. 10), sowie die des 2.3, 6.7-Dibenz-9.10-dichlor-anthracen-9.10-diyls (IV) (Fig. 1) keine Bande zeigt, die der Absorption des Naphthylen-Restes zuzuschreiben wäre. Solche Naphthalin-Banden treten jedoch sofort bei den Anlagerungsprodukten mit

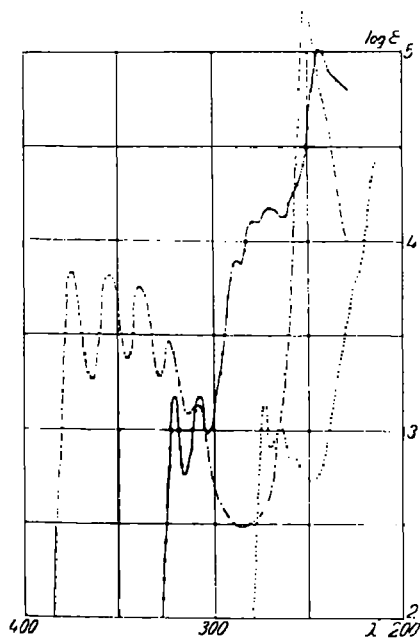
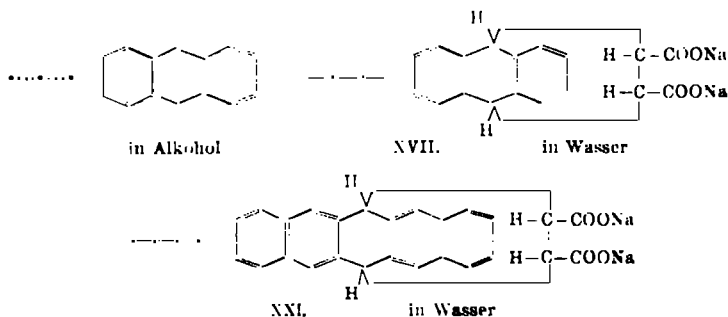


Fig. 7.



Maleinsäure-anhydrid (XIX und XXI) auf. Hieraus muß der Schluß gezogen werden, daß der Naphthylenrest in den *lin.* und *ang.* Kohlenwasserstoffen einen verschiedenen Feinbau hat. Wenn man die Annahme macht, daß die Ringsysteme an dem Mittelring des Anthracens so angegliedert werden, daß sich an der Schweißstelle eine Doppelbindung befindet, so ergibt sich daraus ohne weiteres, daß der Naphthylenrest im 2.3-Benzanthracen, sowie in den 2.3, 6.7-Dibenzanthracen-9.10-diolen unsymmetrisch gebaut ist, während er sich im 1.2-Benzanthracen vom symmetrischen Naphthalin ab-

leitet. Nur der symmetrische Naphthylenrest ruft also eine typische Naphthalin-Absorption hervor, während der unsymmetrische Naphthylenrest als

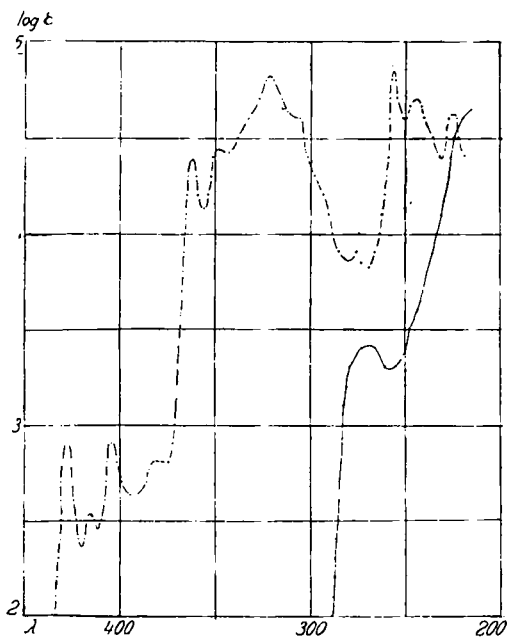
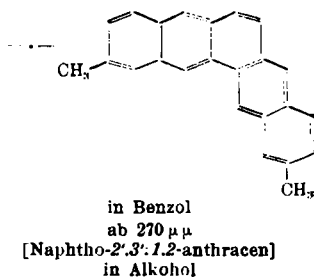
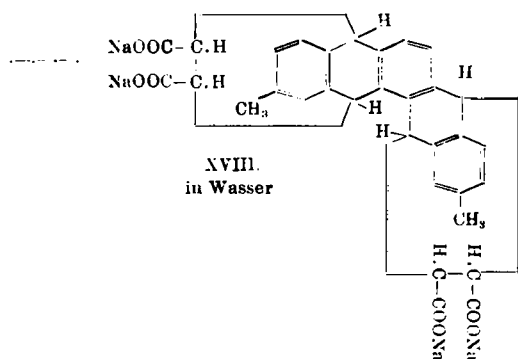


Fig. 8.



in sich geschlossenes, konjugiertes System mit 5 Doppelbindungen die eines Benzol-Derivates zeigt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Phenanthrylen-reste enthaltenden Kohlenwasserstoffen, deren Studium in dieser Hinsicht im Gange ist.

Es muß zum Schluß noch bemerkt werden, daß zwischen den hier geäußerten Ansichten und denen von Dan Radulescu und Mitarbeitern<sup>12)</sup>

<sup>12)</sup> B. 64, 2223, 2225, 2233 [1931].

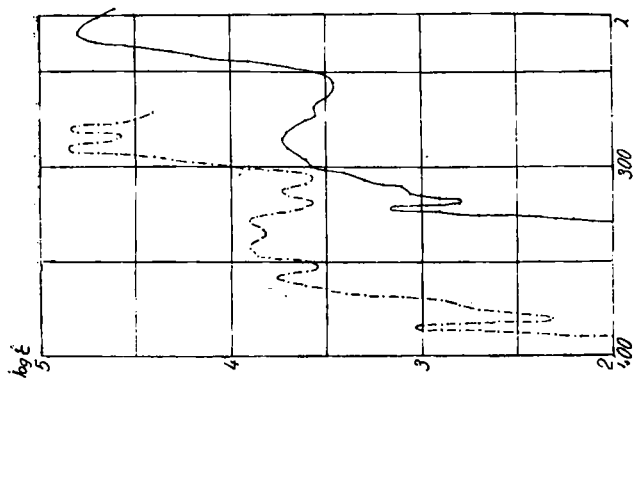
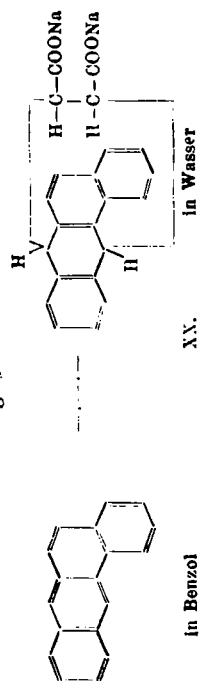


Fig. 9.



XX.

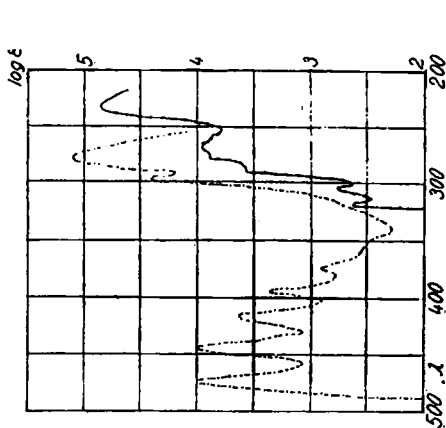
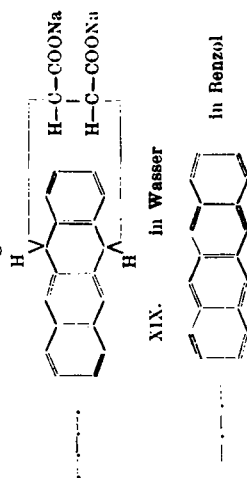


Fig. 10.



XIX.

in Renzel

die in mehreren Arbeiten nach Beendigung der vorliegenden Untersuchung erschienen sind, weitgehende prinzipielle Unterschiede bestehen. Auf eine eingehende Stellungnahme sei aus Gründen der Raum-Ersparnis verzichtet. Es sei nur unter anderem auf die Unmöglichkeit von Elektronen-Formeln hingewiesen, die eine der heute nicht mehr diskutierbaren „Anthracen-Brücke“ entsprechende Elektronen-Anordnung zeigen, ferner auf die Schlüsse, die aus einer unvollständig wiedergegebenen Extinktionskurve des Phenanthrens gezogen werden. Merkwürdigerweise wird gerade die kurzwelligste Absorption des Anthracens (Benzol-Banden) seiner chemisch aktiveren Form zugeordnet. Eine derartige Auffassung kann nach der vorliegenden Arbeit als widerlegt gelten.

#### Zusammenfassung.

1. Die Entstehung der ersten Banden im langwelligeren Gebiet der Anthracen-Abkömmlinge (A-Banden) werden auf ungepaarte Elektronen an den *meso*-C-Atomen zurückgeführt. Dieser Zustand (R-Zustand), in dem diese C-Atome Elektronen-Septette haben, steht im Gleichgewicht  $I \rightleftharpoons II$  mit den *o*-chinoiden. Der  $\log \epsilon_{\max}$  der A-Banden, und damit der prozentuale Gehalt der Anthracene im R-Zustand, nimmt zu mit steigendem Reduktionspotential der *o*-Chinone, von denen sich die Anthracene ableiten und umgekehrt. — 2. Die Verschiebung der ersten A-Bande gegen die des Anthracens ist ein Maß für die Valenz-Beanspruchung der *o*-Arylenreste. — 3. Bei mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen vom Anthracen-Typus sind die dem *o*-Phenylenelement im Anthracen ersetzenden *o*-Arylenreste dem Mittelring so angegliedert, daß die Verbindungsstelle im R-Zustande durch eine Doppelbindung gebildet wird. — 4. Der Naphthylenelement hat bei *lin.* Anellierung eine unsymmetrische, bei *ang.* Anellierung eine symmetrische Struktur.

#### Beschreibung der Versuche.

##### 2,3,6,7-Dibenz-9,10-dichlor-anthracen-9,10-diyl (IV).

Leitet man in die sehr verdünnte, rotviolette Lösung des 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyls<sup>13)</sup> Chlor ein, so entfärbt sie sich sofort. Wird sie dann zum Sieden erhitzt, so kommt die Färbung wieder. Nach nochmaliger Entfärbung mit Chlor muß etwas länger bis zur Wiederkehr der Färbung gekocht werden. Aus diesen qualitativen Versuchen ist zu entnehmen, daß sich wie beim Anthracen zuerst Chlor-Additionsprodukte von verschiedener Stabilität bilden. Mit Brom können dieselben Erscheinungen beobachtet werden. Da sich aber gasförmiges Chlor beim Arbeiten mit kleinen Mengen nicht leicht dosieren läßt, wurde Phosphorpentachlorid in siedendem Xylol verwendet. 2,8 g 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyl werden fein gepulvert und in 30 ccm siedendem Xylol suspendiert. Zu dieser Mischung läßt man allmählich 4,3 g  $\text{PCl}_5$ , die in 30 ccm Xylol aufgeschwemmt werden, zufließen. Dabei geht das violettblaue Radikal schnell mit rotvioletter Färbung in Lösung. Läßt man die zweite Hälfte der  $\text{PCl}_5$ -Suspension schnell zulaufen, so wird die Lösung fast entfärbt. Kühlt man sie in diesem Stadium ab, so scheiden sich derbe, farblose Krystalle aus, die wahrscheinlich das Additionsprodukt aus 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyl und Phosphorpentachlorid sind. Sie lassen sich jedoch nicht umkrystallisieren, denn aus ihnen entsteht bei etwa 10 Min. langem Kochen in Xylol das 2,3,6,7-Dibenz-9,10-dichlor-anthracen-9,10-diyl, das beim Er-

<sup>13)</sup> E. Clar u. Fr. John, B. 63, 2967 [1930].

kalten der Lösung in schönen, fast schwarzen, violett schimmernden Nadeln auskristallisiert. Diese werden noch mehrmals aus Xylol umgelöst; sie zersetzen sich bei raschem Erhitzen bei 305°<sup>14)</sup> unter Gasentwicklung. Beim langsamen Erhitzen sintern sie bei 300°, ohne bei höherer Temperatur zu schmelzen. Sie sind viel leichter in Xylol, Benzol und sogar Äther löslich, als das 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyl selbst. Die Lösung ist bei größerer Verdünnung blau, bei geringer permanganat-farben. Sie wird im Sonnenlicht durch Luft-Sauerstoff schnell entfärbt, immerhin aber beträchtlich langsamer als die des Stamm-Kohlenwasserstoffs. Im Dunkeln ist sie wochenlang haltbar.

Wird die in Gegenwart von Sonnenlicht durch Schütteln mit Luft oxydierte Lösung des Radikals, die dann nur noch eine schwach orange-gelbe Färbung und grüne Fluoreszenz hat, eingeeengt, so scheiden sich gelbe Kristalle aus, die nach der Reinigung durch Sublimation und Umlösen aus Pyridin, nach Schmp., Misch-Schmp. und Reaktionen mit 2,3,6,7-Dibenzanthrachinon identisch sind. Seine Bildung erfolgt wahrscheinlich über ein unbeständiges Peroxyd. Derselbe Körper wird auch erhalten, wenn das Diradikal in konz. Schwefelsäure gelöst wird. Zuerst ist eine braune Färbung zu beobachten, die bald in ein Grün und schließlich in ein prächtiges Blau mit roter Fluoreszenz übergeht. Beim vorsichtigen Verdünnen wird die Lösung erst rot, bevor sich das Dibenzanthrachinon in gelben Flocken abscheidet. Durch den Verlauf dieser beiden Oxydationen ist erwiesen, daß die beiden Chlor-Atome sich in den 9- und 10-Stellungen befinden.

Mit Benzochinon in siedendem Xylol reagiert das 2,3,6,7-Dibenz-9,10-dichlor-anthracen-9,10-diyl langsam, mit Maleinsäure-anhydrid in einigen Sekunden, in der Kälte in einigen Minuten unter Entfärbung. Die Reaktionsfähigkeit hat im Vergleich zu dem Stamm-Kohlenwasserstoff in ähnlicher Weise abgenommen, wie die des Anthracens bei der Einführung zweier Cl-Atome in die *meso*-Stellungen<sup>15)</sup>. Vermutlich wirkt die Raumerfüllung der Chlor-Atome beschützend auf die ungepaarten Elektronen. Chlor und Brom entfärben noch augenblicklich die Lösungen.

17.75 mg Sbst.: 49.35 mg CO<sub>2</sub>, 5.69 mg H<sub>2</sub>O. — 3.242 mg Sbst.: 0.680 mg Cl.  
C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub> (347.02). Ber. C 76.08, H 3.49, Cl 20.44. Gef. C 75.83, H 3.59, Cl 20.97.

### 2,3-Benzanthracen (VI)<sup>16)</sup>

wurde aus Bz-Tetrahydro-2,3-benzanthrachinon, das nach Schroeter<sup>17)</sup> sehr leicht zugänglich geworden ist, wie folgt durch Destillation über Zinkstaub und Kupferpulver unter gleichzeitiger Reduktion und Dehydrogenisation dargestellt: 1 Tl. Tetrahydro-2,3-benzanthrachinon, 4 Tle. Zinkstaub und 1 Tl. Kupferpulver werden in einer Reibschale innig gemischt, in ein großes Reagensglas aus schwerschmelzbarem Glas eingefüllt und dieses mit einem durchbohrten Kork leicht verschlossen. Die Mischung wird in wagerechter Stellung erst mäßig, dann stark mit direkter Flamme erhitzt. Dabei sublimiert das 2,3-Benzanthracen schnell nach dem kalten Ende des Reagensglases, wo es eine orangefarbene Kruste bildet.

<sup>14)</sup> Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

<sup>15)</sup> E. Clar, B. 64, 2194 [1931].

<sup>16)</sup> Diese Methode wurde unabhängig von der kürzlich von L. F. Fieser (Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2329 [1931]) mitgeteilten aufgefunden.

<sup>17)</sup> B. 54, 2242 [1921].

Diese wird wiederholt aus Xylol umkrystallisiert. Man erhält so orange-gelbe Blättchen, die bei  $341^{\circ}$  schmelzen und alle Eigenschaften des 2.3-Benzanthracens zeigen. Es reagiert in siedendem Xylol mit Maleinsäure-anhydrid viel schneller als Anthracen unter Bildung eines farblosen Körpers und wird bei Bestrahlung mit ultravioletttem Licht in xylolischer Lösung durch Luft glatt zum 2.3-Benzanthrachinon oxydiert (Schmp. und Misch-Schmp.).

#### 9.9'-Dianthryl (XV).

Bezüglich der vielumstrittenen Darstellungsvorschrift von Liebermann und Gimbel<sup>18)</sup> konnte festgestellt werden, daß ihre Durchführung stets von Erfolg begleitet ist, wenn an Stelle des ziemlich reinen Zinns, wie es von den Präparate-Firmen in den Handel gebracht wird, gewöhnliches Lötzinn im zerkleinerten Zustand zur Reduktion verwendet wird. Die Ausbeute schwankt je nach der Herkunft des Materials. Bei einer sehr großen Anzahl von Versuchen erwies sich die Vorschrift von E. de Barry Barnett und Matthews<sup>19)</sup> als zuverlässig. Es wurde stets in guter Ausbeute Dianthryl erhalten, das nach einigen Krystallisationen aus Xylol oder Toluol schwach gelbe, derbe Krystalle liefert, die Lösungsmittel enthalten, das sie bei  $100^{\circ}$  im Vakuum vollkommen verlieren. Sie schmelzen jedoch nicht bei  $360^{\circ}$  der Vorschrift entsprechend, sondern bei  $308-310^{\circ}$ , wie es scheint, nicht ganz unzersetzt. Von einem höher schmelzenden Kohlenwasserstoff konnten nicht einmal Spuren erhalten werden. Zur Darstellung eines Dianthryls vom Schmp.  $308^{\circ}$  ist obige Methode die sicherste und bequemste.

Hr. E. de Barry Barnett hat mir auf eine Anfrage wegen obiger Unstimmigkeiten in freundlichster Weise eine erklärende Mitteilung zukommen lassen, deren wesentlicher Inhalt seinem Wunsche gemäß, dem ich um so lieber nachkomme, als er damit begründet ist, anderen Fachgenossen Zeitverluste durch erfolglose Nacharbeit zu ersparen, hier angegeben sei: Die Entstehung des Kohlenwasserstoffes vom Schmp.  $360^{\circ}$  dürfte auf einer Verunreinigung des angewendeten Anthracens oder auf die besondere Methode der Darstellung des Anthrons zurückzuführen sein. Seine nach der Synthese des Dianthryls vom Schmp.  $312^{\circ}$ <sup>20)</sup> aufgetretenen Bedenken in Bezug auf die Konstitution des hochschmelzenden Kohlenwasserstoffes wurden durch die Bestätigung der Angaben der Arbeit durch W. Schlenk und E. Bergmann<sup>21)</sup> zerstreut. Der Körper vom Schmp.  $360^{\circ}$  ist kein Dianthryl, sondern ein Kohlenwasserstoff unbekannter Konstitution, dessen Darstellung nur unter besonderen Umständen reproduzierbar ist.

Unverständlich sind aber die Beobachtungen von W. Schlenk und E. Bergmann (l. c.) über die Unterschiede im Schmp. und Aussehen und über die Depression des Misch-Schmp. der beiden Dianthryle, die sie als Beweis für ihre Annahme einer „Ring-Neigung“ beim Anthracen ansehen. Anscheinend haben sie nach der de Barry Barnett'schen Methode merkwürdigerweise kein Dianthryl vom Schmp.  $308-310^{\circ}$  erhalten<sup>22)</sup>.

#### endo-9.10-[ $\alpha, \beta$ -Bernsteinsäure-anhydrid]-2.3-benzanthracen (Anhydrid von XIX).

2 g 1.2-Benzanthracen werden mit 1 g Maleinsäure-anhydrid in 40 ccm Xylol zum Sieden erhitzt. Die gelbe Lösung entfärbt sich sehr schnell. Nach

<sup>18)</sup> B. 20, 1855 [1887].

<sup>19)</sup> Journ. chem. Soc. London 128, 380 [1923].

<sup>20)</sup> E. de Barry Barnett u. N. Fr. Goodway, Journ. chem. Soc. London 1929, 813.

<sup>21)</sup> A. 463, 168 [1928].

<sup>22)</sup> vergl. die kürzlich erschienene Arbeit von E. Bergmann u. W. Schuchardt, A. 487, 225 [1931].



5 Min. wird erkalten gelassen, wobei das Kondensationsprodukt in farblosen Nadeln oder Prismen auskrystallisiert. Es schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Xylol unscharf unt. Zers., Gelbfärbung und Gasentwicklung bei 273—282°. Konz. Schwefelsäure wird keine charakteristische Färbung erteilt.

23.20 mg Sbst.: 69.12 mg CO<sub>2</sub>, 9.36 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (326.11). Ber. C 80.95, H 4.33. Gef. C 81.25, H 4.52.

*endo*-9.10-[ $\alpha$ ,  $\beta$ -Bernsteinsäure-anhydrid]-1.2-benzanthracen  
(Anhydrid von XX).

Wird in derselben Weise wie das Isomere dargestellt, nur geht die Kondensation etwas langsamer vor sich. Nach dem Umkrystallisieren aus Xylol erhält man farblose Nadeln, die bei 242° schmelzen.

26.78 mg Sbst.: 79.46 mg CO<sub>2</sub>, 10.00 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>33</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (326.11). Ber. C 80.95, H 4.33. Gef. C 80.92, H 4.18.

# 101. Hans Heinrich Schlubach und Horst Elsner: Über die Konstitution der Anhydro-fructose von J. C. Irvine und J. W. Stevenson.

[Aus d. Chem. Staats-Institut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 12. Februar 1932.)

Im Jahre 1929 gelang es J. C. Irvine und J. W. Stevenson<sup>1)</sup>, ausgehend vom Inulin, eine krystallisierte Anhydro-fructose zu isolieren. Sie behandelten Triacetyl-inulin in Chloroform-Lösung mit rauchender Salpetersäure, trennten von dem hierbei entstehenden Triacetyl-fructose-dinitrat durch Umsetzung mit Methanol ab und erhielten eine krystallisierte Triacetyl-anhydro-fructose, aus der durch Verseifung mit Dimethylamin die zugehörige freie Anhydro-fructose, ebenfalls in krystallisiertem Zustande, gewonnen werden konnte.

Als die auffallendste Eigenschaft dieses Anhydro-zuckers hoben sie seine große Beständigkeit gegenüber der hydrolysierenden Wirkung von Säuren hervor. Sie hielten es aus diesem Grunde für ausgeschlossen, daß das neue Anhydrid ein Derivat der *h*-Fructose sein könne, da doch alle vorher bekannt gewordenen Abkömmlinge dieser Hexose sich durch eine ganz ungewöhnliche Empfindlichkeit gegenüber Säuren auszeichneten, und nahmen an, daß es sich um ein Derivat der *n*-Fructose oder einer isomeren, bisher noch unbekannten Ketose handle. Weiter folgerten sie aus der Tatsache, daß sich der Anhydro-zucker nicht nur auf dem oben angegebenen Wege, sondern auch nach verschiedenen anderen Abbaumethoden stets in der gleichen, etwa 20 % betragenden Ausbeute bildet, daß das Inulin nicht einheitlich aus *h*-Fructose-Resten zusammengesetzt ist, sondern daß in ihm zu etwa 1/4 eine andersartige Komponente enthalten ist.

Eine eingehende Untersuchung über die Einheitlichkeit des Inulins, über die an anderer Stelle berichtet werden wird, hat uns zu der Überzeugung geführt, daß das Inulin nur aus *h*-Fructose-Komplexen aufgebaut ist. Ferner war von uns beobachtet worden, daß ein synthetisch erhaltenes Fructose-

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2197 [1929].