

1 g Chromtrioxyd, in Eisessig gelöst, oxydiert. Es wurde dann mit Wasser verdünnt und die dabei ausgefallene Säure aus Äthanol unter Zusatz von Tierkohle und etwas Wasser umgelöst. Unlöslich in Benzol. Ausbeute 3 g. Schmp. 205—207°. Grünlich-weiße Blättchen; der grünliche Schimmer, der auch durch Auskochen mit verd. Salzsäure nicht verschwindet, dürfte von hartnäckig anhaftendem Chromsalz herrühren.

4.391 mg Subst.: 0.467 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{13}H_9O_3N_3$. Ber. N 12.04. Gef. N 12.18.

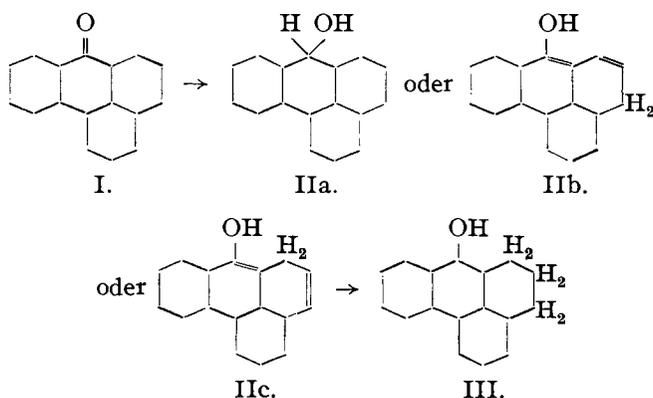
11) Spaltung der 3-Nitro-4-[2'.4'-dinitro-phenoxy]-benzoesäure (VIII).

0.7 g Trinitro-säure wurden in 40 ccm einer Lösung, die 70% Äthanol und 1% Natriumhydroxyd enthielt, 5 Min. gekocht. Die zuerst gelbliche Lösung nahm bald „Bichromat-Farbe“ an. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser auf 250 ccm verdünnt und stehen gelassen. Es kamen langsam Krystalle, die als 2.4-Dinitro-phenol identifiziert wurden: erhalten 0.14 g vom Schmp. 114°; Misch-Schmp. mit Dinitro-phenol 114°, mit Pikrinsäure 80—90°. Die übrige Lösung wurde bei Unterdruck zur Trockne gedampft und der Rückstand aus heißem Wasser mehrmals umgelöst: 0.2 g vom Schmp. 184°; gibt mit Bariumchlorid das charakteristische tiefrote Bariumsalz der 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure (X)¹¹⁾.

407. E. Clar: Über das autoxydable Dihydro-benzanthron (III. Mitteil. über Benzanthron-Derivate)¹⁾.

(Eingegangen am 25. September 1935.)

E. Clar und Fr. Furnari²⁾ haben festgestellt, daß Benzanthron in alkalischer, sowie in mineralsaurer Lösung bei der Reduktion als erstes faßbares Produkt 1.10-Trimethylen-9-oxy-phenanthren (III) ergibt und daß dasselbe Ergebnis bei der katalytischen Reduktion nach J. v. Braun und Bayer³⁾ erzielt wird:



¹¹⁾ E. Diepolder, B. **29**, 1758 [1896].

¹⁾ I. Mitteil.: E. Clar u. Fr. Furnari, B. **65**, 1420 [1932]; II. Mitteil.: E. Clar B. **65**, 1425 [1932]; vergl. auch B. **65**, 846 [1932].

²⁾ B. **65**, 1420 [1932].

³⁾ B. **58**, 2667 [1925].

Ein Dihydro-benzanthron als Zwischenstufe konnte bei diesen Reduktionsmethoden nicht erhalten werden; ebenso haben sich die experimentellen Angaben von R. Scholl⁴⁾ über ein Dihydro-benzanthron als unrichtig erwiesen.

Diese Lücke konnte nunmehr ausgefüllt werden. Benzanthron gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in ausgezeichneter Ausbeute ein Dihydro-benzanthron, dessen interessante Eigenschaften den Mißerfolg bei den früheren Reduktionsmethoden erklären. Das farblose, gut kristallisierte Dihydro-benzanthron ist sehr luft-empfindlich, sodaß alle Operationen unter CO_2 ausgeführt werden müssen. Es zeigt auch sonst die Eigenschaften eines Diradikals: Es nimmt in Xylol-Lösung genau 1 Mol. O_2 auf, entfärbt sofort 2 At. Brom und disproportioniert sich mit starken Säuren oder schwachen Alkalien, sowie beim Erhitzen auf etwa 150° zu Benzanthron und 1.10-Trimethylen-9-oxy-phenanthren.

Die Oxydation wird durch Licht bedeutend beschleunigt und verläuft am schnellsten (in etwa 5 Min.) in Eisessig; doch beträgt die O_2 -Aufnahme in diesem Lösungsmittel nur etwa 1.6 At. O. Beim Versuche, ein Peroxyd zu isolieren, wurde stets nur Benzanthron erhalten; die Xylol- und Essigsäure-Mutterlaugen haben jedoch noch tagelang die Eigenschaften der Peroxyde (Bildung von Jod aus Jodkalium, Entfärbung von KMnO_4). Es scheint, daß in Xylol-Lösung der aktive Sauerstoff an das Xylol abgegeben wird und nicht weiter auf noch nicht umgesetztes Dihydro-benzanthron einwirkt, während in Eisessig H_2O_2 abgespalten wird, das auf noch vorhandenes Dihydro-benzanthron unter Bildung von Benzanthron einwirkt; daher der Verbrauch von nur etwa 1.6 At. O im letzten Falle. Auch aus *Bz*-1-Brom-benzanthron ließ sich ein Dihydro-Derivat darstellen, das alle oben beschriebenen Eigenschaften aufweist.

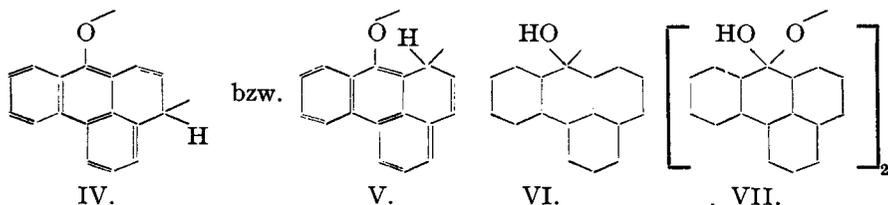
Die Konstitutions-Ermittlung des Dihydro-benzanthrons wird sehr erschwert durch den Umstand, daß sich bei seiner Empfindlichkeit gegen Säuren und Erhitzen fast keine Umsetzungen ohne Änderung des Skelettes der Doppelbindungen durchführen lassen. Durch kurze Einwirkung von Essigsäure-anhydrid konnte ein nicht luft-empfindliches Acetat gewonnen werden.

Im Hinblick auf die Tatsache, daß Dihydro-benzanthron bei weiterer Reduktion oder bei der Disproportionierung 1.10-Trimethylen-9-oxy-phenanthren (III) ergibt, sollen zunächst die Formeln IIa, IIb, IIc in die engere Wahl genommen werden, ohne jedoch andere Möglichkeiten gänzlich auszuschließen. Formel IIa hat die geringste Wahrscheinlichkeit für sich und vermag die diradikalischen Eigenschaften nicht zu erklären. Bei IIb und IIc kommt nur die Doppelbindung zwischen der 3.4- bzw. 2.3-Stellung als Träger des großen Additionsvermögens in Frage, da die Doppelbindung am Hydroxyl dem aromatischen Phenanthren-Mittelkern angehört. Auch den phenolischen bzw. sauren Eigenschaften des Dihydro-benzanthrons (Löslichkeit (unt. Zers.) schon in kaltem Ammoniak) tragen diese Formeln Rechnung. Die Formel IIb erhält überdies noch eine besondere Stütze durch den Verlauf der Grignardierung des Benzanthrons, wobei 4-substituierte Benzanthrone entstehen. Dihydro-Verbindungen als Zwischenprodukte haben sich dabei offenbar wegen

⁴⁾ Bally u. Scholl, B. 44, 1666 [1911].

ihrer Luft- und Säure-Empfindlichkeit nicht fassen lassen⁵⁾. Auch ein Gleichgewicht von IIa und IIb mit entsprechenden Keto-Formen erscheint nicht ausgeschlossen. Den Formeln IIa und IIb kommt nur eine gewisse Wahrscheinlichkeit zu; es ist ebenso wenig möglich, den Sitz der hydro-aromatischen Wasserstoffatome endgültig zu bestimmen, wie im Tetralin, dessen allerdings viel geringere Luft-Empfindlichkeit nicht mit der Konstitution eines 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalins in Einklang steht⁶⁾.

Der Verlauf der Reduktion des Benzanthrone bringt eine weitere Stütze für die von mir schon öfter angenommenen reaktiven Diyl-Zustände, die das Verhalten des Benzanthrone als eines ungesättigten Ketone verständlich machen⁷⁾, z. B. IV bzw. V.



Besondere Aufmerksamkeit erfordert die Beobachtung, daß bei der Reduktion des Benzanthrone zunächst die Bildung einer orangeroten Zwischenstufe zu bemerken ist, ebenso wie bei der Oxydation des Dihydro-benzanthrone in festem, sowie in gelöstem Zustande (nicht jedoch in Xylol). Diese Zwischenstufe entsteht auch, wenn man Benzanthron nach der Methode von R. Kuhn und A. Winterstein⁸⁾ mit Zinkstaub, Pyridin und Eisessig reduziert, die weiterhin auch Dihydro-benzanthron ergibt. Wenn man in Betracht zieht, daß es mit keiner Reduktionsmethode gelingt, ein Pinakon des Benzanthrone zu erhalten, liegt die Vermutung nahe, daß die orangerote Zwischenstufe ein dissoziiertes Pinakon, eine Monohydro-Verbindung, sein könnte, wie sie von R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg⁹⁾ beim Lactoflavin beobachtet werden konnte. Eine derartige Verbindung (VI), die auch als Chinhydron des Benzanthrone aufgefaßt werden könnte, wurde versucht, aus gleichen Teilen Benzanthron und Dihydro-benzanthron darzustellen. Das so erhaltene, orangerote Produkt, das einen einheitlichen Eindruck macht,

⁵⁾ E. Clar, B. **65**, 854 [1932]; Charrier u. Ghigi, Gazz. chim. Ital. **62**, 928 [1932]; Nakanishi, *Proced. Imp. Acad. Tokyo* **9**, 394 [1933]; C. F. H. Allen u. S. C. Overbaugh, *Journ. Amer. chem. Soc.* **57**, 740 [1935].

⁶⁾ H. Hock u. W. Susemihl, B. **66**, 61 [1933].

⁷⁾ s. frühere Mitteilungen Fußn. 1. — Karl Lauer u. Kei-ichi Atarashi, B. **68**, 1373 [1935], glauben jedoch erst jetzt, auf Grund des Ergebnisses der Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Benzanthron, die ohne faßbare Zwischenprodukte wie andere Substitutionen verläuft, die aliphatische Natur der Doppelbindungen im Benzanthron erkannt zu haben. Ihre Angriffe auf meine Diyl-Formeln als reaktive Zustände scheinen ihren Grund in einer unvollständigen Lektüre meiner Arbeiten zu haben, wie aus ihrer unrichtigen Zitierung hervorgeht. Ich habe wiederholt auf die verschiedenen Möglichkeiten reaktionsfähiger Zustände beim Benzanthron hingewiesen, da die mannigfachen Reaktionen nicht durch eine Formel für einen reaktiven Diyl-Zustand des Benzanthrone zum Ausdruck zu bringen sind. ⁸⁾ B. **65**, 1737 [1932].

⁹⁾ B. **67**, 361 [1934]; vergl. auch L. Michaelis, *Journ. biol. Chem.* **92**, 211 [1931].

schmilzt jedoch beträchtlich tiefer als die Komponenten. Es sollte bei der Oxydation mit Sauerstoff ein Peroxyd der Formel VII geben. Nun konnte zwar auch bei der Oxydation des Dihydro-benzanthrons in Xylol stets ein in sehr geringer Menge entstehendes, sehr schwer lösliches, farbloses Produkt beobachtet werden, dem möglicher Weise die Formel VII zukommt. Bei der Oxydation des orangeroten Körpers entsteht es jedoch nicht in größerer, zur Untersuchung hinreichender Menge. Der Sauerstoff-Verbrauch entspricht dabei genau der Hälfte des Verbrauches beim Dihydro-benzanthron.

Eine radikalische Monohydro-Verbindung kann also nur in sehr geringer Konzentration im Gleichgewicht mit Benzanthron und Dihydro-benzanthron vorhanden sein. Immerhin sprechen die Färbung und die Unmöglichkeit, ein Pinakon des Benzanthrons darzustellen, für die Existenz einer solchen Verbindung.

Beschreibung der Versuche.

Dihydro-benzanthron (IIa oder IIb oder IIc).

Eine siedende Lösung von Benzanthron in Eisessig wird solange portionenweise mit Zinkstaub und einigen Tropfen Wasser versetzt, bis die zunächst auftretende rote Färbung verschwunden und die Lösung fast farblos geworden ist. Sodann wird die Luft über der Flüssigkeit durch CO_2 ersetzt, unter CO_2 filtriert und der Krystallisation überlassen. Das Dihydro-benzanthron krystallisiert in farblosen, vierseitigen Tafeln, die an der Luft alsbald orangerot werden. Im Lichte färbt sich die Substanz schnell braungelb, ist jedoch im zugeschmolzenen Rohr im Vakuum im Dunkeln lange haltbar. In konz. Schwefelsäure löst sie sich orangerot mit orangeroter Fluorescenz wie Benzanthron. Beim raschen Erhitzen unter CO_2 im geschlossenen Schmelzpunkts-Rohr schmilzt der Körper bei 150—152°, bei Wiederholungen des Schmelzpunktes sinkt dieser allmählich bis auf 132°. Der Misch-Schmelzpunkt mit Benzanthron liegt bei 120°. Die Schmelze läßt sich durch Behandeln mit verd. Natronlauge in Benzanthron und 1.10-Trimethylen-9-oxyphenanthren zerlegen, die durch Misch-Schmelzpunkt erkannt wurden. Disproportionierung tritt ferner ein mit Ammoniak, Piperidin und starken Alkalien, ferner mit Mineralsäuren.

19.68 mg Sbst.: 63.48 mg CO_2 , 9.34 mg H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}$ (232.10). Ber. C 87.89, H 5.21. Gef. C 87.97, H 5.31.

In Xylol verbrauchen 0.3829 g Sbst. (an der Sonne in $1\frac{1}{4}$ Stdn.): 40.45 ccm O_2 , feucht, 762 mm, 20° entp. 2.000 At. O. — 0.3213 g Sbst. (diffuses Abendlicht, $2\frac{1}{2}$ Stdn.): 32.81 ccm O_2 feucht, 762 mm, 20°, entspr. 1.933 At. O.

In Eisessig verbrauchen 0.7134 g Sbst. (in der Sonne in 5 Min.): 63.10 ccm O_2 feucht, 762 mm, 20°, entspr. 1.675 At. O.

In Nitro-benzol wird Brom in nitro-benzolischer Lösung (1 ccm entspr. 2.63 ccm $n_{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) verbraucht von: 0.2340 g Sbst.: 10 ccm Br u. 6.20 ccm $n_{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, entspr. 1.994 At. Br. — 0.1951 g Sbst.: 7 ccm Br u. 2.22 ccm $n_{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, entspr. 1.926 At. Br.

Werden äquimolekulare Teile Benzanthron und Dihydro-benzanthron unter CO_2 in Eisessig heiß aufgelöst und der Krystallisation überlassen, so erhält man orangerote, flache Nadeln, die bei 120—125° unter CO_2 im geschlossenen Schmelzpunkts-Rohr schmelzen und die halbe Menge O_2 verbrauchen wie Dihydro-benzanthron.

Acetat des Dihydro-benzanthrons.

Dihydro-benzanthron wird unter CO_2 mit Essigsäure-anhydrid $1/4$ Stde. zum Sieden erhitzt. Das in fast farblosen Nadeln auskrystallisierende Produkt verflüssigt sich unter CO_2 im geschlossenen Schmelzpunkts-Rohr bei $159\text{--}161^\circ$ unter Gelbfärbung und Zersetzung, in Gegenwart von Luft bei $154\text{--}155^\circ$ zu einer braunen Schmelze. Die Krystalle und die Lösung sind anscheinend bei gewöhnlicher Temperatur nicht luft-empfindlich. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich wie Benzanthron. Bei längerem Kochen mit Essigsäure-anhydrid entsteht ein schwer lösliches, gelbes Produkt, das noch untersucht werden soll.

21.02 mg Stbst.: 64.40 mg CO_2 , 9.93 mg H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (274.11). Ber. C 83.18, H 5.15. Gef. C 83.56, H 5.29.

Bz-1-Brom-dihydro-benzanthron.

Darstellung und Eigenschaften wie beim Dihydro-benzanthron. Es ist etwas schwerer löslich als dieses und schmilzt bei 167° unter starker Bromwasserstoff-Entwicklung zu einer roten Schmelze.

In Xylol-Suspension verbrauchen 0.4737 g Stbst.: 36.90 ccm O_2 feucht, 763 mm, 18° , entspr. 1.998 At. O.

In Eisessig-Suspension verbrauchen 0.4268 g Stbst.: 24.53 ccm O_2 feucht, 763 mm, 18° , entspr. 1.474 At. O.

Privatlaboratorium, Herrnskretsch, Č. S. R.

408. Karl Freudenberg und Gunnar Blomqvist: Die Hydrolyse der Cellulose und ihrer Oligosaccharide.

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

(Eingegangen am 2. Oktober 1935.)

Die Aufgabe.

Die Oligosaccharide der Cellulose-Reihe — Cellobiose, -triose und -tetraose — sind heute im Hinblick auf ihre Konstitution und Konfiguration völlig aufgeklärt¹⁾. In ihnen gehören alle Bindungen der β -Reihe an. Wenn die Cellulose, wie jetzt allgemein angenommen wird, das hochgliedrige Endstück der gleichen Reihe ist, so müssen ihre Eigenschaften übereinstimmen mit denjenigen, die sich durch Extrapolation aus den Oligosacchariden errechnen lassen. Anders ausgedrückt lautet die Forderung, daß die Triose und Tetraose Eigenschaften aufweisen, die ihrer Stellung zwischen Biose und Polysaccharid entsprechen. Die Überprüfung dieser Forderung ist gleichbedeutend mit der Erforschung der Konstitution und Konfiguration des Polysaccharids. Solange die Cellobiose das einzige bekannte zusammengesetzte Spaltstück der Cellulose war, mußte sich die Methodik auf die Beantwortung von zwei Fragen beschränken, nämlich: 1) Entspricht die Ausbeute an Biose der Forderung, daß in der Cellulose alle Glucose-Einheiten nach der Art der Cellobiose-Bindung verknüpft sind? 2) Mit der ersten Frage zusammenhängend: Läßt sich die Kinetik des Abbaus der Cellulose aus der gleichen

¹⁾ Literatur: a) K. Freudenberg, Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933; b) Chemiker-Ztg. **59**, 506 [1935]; F. Klages, A. **520**, 71 [1935].