

Reduktionsprodukte des Dinaphtanthracendichinons¹

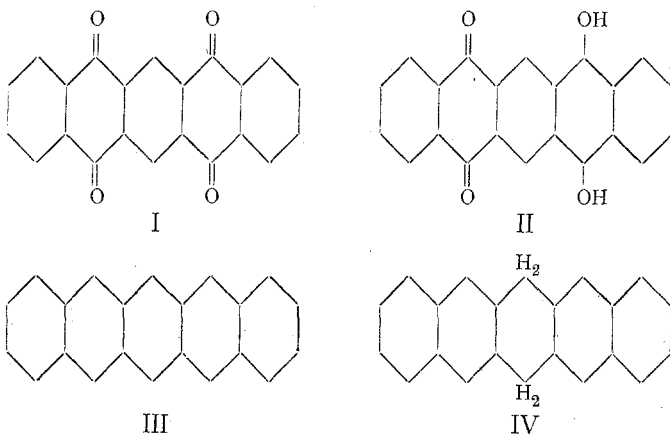
Von

Reinhard Seka und Karl Sekora²

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Oktober 1926)

Wie die Untersuchungen von E. Philippi und seinen Mitarbeitern³ ergaben, kann ein linear annelliertes System von fünf Benzolringen, das Dinaphtanthracendichinon (I) durch Kondensation des Pyromellithsäureanhydrids mit Benzol nach Friedl-Crafts und nachfolgender Ringschlußkondensation des Gemisches der Dibenzoylbenzoldicarbonsäuren mit Schwefelsäure gewonnen werden.



Versuche, zu Reduktionsprodukten des Dinaphtanthracendichinons zu kommen, wurden vor allem von Philippi unternommen, dem es gelang, durch Zinkstaubdestillation das Dinaphtanthracenmonohydromonochinon (II),⁴ durch Behandlung mit Jodwasserstoff im Einschlußrohr mit nachfolgender Destillation über metallischem Kupfer den Kohlenwasserstoff dieser Körperklasse, das Dinaphtanthracen (III), darzustellen.⁵ Mills hingegen konnte durch Reduktion

¹ IX. Mitteilung zur Kenntnis des Dinaphtanthracendichinons von Ernst Philippi und Reinhard Seka.

² Siehe die Dissertationsarbeit von K. Sekora, Wien, 1925.

³ E. Philippi, Monatshefte für Chemie, 32, 631 (1911); 34, 712 (1913); 35, 375 (1914); E. Philippi u. F. Ausländer, 42, 3 (1921).

E. Philippi und R. Seka, Monatshefte für Chemie, 43, 615, 621 (1922); 45, 261, 267 (1924).

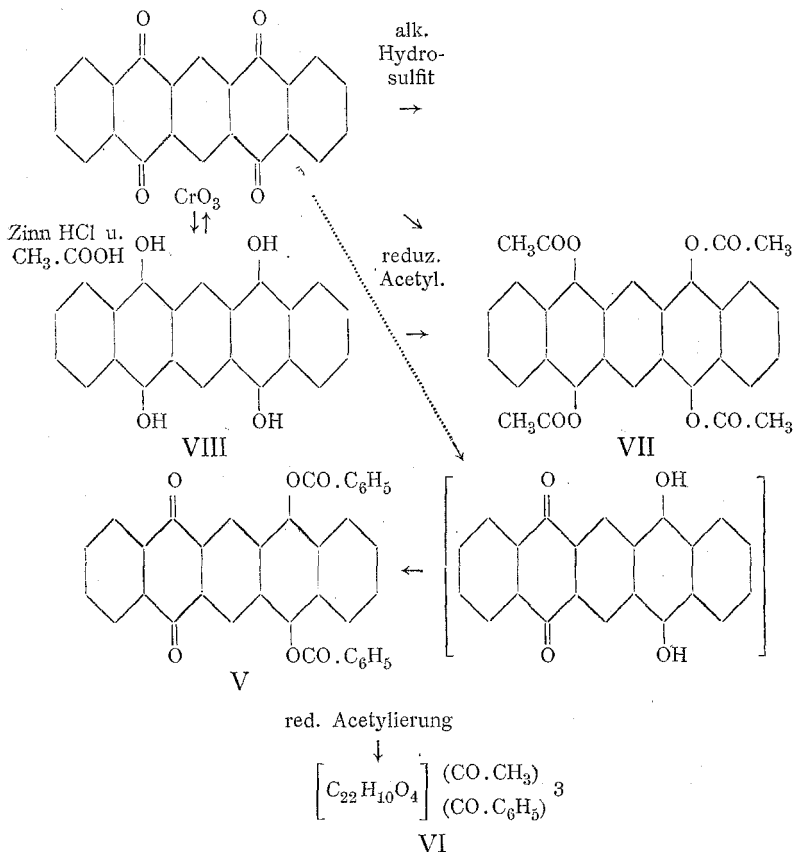
⁴ E. Philippi, Monatshefte für Chemie, 34, 712 (1913).

⁵ » » » » » 35, 377 (1914).

des Dinaphtanthracendichinons in 20% Natronlauge in Anwesenheit des Metallpaares Kupfer-Zink einen Körper gewinnen, dem er die Konstitution eines Dihydrodinaphtanthracens (IV) zuschreibt.¹

In der folgenden Untersuchung sollte nun der Versuch unternommen werden, die Lücken in der Beschreibung der Reduktionsprodukte auszufüllen und die Zwischenstufen der Reduktion des Dinaphtanthracendichinons durch Darstellung von Derivaten einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Es zeigte sich dabei, daß durch verschiedene Reduktionsmittel zu verschiedenen Zwischenstufen der Reduktion gelangt werden kann.

Wird das Dinaphtanthracendichinon mit alkalischer Hydrosulfittlösung behandelt, das dabei gewonnene dunkelfärbige Reduktionsprodukt in Lösung gleich benzoyliert, dann kann das in orangefarbenen Krystallen sich ausscheidende Dibenzoyldinaphtanthracenmonohydromonochinon (V) gewonnen werden, ein Körper, bei dem eine Chinongruppe des Dinaphtanthracendichinons unverändert, die andere in die Hydrochinonform übergeführt und benzoyliert erscheint.



¹ Mills Journ. Chem. Soc., 101, 2194 bis 2208 (1912), C., 1913, I., 623.

Wird das eben beschriebene Dibenzoyldinaphtanthracenmonohydromonochinon einer fortgesetzten Reduktion durch Zinkstaub in Anwesenheit von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, einer sogenannten reduzierenden Acetylierung unterworfen, dann kann ein Körper isoliert werden, dem unter der Annahme einer teilweisen Umesterung nach den Analysen noch am ehesten die Konstitution eines Triacetylmonobenzoyldinaphtanthracendihydrochinons (VI) zugeschrieben werden kann.

Die Anwendung der reduzierenden Acetylierung auf das Dinaphtanthracendichinon ergibt das in schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisierende Tetraacetyldinaphtanthracendihydrochinon (VII).

Die Reduktion des Dinaphtanthracendichinons in essigsaurer Lösung mit granuliertem Zinn und Salzsäure führt hingegen zu dem dunkelviolettgefärbten Dinaphtanthracendihydrochinon (VIII), dessen Konstitution als Dihydrochinon sich dadurch erwies, daß es bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in das soeben beschriebene Tetraacetyldinaphtanthracendihydrochinon (VII) verwandelt werden konnte. Durch Kochen mit Nitrobenzol oder auch Behandlung mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung konnte aus dem Dinaphtanthracendihydrochinon das Dinaphtanthracendichinon wieder gewonnen werden.

In einem dieser Untersuchung beigeschlossenen Anhang wird der Versuch, das Dinaphtanthracendichinon in ammoniakalischer Lösung zu reduzieren, beschrieben wobei es aber bis jetzt noch nicht gelang, zu krystallisierten und in ihrer Konstitution eindeutig erfaßten Verbindungen zu gelangen. Bei dieser Reaktion konnten bis jetzt vor allem zwei Körper festgestellt werden, von denen eine hochschmelzend, schwer löslich, tiefviolett gefärbt ist und nur in geringer Ausbeute gewonnen werden kann, während der andere, das Hauptprodukt der Reduktion, aus einem farblosen, amorphen Körper besteht, der im Gegensatz zu den schwerlöslichen Dinaphtanthracenderivaten in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, beim längeren Liegen an der Luft Veränderungen oxydativer Natur unterworfen ist. Aus den Analysen ergeben sich bei dem farblosen Reduktionsprodukt Hinweise auf Bruttoformeln, die zwischen $C_{22}H_{18}O_2$ und $C_{22}H_{18}O$ liegen, die durch das Umlösen aus Tetrachlorkohlenstoff oder Ligroin keine wesentlichen Änderungen mehr erfuhren. Durch Oxydation mit CrO_3 in essigsaurer Lösung konnte Dinaphtanthracendichinon gewonnen werden. Wenn auch die genaue Identifizierung dieser Reduktionsprodukte einem Zeitpunkt vorbehalten bleiben muß, in dem größere Mengen Dinaphtanthracendichinon zur Verfügung stehen, möge hier doch die Feststellung gemacht werden, daß die Umsetzung dieses farblosen Reduktionsproduktes des Dinaphtanthracendichinons mit Brom und Salpetersäure zu Körpern führt, die im Gehalt an Halogenresten und Nitrogruppen die auf direktem Wege aus dem Dinaphtanthracendichinon hergestellten Verbindungen erheblich übertreffen wodurch ein Weg, zu höher substituierten Verbindungen der Dinaphtanthracenreihe zu gelangen, angebahnt erscheint.

Beschreibung der Versuche:

Dibenzoyldinaphtanthracenmonohydromonochinon (V).

0.5 g Dinaphtanthracendichinon werden mit 25 cm^3 35prozentiger Natronlauge und 1.2 g Natriumhydrosulfit in einem gut verschließbaren Gefäß versetzt und das Gemisch unter häufigem Schütteln einige Zeit am Wasserbade auf zirka 95° erwärmt. Nach 3 Stunden wird

die tiefviolett gefärbte Lösung in eine Schlenk'sche Röhre gebracht und in einer Leuchtgasatmosphäre einen halben Tag lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach Zusatz von 3 cm^3 Benzoylchlorid wird das Schütteln durch weitere 24 Stunden fortgesetzt. Der Röhreninhalt, in dem es zur Abscheidung eines Niederschlages gekommen war, wird mit destilliertem Wasser aufgenommen, aufgeköcht, eventuell mit etwas Natronlauge zur Lösung etwa sich ausscheidender überschüssiger Benzoesäure versetzt. Der ungelöst verbleibende Rückstand wird von der Lösung durch Filtration getrennt, mit Wasser gewaschen und zur Befreiung von Benzoesäure mit Äther behandelt. Der so gewonnene Niederschlag wird nun in einem Kölbchen mit Xylol gekocht, wobei die anfangs dunkle Färbung, die wahrscheinlich einer höheren Reduktionsstufe angehört, einer intensiv orangegelben Farbe Platz macht. Beim Erkalten fiel das Dibenzoyldinaphtanthracendichinon als orangegelb gefärbter Körper aus, der durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Xylol analysenrein gewonnen werden konnte. Er krystallisiert in Büscheln von haarfeinen s-förmig gekrümmten Kryställchen. Er ist leicht löslich in heißem Nitrobenzol und Essigsäureanhydrid, gut löslich in heißem Eisessig, ziemlich leicht löslich in heißem Xylol und Benzol, wenig löslich in heißem Methylalkohol und unlöslich in Äther und Wasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er eine intensiv smaragdgrüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser einen violetten Niederschlag lieferte. Mit alkalischem Hydrosulfit entstand eine schwach violett gefärbte Küpe. Er zeigt den Z. P. 350° .

$5\cdot 20\text{ mg}$ Substanz gaben $14\cdot 96\text{ mg}$ CO_2 und $1\cdot 72\text{ mg}$ H_2O .

Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{O}_6$: C $78\cdot 82\%$, H $3\cdot 64\%$.

Gef.: C $78\cdot 45\%$, H $3\cdot 70\%$.

Benzoylbestimmungen:¹

$0\cdot 1146\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot 0488\text{ g}$ Benzoesäure.

$0\cdot 0992\text{ g}$ » » » $0\cdot 0429\text{ g}$ »

Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{O}_6$: Benzoesäure $44\cdot 53\%$.

Gef.: Benzoesäure $42\cdot 58$, $43\cdot 25\%$.

Reduzierende Acetylierung (VI).

$0\cdot 3\text{ g}$ Dibenzoyldinaphtanthracenmonohydromonochinon, 1 g geschmolzenes Natriumacetat und 30 cm^3 Essigsäureanhydrid wurden in einem kleinen Kölbchen am Rückflußkühler zum gelinden Sieden

¹ Zur Bestimmung der Benzoylgruppen wurde ungefähr $0\cdot 1\text{ g}$ Substanz in 50 cm^3 Schwefelsäure suspendiert, über Nacht stehen gelassen und hernach am Wasserbad zirka eine halbe Stunde auf ungefähr 50° erwärmt. Durch Eingießen in Wasser fällt die verseifte Substanz aus. Sie wurde durch einen Goochtiigel filtriert und das Filtrat mit Äther (frischdestilliert und rückstandslos verdampfend) ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand bestand aus Benzoesäurekrystallen, deren Gewicht durch Zurückwägen des Destillierkolbens bestimmt wurde. Siehe R. Scholl, Steinkopf und Kabacznik, H. 40, 392 (1907).

erhitzt und in kleinen Portionen 3 g Zinkstaub in die siedende Lösung eingetragen. Das Reaktionsgemisch färbt sich zunächst dunkelbraunrot und wird nach ungefähr einer halben Stunde hellgelb. Nach etwa 15 Minuten wird die Erwärmung beendet, der Kolbeninhalt nach dem Erkalten in das zehnfache Volum kalten Wassers gegossen. Der ausgeschiedene Körper wird nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert, er zersetzt sich ohne zu schmelzen zwischen 283 bis 285°. Er ist sehr gut löslich in heißem Nitrobenzol, Essigsäureanhydrid und Methylalkohol, gut löslich in heißem Eisessig, teilweise löslich in heißem Benzol, wenig löslich in heißem Äther und Xylol, unlöslich in Äthylalkohol und Wasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er eine dunkelgrüne Lösung, aus der sich beim Versetzen mit Wasser ein grauer, flockiger Niederschlag ausscheidet. Mit alkalischem Hydrosulfit entstand keine Küpenfärbung.

4·142 mg Substanz gaben 11·05 mg CO₂ und 1·65 mg H₂O.

Ber. für C₂₅H₂₄O₃: C 73·43⁰/₁₀, H 4·22⁰/₁₀.

Gef.: C₂ 72·78⁰/₁₀, H 4·45⁰/₁₀.

Acetylbestimmung:¹

0·2091 g Substanz gaben 0·0697 g CH₃SOOH.

Ber. für (C₂₂H₁₀O₄) (C₆H₅CO) (CH₃CO)₃: CH₃CO 22·55⁰/₁₀.

> > (C₂₂H₁₀O₄) (C₆H₅CO)₂ (CH₃CO)₂: CH₃CO 13·56⁰/₁₀.

Gef.: CH₃CO 23·89⁰/₁₀.

Tetraacetyldinaphtanthracendihydrochinon (VII).

0·5 g Dinaphtanthracendichinon, 1 g geschmolzenes Natriumacetat und 30 cm³ Essigsäureanhydrid wurde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und in kleinen Portionen 1·5 g Zinkstaub zugesetzt. Die anfangs hellgelbe Flüssigkeit wurde im Verlaufe der Reduktion tiefdunkelrot, um sich nach zirka einer Stunde unter weiterem Zusatz von 1 g Zinkstaub in ein deutliches Gelb zu verwandeln. Nach dem Auskühlen wurde in das zirka zehnfache Volum Wasser gegossen, wobei es nach der Zersetzung des Essigsäureanhydrids zur Abscheidung gelber Krystalle kam, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum bei (10 mm) 100° aus Eisessig unter Wasserzusatz umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute betrug 0·3 g (d. i. 60⁰/₁₀ des angewendeten Dinaphtanthracendichinons). Das Tetraacetyldinaphtanthracendihydrochinon zeigt den Zersetzungspunkt 295°. Es ist leicht löslich in heißem Essigsäureanhydrid und Nitrobenzol, gut löslich in heißem Eisessig, teilweise löslich in heißem Xylol, wenig löslich in heißem Methylalkohol, Äthylalkohol,

¹ Zur Bestimmung der Acetylgruppen wurden ungefähr 0·2 g Substanz am Wasserbade mit 10 cm³ 6 prozentiger Natronlauge verseift. Nach zirka 2 Stunden wurde mit 30 cm³ 80 prozentiger Phosphorsäure versetzt und die bei der Verseifung entstandene Essigsäure in eine Vorlage destilliert, die mit 25 cm³ n/10 norm. Natronlauge beschickt war. Die unverbrauchte Lauge wurde mit n/10 norm. Salzsäure zurücktitriert. Siehe K. Brass und K. Heide, Bd. 57, 117 (1924).

heißem Benzol, unlöslich in Wasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure bildete die Substanz eine tiefdunkelgrüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser einen rotbraunen Niederschlag ergab. Mit alkalischer Hydrosulfittlösung entstand keine Küpe.

5·327 mg Substanz gaben 13·75 mg CO₂ und 2·18 mg H₂O.

Ber. für C₃₀H₂₂O₈: C 70·58⁰/₁₀, H 4·34⁰/₁₀.

Gef.: C 70·41⁰/₁₀, H 4·58⁰/₁₀.

Acetylbestimmung:¹

0·2030 g Substanz gaben 0·0110 g CH₃.COOH.

0·1845 » » » 0·0883 » CH₃.COOH.

Ber. für C₃₀H₂₂O₈: CH₃CO 33·73⁰/₁₀.

Gef.: CH₃CO 34·95, 34·28⁰/₁₀.

Dinaphtanthracendihydrochinon (VIII).

0·5 g Dinaphtanthracendichinon wurden in 50 g Eisessig suspendiert und in die kochende Lösung 2·5 g granuliertes Zinn in kleinen Portionen eingetragen, dann unter allmählichem Zusatz von 5 cm³ rauchender Salzsäure zwei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die gelbgrüne Aufschwemmung des Dichinons wurde beim Zusatz der Salzsäure intensiv rot und ging beim Kochen in ein dunkles Violett über. Nach zwei Stunden wird das Reaktionsgemisch in zirka das zehnfache Volum destillierten Wassers gegossen und vom violetten Niederschlag abfiltriert. Nach dem Waschen mit Wasser wird im Vakuum (10 mm) bei 100° getrocknet. Die Ausbeute an Dinaphtanthracendihydrochinon betrug 0·4 g (d. i. 80⁰/₁₀ vom angewandten Ausgangsmaterial). Es zeigt den Zersetzungspunkt 340 bis 343°.

Es zeigte sich, daß es nur in heißem Nitrobenzol gut, in heißem Essigsäureanhydrid teilweise, in allen anderen Lösungsmitteln aber sich als unlöslich erwies. Auf ein Umlösen des Körpers aus Nitrobenzol oder Essigsäureanhydrid mußte wegen der dabei auftretenden Veränderungen verzichtet werden. Mit konzentrierter Schwefelsäure ergab er eine intensiv grüne Lösung, die mit Wasser versetzt einen violetten Niederschlag lieferte. In alkalischer Lösung konnte eine grüne Hydrosulfitküpe gewonnen werden, die an der Luft blau wurde.

4·562 mg Substanz gaben 12·90 mg CO₂ und 1·53 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₄O₄: C 77·2⁰/₁₀, H 4·1⁰/₁₀.

Gef.: C 77·12⁰/₁₀, H 3·75⁰/₁₀.

Acetylierung des Dinaphtanthracendihydrochinon zu Tetraacetyldinaphtanthracendihydrochinon (VII).

0·5 g Dinaphtanthracendihydrochinon, 1 g geschmolzenes Natriumacetat und 30 cm³ Essigsäureanhydrid wurden am Rückflußkühler zu gelindem Sieden erhitzt. Die anfangs dunkelviolette

¹ l. c.

Flüssigkeit ging über Rot allmählich in ein deutliches Gelb über. Nach einstündigem Kochen wurde die Reaktion unterbrochen, das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten in Wasser gegossen, der nach der Zersetzung des Essigsäureanhydrids sich ausscheidende Niederschlag nach dem Filtrieren gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum (10 *mm*) bei 100° getrocknet. Ausbeute 0.4 *g*. Er erwies sich in seinen Löslichkeitseigenschaften wie in der Lage seines Zersetzungspunktes als identisch mit dem schon früher¹ beschriebenen Tetracetyldinaphtanthracendihydrochinon.

3.35 *mg* Substanz gaben 8.67 *mg* CO₂ und 1.40 *mg* H₂O.

Ber. für C₃₀H₂₂O₈: C 70.58%, H 4.34%.

Gef.: C 70.59%, H 4.67%.

Acetylbestimmung:

0.1923 *g* Substanz gaben 0.0868 *g* CH₃.COOH.

Ber. für C₃₀H₂₂O₈: CH₃CO 33.73%.

Gef.: CH₃CO 32.36%.

Oxydation des Dinaphtanthracendihydrochinon zu Dinaphtanthracendichinon.

A. Mit Nitrobenzol.

0.3 *g* Dinaphtanthracendihydrochinon wurden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben mit zirka 10 *cm*³ Nitrobenzol zum Sieden erhitzt. Sobald sich alles gelöst hatte, wurde der Kolbeninhalt durch ein zweckmäßig vorgewärmtes Faltenfilter filtriert. Das ausgeschiedene Dinaphtanthracendichinon (0.2 *g*) wurde zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert und schließlich im Vakuum (10 *mm*) bei 370° umsublimiert. Es erwies sich durch den F. P., die Analyse und die Küpenfärbung als identisch mit dem als Ausgangsmaterial der Untersuchung verwendeten Dinaphtanthracendichinon.

4.780 *mg* Substanz gaben 13.65 *mg* CO₂ und 1.38 *mg* H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₀O₄: C 78.10%, H 2.90%.

Gef.: C 77.85%, H 3.23%.

B. Mit Chromsäurelösung.

0.3 *g* Dinaphtanthracendihydrochinon wurden mit 2 *g* CrO₃ und zirka 60 *cm*³ Eisessig in einem Kölbchen am Wasserbade bei aufgesetztem Chlorcalciumrohre 3 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei es zur Abscheidung des Dinaphtanthracendichinons kam, das nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol und einmaligem Umsublimieren im Vakuum bei 370° sich mit dem als Ausgangsmaterial verwendeten

¹ p. 5.

Dinaphtanthracendichinon durch den Vergleich der Küpenfärbung, der Krystallform, der Analysen und der Löslichkeitsverhältnisse als identisch erwies.

4·20 mg Substanz gaben 12·02 mg CO₂ und 1·20 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₀O₄: C 78·10⁰/₀, H 2·90⁰/₀.

Gef.: C 78·02⁰/₀, H 3·19⁰/₀.

Anhang.

Versuch der Reduktion des Dinaphtanthracendichinons mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung.

0·5 g Dinaphtanthracendichinon wurden in 30 cm³ Ammoniak und 20 cm³ Wasser suspendiert, in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben zum Sieden erhitzt und in die siedende Flüssigkeit zirka 5 g Zinkstaub in kleineren Portionen eingetragen. Das Reaktionsgemisch, das sich nach dem Zusatz des Zinkstaubes intensiv rot gefärbt hatte, wurde 3 Stunden erhitzt, wobei es sich als vorteilhaft erwies, durch den Kühler von Zeit zu Zeit einige Kubikzentimeter Ammoniak zufließen zu lassen. Von dem bei der Reaktion entstandenen viel unverbrauchten Zinkstaub enthaltenden Rückstand wird nach dem Erkalten abfiltriert, der Rückstand im Vakuumexikator getrocknet, das Filtrat, das im wesentlichen aus verdünntem Ammoniakbestand, vernachlässigt. Der getrocknete Rückstand wurde in einem kleinen Kölbchen am Rückflußkühler mit ziemlich viel Äthylalkohol extrahiert und heiß filtriert. Im Filtrat fällt sofort in geringer Menge ein dunkelvioletter flockiger Niederschlag aus, von dem abfiltriert wurde. Er zeigte den Zersetzungspunkt 285 bis 290°. War gut mit dunkelroter Farbe löslich in heißem Nitrobenzol, Chinolin und Pyridin, während er in fast allen andern organischen Lösungsmitteln sich als unlöslich erwies und auch nicht bis jetzt durch Umkrystallisation gereinigt werden konnte. Mit konzentrierter Schwefelsäure entstand eine intensiv grüne Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser ein violetter Niederschlag ausfiel.

4·174 mg Substanz gaben 12·60 mg CO₂ und 1·66 mg H₂O.]

Gef.: C 82·33⁰/₀, H 4·45⁰/₀.

Das bei der Abscheidung des soeben beschriebenen dunkelviolett gefärbten Körpers gewonnene alkoholische Filtrat wurde unter vermindertem Druck am Wasserbad auf ein kleines Volum eingengt und lieferte beim Versetzen mit destilliertem Wasser einen weißen Niederschlag, der nach dem Filtrieren und Waschen mit Wasser im Vakuum bei 40° getrocknet wurde, da er bei höheren Temperaturen unter Auftreten von Dunkelfärbungen chemischen Veränderungen unterworfen sein dürfte. Er ist sehr leicht löslich in heißem Äthylalkohol, Äther, Essigester, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, gut löslich in heißem Aceton, Methylalkohol, Xylol, unlöslich in Wasser. Mit Eisessig und Essigsäureanhydrid entstehen rote Lösungen, die beim Versetzen mit Wasser grüne Niederschläge liefern. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braunrote Lösung, aus der beim Versetzen mit Wasser ein blaugrüner Niederschlag gewonnen werden konnte. Natriumhydrosulfit in alkoholischer Kalilauge gab einen braunen Niederschlag. Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali entstand eine Grünfärbung. Mit Bromwasser versetzt, wurde der Körper plötzlich dunkel, verlor seine leichte Löslichkeit und gab eine gelbbraune Hydrosulfitküpe. Er zeigt den Zersetzungspunkt 190 bis 192°. Es wurde versucht, eine Reinigung durch Umlösen aus Ligroin durchzuführen, die aber die Zusammensetzung dieses sicher noch nicht einheitlichen Körpers nicht wesentlich veränderte. Im folgenden wird die Analyse eines durch Umlösung aus Tetrachlorkohlenstoff gewonnenen Körpers beschrieben:

3·77 mg Substanz gaben 12·06 mg CO₂ und 1·98 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₈O: C 88·6⁰/₀, H 6·00⁰/₀.

» » C₂₂H₁₈O₂: C 84·1⁰/₀, H 5·7⁰/₀.

Gef.: C 87·24⁰/₀, H 5·78⁰/₀.

Bei längerem Liegenlassen der ungefällten Substanz konnte eine Veränderung der Zusammensetzung im Sinne einer Zunahme des Sauerstoffgehaltes festgestellt werden (zuerst C 86·55 $\frac{0}{0}$, H 5·23 $\frac{0}{0}$, dann C 82·58 $\frac{0}{0}$, H 4·97 $\frac{0}{0}$). Versuche, durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit Diazomethan in ätherischer Lösung zu einer Konstitutionsaufklärung dieses Körpers zu gelangen, führten nicht zu dem gewünschten Resultat.

Oxydation des Reduktionsproduktes zu Dinaphtanthracendichinon.

0·1 g des farblosen bei der Behandlung von Dinaphtanthracendichinon mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung gewonnenen Reduktionsproduktes wurden mit 0·5 g CrO₃ und zirka 30 cm³ Eisessig in einem Kölbchen am Wasserbade eine Stunde erhitzt. Das Reaktionsgemisch gibt beim Stehenlassen einen gelben Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Wasser im Vakuum bei 100° (10 mm) getrocknet wurde. Nach der Reinigung durch Umsublimieren im Vakuum bei 370° und Umkrystallisieren aus Nitrobenzol wurde ein Körper gewonnen, der sich durch die Küpenfärbung, Krystallform, die Löslichkeitsverhältnisse und die Ergebnisse der Analyse als mit dem Dinaphtanthracendichinon identisch erwies.

4·03 mg Substanz gaben 11·51 mg CO₂ und 1·18 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₀O₄: C 78·10 $\frac{0}{0}$, H 2·90 $\frac{0}{0}$.

Gef.: C 77·92 $\frac{0}{0}$, H 3·27 $\frac{0}{0}$.

Bromierung des Reduktionsproduktes.

0·3 g des Reduktionsproduktes wurden in einer kleinen Porzellanreischale mit zirka 5 cm³ Brom gut verrieben, wobei zu der dunkelgefärbten Lösung nach und nach in kleinen Portionen weitere 5 cm³ Brom zugesetzt wurden. Nach 12 Stunden wurde das überschüssige Brom verjagt, der Rückstand mit Alkohol und Äther aufgenommen und beim Verdampfen des Äthers von den letzten Spuren noch unverbrauchten Broms befreit. Der im Alkohol verbleibende gelbe Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren im Vakuum bei 100° (10 mm) getrocknet, die Ausbeute betrug 0·6 g. Er zeigt den Zersetzungspunkt 187 bis 195°, ist sehr gut löslich in heißem Nitrobenzol und Tetrachlorkohlenstoff, gut löslich in heißem Eisessig, Essigsäureanhydrid, Benzol und Xylol, teilweise löslich in heißem Methylalkohol und Äther, schwer löslich in heißem Alkohol und unlöslich in Wasser. Mit Natriumhydrosulfid trat in alkalischer Lösung keine Küpe auf.

Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigte sich in der Kälte keine Farberscheinung, erst beim Erwärmen trat eine intensiv grüne Lösung auf, die beim längeren Stehen in ein Dunkelbraunrot überging. Nach längerem Kochen mit konzentrierter Natronlauge, Verdünnen mit Wasser und nachfolgendem Neutralisieren konnte die Abspaltung von Halögen durch das Auftreten eines Silberbromidniederschlages beim Versetzen der Lösung mit Silbernitratlösung beobachtet werden. Da es sich zeigte, daß dieser bei höheren Temperaturen Bromwasserstoff abspaltende Körper sich schon beim Umlösen aus Eisessig in seiner Zusammensetzung stark veränderte, wurde er als Rohprodukt analysiert:

6·40 mg Substanz gaben 6·05 mg CO₂ und 1·05 mg H₂O.

0·0673 g » » 0·1015 g AgBr.

Gef.: C 25·79 $\frac{0}{0}$, H 1·83 $\frac{0}{0}$, Br 64·18 $\frac{0}{0}$.

Die Veränderungen des soeben beschriebenen Bromkörpers, die bei seiner Behandlung mit Eisessig in der Hitze auftraten, waren folgender Art: 0·4 g des Bromkörpers wurden in 20 cm³ Eisessig am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; sobald sich alles aufgelöst hatte, wurde filtriert, das Filtrat mit Wasser verdünnt, der entstandene Niederschlag nach seiner Isolierung im Vakuum bei 100° (10 mm) getrocknet. Er ist leicht löslich in heißem Nitrobenzol und Tetrachlorkohlenstoff, gut

löslich in heißem Eisessig, Essigsäureanhydrid und Benzol, wenig löslich in heißem Äthylalkohol, Methylalkohol, Äther, unlöslich in Wasser. Er zeigte den Zersetzungspunkt zwischen 157 bis 161°.

5·112 *mg* Substanz gaben 6·12 *mg* CO₂ und 0·93 *mg* H₂O.

0·0767 *g* » » 0·1091 *g* AgBr.

Gef.: C 32·66⁰/₀, H 2·03⁰/₀, Br 60·53⁰/₀.

Nitrierung des Reduktionsproduktes.

0·2 *g* des Reduktionsproduktes wurden mit zirka 5 *cm*³ konzentrierter rauchender Salpetersäure (D 1·54) behandelt; die entstandene Lösung wird nach zwölfstündigem Stehen in Wasser gegossen, wobei es zur Abscheidung eines gelblichen flockigen Niederschlages kam, der nach dem Trocknen im Vakuum (10 *mm*) bei 100° den Zersetzungspunkt zwischen 195 bis 200° aufweist. Er ist gut löslich in heißem Äther, Ligroin, Eisessig und Essigsäureanhydrid, Äthylalkohol, teilweise löslich in heißem Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Wasser.

4·69 *mg* Substanz gaben 9·32 *mg* CO₂ und 0·97 *mg* H₂O.

2·53 » » » 0·240 *cm*³ N (749 *mm*, 17°).

Gef.: C 54·09⁰/₀, H 2·31⁰/₀, N 11·01⁰/₀.