

Über Zweikernchinone der Anthrachinonreihe

von

Hans Meyer, Richard Bondy und Alfred Eckert.

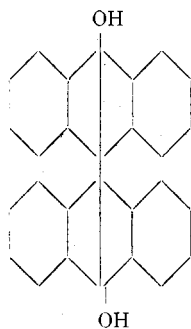
Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Mit 3 Textfiguren.)

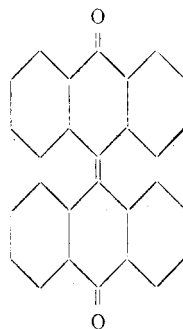
(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1912.)

Über die vermeintliche Darstellung des Bianthrone durch Padova.

Wie vor einiger Zeit mitgeteilt wurde,¹ läßt sich das Dianthranol

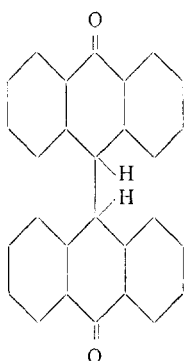


durch gelinde Oxydation in
das Bianthron



überführen; die von Dimroth erforschte Ketoform des Dihydrobianthrone

¹ II. Mitteilung. Die I. Mitteilung findet sich Monatshefte für Chemie, 30, 165 (1909).



erwies sich dagegen außerordentlich beständig gegen Oxydationsmittel, so daß wir sie z. B. aus warmer rauchender Salpetersäure umkrystallisieren konnten, während noch energischere Oxydationsmittel in Anthrachinon überführten.

Padova¹ hat nun bald nach unserer I. Mitteilung angegeben, daß es auch ihm gelungen sei, das Bianthron darzustellen, und zwar durch Oxydation von in Pyridin gelöstem Dihydrobianthron mittels Amylnitrits.

Wir wollen durchaus nicht behaupten, daß sich nicht durch Enolisierung von etwas Dihydrobianthron durch das Pyridin und durch Oxydation des so entstandenen Dianthranols kleine Mengen von Dianthron bilden könnten, wie man ja auch sonst gelegentlich den Spuren dieser Substanz begegnet,² allein die Beschreibung, die Padova von seinem Präparate macht (lange gelbe Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen), paßt durchaus nicht auf das Bianthron, und wirklich ist die Substanz, die nach den Angaben Padova's erhalten wird, nichts anderes als durch etwas Dihydrobianthron verunreinigtes Anthrachinon.

Wir haben in genauer Befolgung von Padova's Angaben 11.5 g Dihydrobianthron in 70 cm³ Pyridin gelöst und in die braune, schwach grünlich fluoreszierende Lösung unter Umschütteln langsam 7.5 g Amylnitrit einfließen lassen. Die Lösung färbte sich noch dunkler und im Rohre des Rückflußkühlers machten sich Stickstoffdioxyddämpfe bemerkbar. Es

¹ C. r., 148, 290 (1909), und Ann. Chim. Phys., VIII, 19, 407 (1910).

² Kurt H. Meyer, Ann., 379, 63 (1911).

wurde 10 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht und dann langsam erkalten gelassen, wobei lange, glänzende, gelbe Nadeln in reichlicher Menge ausfielen.

Das Reaktionsprodukt wurde durch Digerieren mit verdünnter Salzsäure von hartnäckig anhaftendem Pyridin befreit, im Vakuum getrocknet und nunmehr einer fraktionierten Krystallisation aus Aceton und Eisessig unterworfen.

Das Rohprodukt färbte sich, entsprechend den Angaben Padova's, bei zirka 240° grün und schmolz bei weit höherer Temperatur (nach Padova über 300°, nach unseren Beobachtungen gegen 285°); die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure war grünlichgelb.

Es gelang leicht, dieses Rohprodukt vollständig in seine Komponenten, Anthrachinon und Dihydrobianthron, zu zerlegen; vom Bianthron konnten auch nicht die geringsten Mengen isoliert werden. Die ersten Krystallisationen des Rohproduktes gaben zwar in der Hitze grüne, beim Erkalten wieder gelb werdende Laugen, aber die Verunreinigung, die diese Farbenreaktion bedingt, ließ sich nicht fassen und es ist außerdem sehr wohl möglich, daß auch andere Substanzen als das Bianthron in gleicher Weise reagieren.

Die Angabe, daß man durch Behandeln von Dihydrobianthron mit Amylnitrit in Pyridinlösung Bianthron darstellen könne, ist demnach irrtümlich; abgesehen davon, daß, wie oben gezeigt wurde, bei dieser Reaktion neben unverändertem Ausgangsmaterial nur Anthrachinon erhalten wird, stimmt auch die Beschreibung, die Padova vom Bianthron gibt, wie auch schon betont wurde, durchaus nicht auf diese Substanz: das Bianthron wird aus keinem Lösungsmittel in Form langer Nadeln, sondern stets nur als Krystallpulver oder in Form kompakter, niemals langgestreckter Krystalle erhalten, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit einer sehr intensiven, charakteristischen Bordeauxfarbe lösen, während es nach Padova eine grüne Färbung geben soll.

Zur Darstellung des Bianthrons.

Wie wir seither gefunden haben, läßt sich das Dianthranol am raschesten und bequemsten in Bianthron überführen, wenn

man seine alkalische Lösung unter Rühren in eine wässrige Lösung von Kaliumpersulfat einfließen läßt; man kann also auch die bei der Darstellung des Dianthranols erhaltene Reduktionslösung, ohne die Substanz isolieren zu müssen, direkt in Persulfat einfließen lassen.

Es scheidet sich dabei zunächst eine äußerst labile, grüne Substanz aus, die sehr leicht in Bianthron übergeht, sowohl beim Stehen in der Fällungsflüssigkeit oder in reinem Wasser, als auch beim langsamen Trocknen des Produktes an der Luft oder im Vakuumexsikkator. Sehr rasch erfolgt diese Umwandlung in der Wärme, momentan beim Übergießen mit Alkohol, Aceton oder Eisessig.

Auch durch Wasserstoffsperoxyd läßt sich eine sehr glatte Oxydation des Dianthranols zum Zweikernchinon ausführen, und man kann sogar diese Reaktion zur Bestimmung der für die Oxydation benötigten Sauerstoffmenge benutzen, während oxydimetrische Messungen mit anderen Reagentien, wie schon früher erwähnt wurde — weil offenbar das dabei äußerst fein ausgeschiedene Bianthron leicht weiter verändert wird — einen weit höheren Sauerstoffverbrauch vortäuschen.

Auch beim Titrieren mit Wasserstoffsperoxyd sind die Resultate etwas schwankend, so daß man die Mittelwerte je dreier Bestimmungen zu nehmen gezwungen ist.

Je 0·386 g Dianthranol wurden in über Permanganat destilliertem Eisessig gelöst und mit 20 cm^3 Wasserstoffsperoxyd (entsprechend 32 cm^3 $n/_{10}$ Permanganatlösung), Jodkalium und etwas Molybdäntrioxyd versetzt. Es wurden zum Zurücktitrieren des ausgeschiedenen Jods 13·7 cm^3 $n/_{10}$ Thiosulfatlösung verbraucht (Mittelwert von drei Bestimmungen).

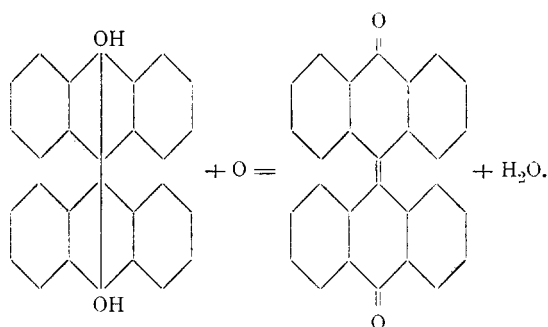
Bei der analog mit Permanganatlösung ausgeführten Rücktitration wurden im Mittel von drei Bestimmungen für je 0·386 g Substanz 12 cm^3 $n/_{10}$ Permanganatlösung verbraucht.

Danach verlangt die Überführung des Dianthranols in Bianthron

nach der ersten Versuchsreihe 0·9,

nach der zweiten Versuchsreihe 1·0 Atom Sauerstoff,

verläuft also tatsächlich nach der Gleichung:



Einwirkung von Lichtstrahlen auf das Bianthron.

Läßt man eine klare Lösung von Bianthron in Eisessig längere Zeit im Lichte stehen, so scheidet sie, namentlich an den dem Lichte zugekehrten Gefäßwänden, gelbliche Kryställchen aus, die sich vom Bianthron durch viel geringere Löslichkeit und vor allem auch dadurch unterscheiden, daß sie sich in konzentrierter Schwefelsäure mit karminroter Farbe und prachtvoller, leuchtend ziegelroter Fluoreszenz lösen. Die gleiche Substanz entsteht durch die Wirkung von elektrischem Bogenlicht und unter den Strahlen einer Quarzquecksilberlampe.

Am besten geht man zu ihrer Darstellung so vor, daß man die siedende Lösung von je 2 g Bianthron in 1 l Eisessig so lange dem Einflusse direkten Sonnenlichtes oder einer anderen starken Lichtquelle aussetzt, bis die ursprünglich grüne Farbe der Lösung rein gelb geworden ist. Die Benutzung von Quarzkolben ist empfehlenswert, aber nicht unerläßlich.

Das so erhaltene Produkt wird wiederholt mit Eisessig ausgekocht; es ist dann bereits vollkommen rein. Zur Analyse wurde es indessen noch aus Nitrobenzol oder Chinolin umkrystallisiert und bei 210° getrocknet.

Die Elementaranalyse wurde unter Verwendung von Bleichromat in langen Platinschiffchen, zweimal auch unter Benutzung des von Scholl und Weitzenböck¹ empfohlenen Dennstedt'schen Platinsternes vorgenommen.

¹ Berl. Ber., 43, 342 (1910).

Die erhaltenen Zahlen führten zur Aufstellung der Formel $C_{28}H_{12}O_2$.

1. 0·1115 g Substanz ergaben 0·3642 g CO_2 und 0·0352 g Wasser.
2. 0·1315 g > > 0·4268 g > > 0·0373 g >
3. 0·1024 g > > 0·3310 g > > 0·0332 g >
4. 0·1212 g > > 0·3929 g > > 0·0416 g >

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für
	1	2	3	4	Mittel	$C_{28}H_{12}O_2$
C	88·7	87·8	88·2	88·5	88·3	88·4
H	3·5	3·2	3·6	3·8	3·5	3·2

Die Substanz bildet feine, glänzende, bis 3 *mm* lange zitronengelbe Nadelchen. Sie ist in den üblichen Lösungsmitteln gar nicht oder sehr schwer löslich; am besten läßt sie sich noch aus Nitrobenzol und Chinolin umkrystallisieren. Die Lösungen sind in der Hitze rein gelb.

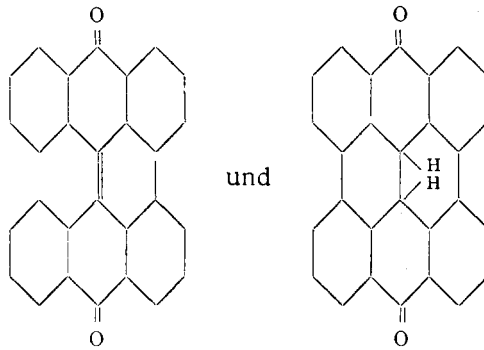
Konzentrierte Schwefelsäure nimmt sehr leicht schon in der Kälte auf, wobei, wie schon erwähnt, karminrote Färbung und intensive ziegelrote Fluoreszenz auftritt. Mit Hydrosulfit läßt sich die Substanz nur sehr schwer in stark alkalischer Lösung verküpen, leichter unter Zusatz von Zinkstaub.

Die Küpe ist orangefarbig und zieht auch mit gleicher Farbe auf. An der Luft und beim Waschen ändert sich, wenn das Präparat rein war, diese Farbe in reines Gelb, sonst in Gelbbraun oder ein schmutziges Grün- oder Braungelb.

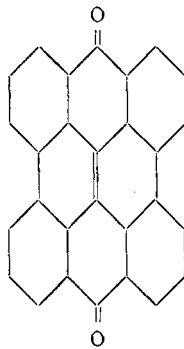
Rauchende Schwefelsäure oder Salpetersäure verändern nicht, ebenso wenig wirken schwache Oxydations- und Reduktionsmittel. Chromtrioxyd in Eisessig bildet Anthrachinon, unter teilweiser Verbrennung zu Kohlendioxyd. Bei der Zinkstaubdestillation erhält man je nach der angewandten Temperatur neben Kohle Anthracen und etwas Dihydroanthracen oder aber (bei zirka 250 bis 300°) auffallenderweise Anthrachinon in ziemlich beträchtlicher Menge und außerordentlicher Reinheit (Schmelzpunkt des Sublimates 286°).

Es mußte uns sofort bei der Untersuchung die große Ähnlichkeit der Substanz mit dem von Scholl und Mansfeld

erhaltenen Oxydationsprodukte des Helianthrone auffallen, für das diese Forscher zunächst¹ die Formeln



diskutiert haben. Seither haben Scholl und Mansfeld² ihrer Substanz die um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel $C_{28}H_{12}O_2$ zuerteilt und sie als Mesonaphthobianthron



bezeichnet. Es müßten sonach unsere Produkte identisch sein.

Dem widersprach die Angabe von Scholl und Mansfeld, daß ihr Produkt dunkelbraune Nadeln bilde.

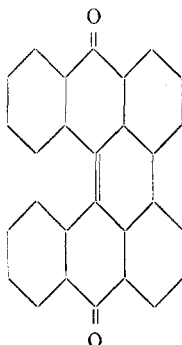
Der Freundlichkeit des Herrn Prof. Scholl verdanken wir eine Probe seines Mesonaphthobianthrone; wir haben letzteres auch selbst wiederholt nach den Angaben von Scholl und Mansfeld dargestellt und das Präparat immer in braunen

¹ Mansfeld, Dissertation, Zürich 1907, p. 55.

² Berl. Ber., 43, 1745 (1910).

glänzenden Nadelchen erhalten, deren Farbe sich bei zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren nicht wesentlich änderte.

Wir wurden dadurch in unserer ursprünglichen Ansicht bestärkt, daß das Scholl'sche Produkt das um zwei Wasserstoffe reichere Mesobenzbianthron



sei, zumal die von Scholl und Mansfeld erhaltenen Analysenzahlen viel besser zur Formel $C_{28}H_{14}O_2$ passen als zur Formel $C_{28}H_{12}O_2$, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Berechnet für		Gefunden Scholl und Mansfeld
	$C_{28}H_{12}O_2$	$C_{28}H_{14}O_2$	
C	88·41	87·94	87·92
H	3·18	3·66	3·65

Wir wollen hier übrigens gleich betonen, daß ein Mehr- oder Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen sich in dieser Gruppe kaum mit Sicherheit aus der Elementaranalyse erschließen läßt, weil einerseits die Zahlenunterschiede nicht sehr groß sind und andererseits diese Substanzen nicht eben leicht verbrennlich zu sein pflegen.

Das vollkommen gleiche Verhalten der beiden Präparate beim Verküpen und die Erkenntnis, daß das Präparat aus Helianthron bei sehr oftmaligem (mindestens 18maligem) Umkrystallisieren seine Farbe zunächst in Kupferrot und dann in Hellbräunlichgelb verändert, ließen uns indes doch wieder die Identität beider Produkte als wahrscheinlich erscheinen.

Zur Sicherheit wurde diese Annahme, als wir bei der genauen Aufnahme des Absorptionsspektrums unseres Präparates

und des Scholl-Mansfeld'schen in seinen verschiedenen Reinigungsstufen vollkommene Übereinstimmung konstatieren konnten.

Die Messungen wurden zwischen den Wellenlängen 515 und 683 im Apparate von Martens und Grünbaum ausgeführt. Als Lösungsmittel diente konzentrierte Schwefelsäure.

In der Fig. 1 bedeutet die ausgezogene Linie die Absorptionskurve des von uns aus Bianthron durch Belichten dargestellten Mesonaphthobianthrons, die gestrichelte Linie die Absorptionskurve des Scholl'schen Originalpräparates, die strichpunktierte Linie die Kurve für ein nach Scholl-Mansfeld dargestelltes Produkt, das 18mal aus Nitrobenzol und Chinolin umkrystallisiert worden war. Endlich ist noch mit einfachen Punkten die Absorptionskurve für ein nicht umkrystallisiertes, aus Helianthron mittels Aluminiumchlorid dargestelltes »Rohprodukt« eingezeichnet; man sieht deutlich, wie mit zunehmender Reinheit die Unterschiede im Absorptionsvermögen immer mehr verschwinden.

Sonach kann also an der Identität der aus Bianthron durch Belichtung dargestellten Präparate mit Mesonaphthobianthron (Scholl) kein Zweifel mehr obwalten. Während aber die Darstellung des Präparates aus Helianthron nur der Experimentierkunst eines Scholl leicht gelingen mag, ist die Gewinnung auch größerer Mengen davon nach unserem Verfahren eine außerordentlich einfache, die Ausbeuten sind vorzüglich und man erhält direkt ein sehr reines Produkt.

Wir wollen nicht unerwähnt lassen, daß die Lichtstrahlen auf das nach Scholl dargestellte dunkelfarbige Produkt nicht aufhellend wirken und daß auch aus der schwefelsauren Lösung desselben wieder ein braunes Präparat erhalten wird. Außer durch vielmaliges Umkrystallisieren kann man aber die Substanz rasch nahezu rein gelb erhalten, wenn man ihre Lösung in Schwefelsäure in Wasser gießt, den so fein verteilten Stoff in Eisessig suspendiert und mit etwas Salpetersäure kocht. Dabei wird allerdings ein Teil der Substanz weitergehend verändert und es bedarf noch drei- bis viermaligen Umkrystallisierens aus Nitrobenzol, um die Substanz ganz rein zu erhalten.

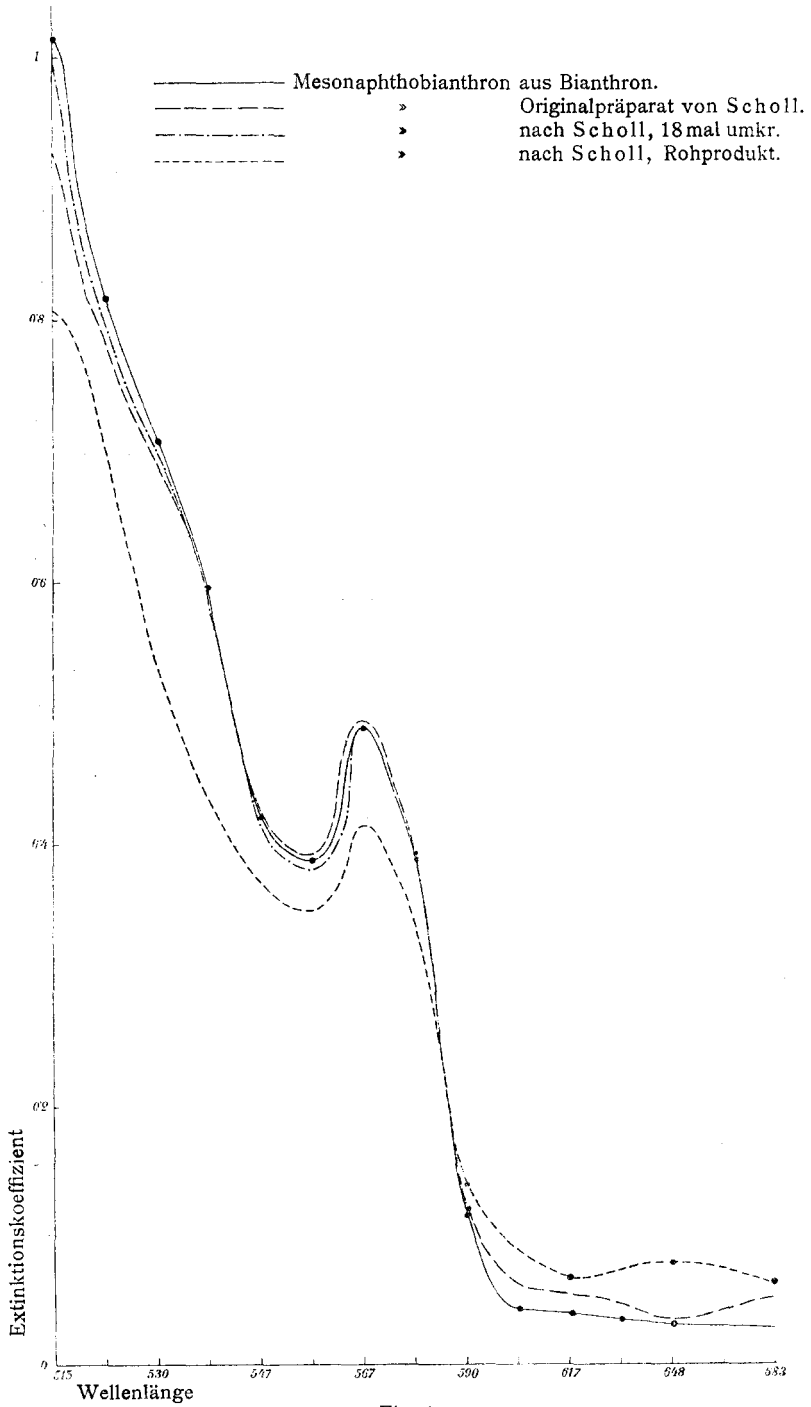
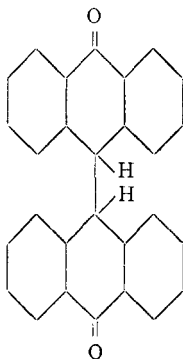


Fig. 1.

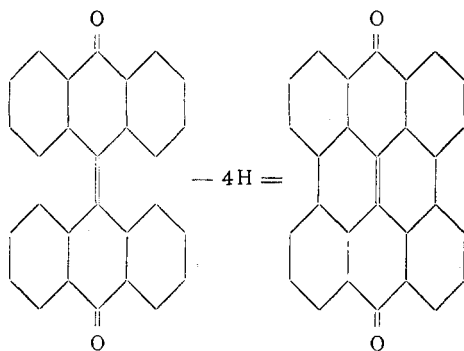
Nach allem Erwähnten scheint uns also dem Scholl'schen Präparat eine dunkelfarbige Verunreinigung äußerst hartnäckig anzuhafte, die bei unserer Darstellungsmethode des Mesonaphthobianthrone nicht entsteht. Vielleicht ist diese Verunreinigung das um zwei Wasserstoffatome reichere Zwischenprodukt.

Wir erinnern daran, daß auch das in reiner Form völlig farblose Dihydrobiantanon



nur sehr schwer von einer gelbfärbenden Verunreinigung befreit werden kann.

Was den Mechanismus der Reaktion



anbelangt, so kann der Wasserstoff hierbei entweder frei werden, und müßte dann in elementarer Form gefunden werden können,

¹ Berl. Ber., 34, 222 (1901).

oder er reagiert im status nascens mit dem Lösungsmittel oder einem Teile des Ausgangs- oder Endproduktes.

Wir konstatieren zunächst, daß die Reaktion in qualitativ gleicher Weise in saurer Lösung (Essigsäure, Schwefelsäure), in neutralem Milieu (Chlorbenzol, Xylol) und in dem als Base anzusehenden Pyridin erfolgt. Am raschesten verläuft die Bildung des Mesonaphthobianthrone in essigsaurer, am langsamsten in schwefelsaurer Lösung. Mit Schwefelsäure darf man übrigens nur höchstens bei 50° arbeiten, um weitere Veränderungen durch die Säure zu vermeiden.

Belichtet man unter Rückflußkühlung in einem Apparate, der das Auffangen entstandener Gase konstatieren läßt, und arbeitet man in einer Eisessiglösung, so beobachtet man das Auftreten kleiner Mengen brennbaren Gases, das aber nur zum geringsten Teil aus Wasserstoff besteht, vielmehr neben etwas Sauerstoff in der Hauptsache aus Kohlenoxyd und Methan (neben vielleicht anderen Kohlenwasserstoffen) besteht. Da bei einem blinden Versuche ungefähr die gleichen Gasmengen von nahezu gleicher Zusammensetzung erhalten wurden, müssen wir schließen, daß die Quelle der Gasentwicklung die schon von D. Berthelot und Gaudechon¹ beobachtete Zersetzung der Essigsäure durch die ultravioletten Strahlen sei.

Bemerkenswerterweise war die Gasentwicklung eine stärkere, wenn wir die Reaktion im Kohlendioxydstrome vornahmen, es war dann in überwiegender Menge Kohlenoxyd vorhanden, dessen Bildung unter analogen Umständen ebenfalls schon beobachtet worden ist,² elementarer Wasserstoff aber entsteht nicht in nennenswerter Menge.

Ein Teil des Wasserstoffes wird also wohl mit dem im Lösungsmittel okkludierten Sauerstoff unter Wasserbildung reagiert haben; vielleicht wird auch die Reduktion des Kohlendioxyds auf diese Art zu erklären sein; jedenfalls wird aber auch ein Teil der reagierenden Anthrachinonderivate in Mitleidenschaft gezogen, denn das Lösungsmittel erweist sich nach dem Abdestillieren als unbeständig gegen Permanganat

¹ C. r., 151, 478 (1910).

² C. r., 150, 1691 (1910).

und enthält eine flüchtige Substanz mit den Eigenschaften eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes.

Da bei andauernder Belichtung (90 Stunden im direkten Sonnenlichte) 95% des Bianthrone in Mesonaphthobiantron übergeführt werden, kann die Menge dieses Nebenproduktes nur sehr klein sein. Sie wird noch dadurch verringert, daß, wie später gezeigt werden wird, auch noch ein nicht flüchtiges Zerfallsprodukt des Bianthrone in der Menge von 2% entsteht.

Zur Isolierung der Substanz wurde der Eisessig nochmals fraktioniert und, da es sich herausstellte, daß das gesuchte Produkt fast ausschließlich in den ersten Anteilen des Destillates vorhanden war, nur diese nach dem Verdünnen mit Wasser, wobei Trübung auftrat, neutralisiert und mit Äther erschöpft.

Der Äther hinterließ eine wachsartige Masse, die, aus wenig Eisessig umkrystallisiert, in kleine, weiße, glänzende Blättchen überging. Durch fraktioniertes Krystallisieren aus einem Gemische von Eisessig und Äther wurde eine konstant bei 62 bis 63° schmelzende Hauptfraktion und sehr geringe Mengen vom Schmelzpunkt 48 bis 50° erhalten.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol, nicht leicht löslich in Eisessig und Phenol. Wir mußten daher von einer kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung absehen und haben durch die Siedepunktsbestimmung in Chloroform zu entscheiden versucht, ob wir es mit einem Derivat des Dianthrone oder mit einem hydrierten Anthracen zu tun haben; die Elementaranalyse konnte hierüber natürlich keine Entscheidung bringen.

0.0909 g Substanz wurden in 16.03 g Chloroform gelöst. Der Siedepunkt wurde um 0.09° erhöht. Konstante: 36.

Molekulargewicht: gefunden 157, berechnet für ein hexahydriertes Anthracen 184.

Wir würden danach nicht anstehen, unser Produkt mit dem von Liebermann¹ dargestellten, bei 63° schmelzenden Hexahydroanthracen für identisch zu erklären, zumal, wie wir uns durch Darstellen dieser Substanz aus Dihydroanthracen

¹ Ann., Suppl. 7. 273 (1869 bis 1872); Ann., 212, 25 (1882).

überzeugten, die beiden Substanzen in ihren Eigenschaften vollkommen übereinstimmen und auch der Mischungsschmelzpunkt keine Depression aufweist; es gibt aber unser Produkt mit alkoholischer Pikrinsäurelösung keine Färbung, während der Liebermann'sche Kohlenwasserstoff ein dunkelrotes, schwer lösliches Pikrat entstehen läßt, das freilich auch leicht, schon durch Erwärmen mit Alkohol, zerlegt wird.

Da auch Tetrahydroanthracen und Octohydroanthracen¹ Pikrate geben, Dihydroanthracen dagegen nach unseren Beobachtungen nicht, so scheinen in der Anthracenreihe die sonst für die Möglichkeit einer Pikratbildung geltenden Regeln² nicht zu gelten, respektive die Bildung dieser Pikrate hängt vielleicht von noch nicht kontrollierbaren Nebenumständen ab.

Bis zur Klärung dieser Verhältnisse, die wir versuchen wollen, können wir also die Identität unseres Kohlenwasserstoffes mit dem Liebermann'schen Hexahydroanthracen nur als wahrscheinlich, nicht aber als sicher ansehen; vielleicht ist er auch mit dem isomeren Hexahydroanthracen,³ das bei 66° schmelzen soll, identisch.

Der nach dem Abfiltrieren des Mesonaphthobianthrone und Abdestillieren des Eisessigs zurückbleibende Anteil wurde mit überhitztem Wasserdampfe behandelt. Es ging eine geringe Menge Anthrachinon über, das nach den üblichen Methoden identifiziert wurde.

Daß sich das Anthrachinon nicht erst durch diese Operation gebildet hat, geht daraus hervor, daß man es auch, und zwar in der Menge von 2% erhält, wenn man nach dem Abfiltrieren des Mesonaphthobianthrone den Eisessig nur bis auf einen kleinen Rest abdestilliert; er krystallisiert dann in feinen, charakteristischen, langen, gelben Nadeln aus. Der Rückstand enthält außerdem nur noch Spuren von Mesonaphthobianthron und eine minimale Menge von Harz.

¹ Bull., 31, 1339 (1904).

² Langstein, Monatshefte für Chemie, 31, 868 (1910). Die l. c. mit Recht angezweifelte Existenz eines Pikrates des Tetrahydronaphthalins hat Graebe übrigens Berl. Ber., 16, 3030 (1883) als Druckfehler revoziert.

³ Dieses scheint kein Pikrat zu geben, sonst hätten die Autoren wohl darüber berichtet.

Belichtung von Anthrachinon.

Es erschien nun möglich, daß das Anthrachinon, das durch die zersplitternde Wirkung des Lichtes aus dem Bianthron hervorgegangen ist, selbst wieder die Stammsubstanz des von uns aufgefundenen Hydroanthracens sei. Wir haben deshalb Anthrachinon, in kochendem Eisessig gelöst, belichtet, ohne indes eine merkliche Reaktion, vor allem ohne die Bildung von Reduktionsprodukten beobachten zu können.

Reduktion von Anthrachinon im Sonnenlicht.

Um nun zu erfahren, ob etwa naszierender Wasserstoff unter dem Einflusse des Lichtes energischer auf Anthrachinon einwirke als sonst, haben wir die von Liebermann und Gimbel¹ beschriebene Reduktion des Anthrachinons mit Zinn, Eisessig und Salzsäure im direkten Sonnenlicht ausgeführt.

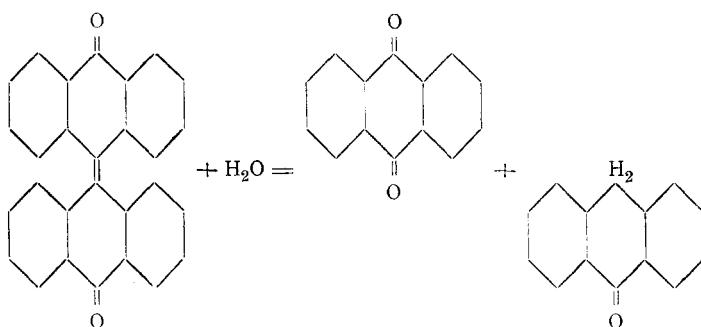
Während man nun im diffusen Tageslicht als Reduktionsprodukte Anthranol und Dianthryl neben kleinen Mengen Anthracens erhält, bekamen wir bei intensiver Bestrahlung außer diesen Stoffen noch nicht unbedeutende Quantitäten an Dihydroanthracen, das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und durch Schmelzpunkt, Mischungsschmelzpunkt, Krystallform und Geruch leicht identifiziert werden konnte.

Es wird also tatsächlich durch das Sonnenlicht eine weitergehende Reduktion ermöglicht, doch scheint diese nicht über die Dihydrostufe hinauszugehen.

Kurze Belichtung von Bianthron.

Nach den Resultaten, die wir bei der Belichtung des Anthrachinons bei Gegenwart von naszierendem Wasserstoff erhalten hatten, haben wir die Ansicht verlassen, daß das Anthrachinon primär aus einer Spaltung des Bianthrons, etwa nach dem Schema:

¹ Berl. Ber., 20, 1854 (1887).



entstanden sei und daß dann aus den Bruchstücken des Bianthrons durch weitere Reduktion Hexahydroanthracen sich bilde.

Um daher das erste Einwirkungsprodukt des Lichtes auf das Bianthron zu fassen, haben wir die Reaktion nach kurzer Zeit — 2 bis 3 Stunden — unterbrochen. Es wurde vom entstandenen Mesonaphthobianthron, von dem bereits 70% gebildet waren, filtriert und das Filtrat vollkommen eingedampft.

Aus dem Rückstande konnte dann durch Extraktion mit wenig Eisessig etwas Dianthranol gewonnen werden, das durch Schmelzpunkt, Mischungsschmelzpunkt und durch die Eisenchlorid-Schwefelsäurereaktion und die Rückverwandlung in Bianthron identifiziert wurde.

Das Dianthranol ist also die erste Reduktionsstufe des Bianthrons und geht offenbar selbst wieder weiter einerseits in Bianthron und Mesonaphthobianthron, andererseits in Hexahydroanthracen und Anthrachinon, beziehungsweise autoxydable Anthrachinonderivate über.

Mit dieser Ansicht harmoniert, daß bei dauernder Belichtung das Dianthranol wieder vollkommen verschwindet. Da jeder weitere Angriff offenbar an den Mesostellungen erfolgt, konnte man hoffen, mit der Festlegung der Hydroxylgruppen des Dianthranols eine größere Widerstandsfähigkeit desselben zu erreichen. Zunächst mußte aber durch die

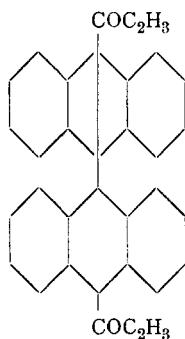
Belichtung des Dianthranols

konstatiert werden, ob dasselbe ebenfalls im Weg über das Bianthron zu Mesonaphthobianthron oxydiert werde.

Das ist nun tatsächlich der Fall. Die gelbe gesättigte Lösung der Substanz in Eisessig färbt sich beim Kochen im Sonnenlichte rasch grün, gleichzeitig werden Krystalle abgeschieden. Filtriert man jetzt ab, so kann man unter der Lupe deutlich neben den feinen Nadeln des Naphthobianthrone die derben kompakten Krystalle des Bianthrone unterscheiden. Durch wiederholtes Auskochen mit Eisessig kann man beide Substanzen trennen. Setzt man die Belichtung genügend lange fort, so kann man auf diese Weise zu reinem Naphthobianthron gelangen, das in mindestens 90prozentiger Ausbeute und sehr rein erhalten wird.

Reduzierende Acetylierung des Bianthrone durch Belichtung.

Um das Dianthranol im status nascens vor weiterer Einwirkung des Lichtes, beziehungsweise des frei werdenden Wasserstoffes zu schützen, haben wir Bianthron in Essigsäureanhydrid gelöst und mehrere Stunden lang unter Kochen am Rückflußkühler belichtet. Nach dem Erkalten wurde vom mit-entstandenen Naphthobianthron abfiltriert, unter Kühlung mit Methylalkohol versetzt, der entstandene Essigester abdestilliert und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Es wurden so reichliche Mengen von Diacetyldianthranol



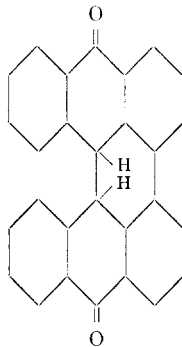
erhalten, das in üblicher Weise identifiziert werden konnte.

Setzt man die kochende Lösung des reinen Diacetyldianthranols dem Licht aus, so werden auch nach langer Zeit nur Spuren von Naphthobianthron gebildet. Es entsteht vielmehr

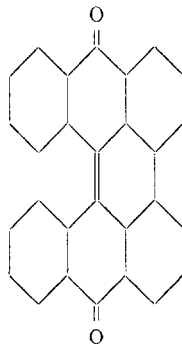
eine schön krystallisierende, gegen 300° schmelzende Substanz, die in organischen Lösungsmitteln relativ leicht löslich ist, und konzentrierter Schwefelsäure eine bräunlichgelbe Farbe erteilt, die auf Salpetersäurezusatz verschwindet. Wir haben das Studium dieser Reaktion noch nicht abgeschlossen.

Zur Kenntnis des Helianthrons.

Für das Helianthron haben Scholl und Mansfeld ursprünglich die Formel

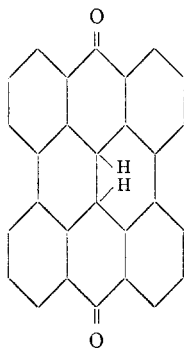


aufgestellt; später teilen sie ihm die um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel eines Benzbianthrons



zu. Wir wollen natürlich nicht Kritik an der Scholl'schen Formel üben, möchten aber bemerken, daß dem reinen Helianthron die für alle bekannten Benzanthrone typische Fluoreszenz der schwefelsauren Lösungen abgeht.

Immerhin ist es denkbar, daß auch einmal ein nicht fluoreszierendes Benzanthron vorkommen kann, ebenso wie es Fluorindine gibt, denen diese Eigenschaft abgeht. Es wäre aber doch darauf hinzuweisen, daß für das Helianthron bei gleicher empirischer Zusammensetzung noch die seinerzeit von Scholl und Mansfeld für das Mesonaphthobianthron in Betracht gezogene Formel möglich ist:



Daß die Substanz, wie wir uns überzeugt haben, nicht enolisierbar ist, was nach Analogie mit dem Dihydrobianthron zu erwarten wäre, spricht allerdings einigermaßen gegen diese wie gegen die ursprüngliche Scholl'sche Formel.

Von der Elementaranalyse kann man auch in diesem Falle keine Entscheidung erwarten.

Einwirkung des Lichtes auf das Helianthron.

Wie eben erwähnt, zeigen die frisch bereiteten Lösungen des Helianthrons in konzentrierter Schwefelsäure keine Fluoreszenz. Läßt man aber direktes Sonnenlicht nur einige Augenblicke lang auf diese Lösung einwirken, so tritt die intensive Fluoreszenz der Benzanthrone auf.

Löst man Helianthron, das durch fünfmaliges Umkrystallisieren aus einem bei 150° siedenden Gemisch von Eisessig und Nitrobenzol sorgfältig gereinigt sein muß, in viel Eisessig auf und belichtet in der Hitze oder auch bei gewöhnlicher Temperatur, so scheiden sich, ohne daß Wasserstoffabspaltung bemerkbar wäre, zum Teil an den Kolbenwänden anhaftende, hellrotbraune Krystalle aus.

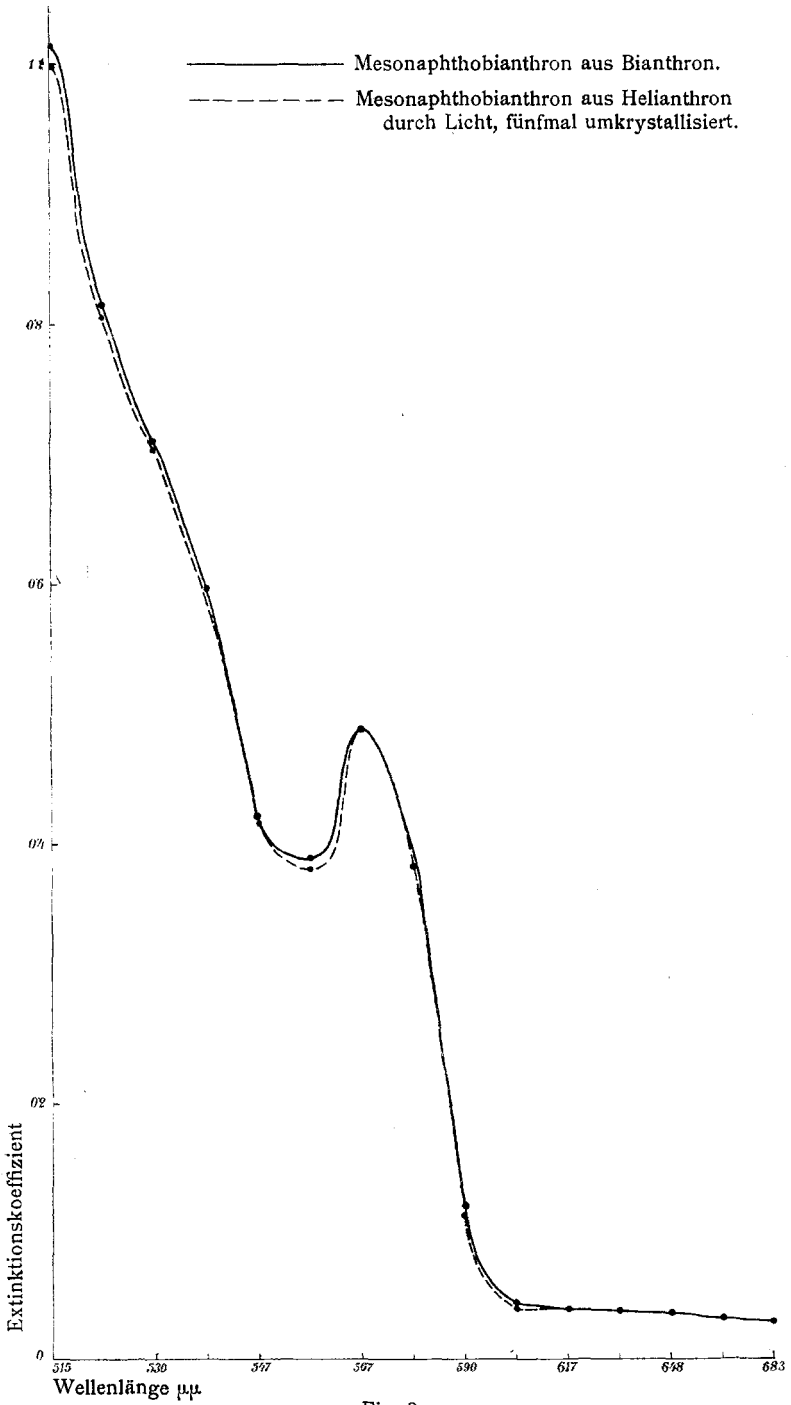


Fig. 2.

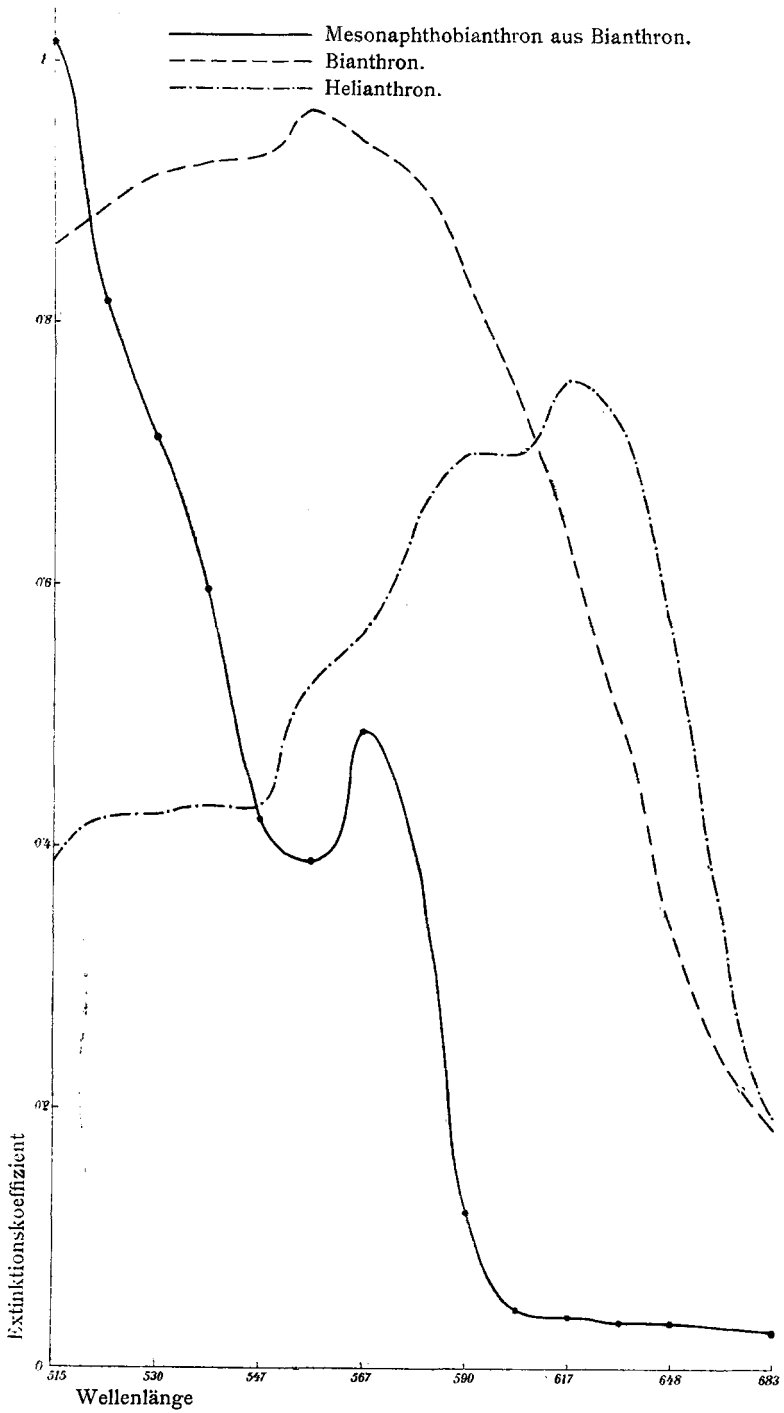


Fig. 3.

Man kocht mit Xylol aus und krystallisiert noch wiederholt aus Nitrobenzol um. Dabei ändert sich der Habitus der Krystalle, indem die zunächst anscheinend rhombischen Blättchen¹ in die charakteristischen hellgelben Nadeln des Naphthobianthrone übergehen.

Um mit Sicherheit nachzuweisen, daß sich auch hier dasselbe Produkt gebildet habe wie aus Bianthron, haben wir außer dem direkten Vergleiche der Substanzen jenen der Absorptionskurven in konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt.

Fig. 2 zeigt in jedem Punkte der Kurven vollkommene Übereinstimmung.

Fig. 3 ermöglicht den Vergleich der Absorptionskurven von Helianthron, Bianthron und Naphthobianthron.

Die Ausbeute an Naphthobianthron ist auch hier über 90⁰/₁₀₀. Um die entstehenden Nebenprodukte zu charakterisieren, haben wir das Filtrat vom Naphthobianthron vollkommen eingedampft.

Es hinterbleibt ein amorpher braunroter Rückstand, der alle Eigenschaften eines hydrierten Helianthrone² zeigt: die rotviolette Lösung in Schwefelsäure wird auf Zusatz einer Spur Chromsäure intensiv grün. Durch Wasser kann das regenerierte Helianthron gefällt werden. Nach dem Filtrieren erhält man mit Hydrosulfit die charakteristische grüne Küpe des Mesobenzbianthrone.

Anthrachinon und hydrierte Anthracene werden bei der Belichtung des Helianthrone nicht gebildet.

Setzt man die mit möglichst wenig Hydrosulfit ausgeführte Küpe des Helianthrone unter Luftabschluß dem Licht aus, so wird sie selbst nach Wochen nicht verändert. Es scheint also auch hier zum Zustandekommen der Oxydation das Vorhandensein der freien Carbonyle erforderlich zu sein.

¹ Diese Krystallform zeigt auch das nach Scholl dargestellte Naphthobianthron.

² Potschiwauscheg, Berl. Ber., 43, 1746 (1910).