

**140. E. Clar, Fr. John und B. Hawran: Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, II. Mitteil.: Das [Naphtho-2',3':1,2-anthracen]<sup>1)</sup>, seine Homologen und Oxydationsprodukte.**

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 24. Januar 1929.)

In der ersten Mitteilung<sup>2)</sup> ist gezeigt worden, daß sich mehrkernige aromatische Ketone, die eine Methylgruppe in benachbarter Stellung zum Carbonyl besitzen, in ähnlicher Weise durch Erhitzen unter Austritt von Wasser zu mehrkernigen Kohlenwasserstoffen kondensieren lassen, wie schon früher<sup>3)</sup> aus *o*-methylierten Benzophenonen Anthracen-Derivate dargestellt wurden.

Es erschien uns der Mühe wert, diese Methode auf ihre Brauchbarkeit bei doppelten Ringschlüssen zu untersuchen, und wir fanden, daß auch hier mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe leicht erhalten werden können. Im folgenden berichten wir nun über Kondensationen von Di-*o*-toluyl-benzolen zu [Naphtho-2',3':1,2-anthracenen].

Das 1,2- und das 1,4-Di-*o*-toluyl-benzol (I und II, X = H, Y = H) wurden durch Einwirkung von *o*-Tolyl-magnesiumbromid auf *symm.* *o*-Phthalylchlorid und auf Terephthalylchlorid erhalten.

Bei der Darstellung des *p*-Diketons (II) trat als Nebenprodukt *p*-[*o*'-Toluyl]-benzoesäure (IV) auf, deren Struktur durch Oxydation zu der bereits bekannten Benzophenon-2,4'-dicarbonsäure<sup>4)</sup> (V) sicher gestellt wurde.

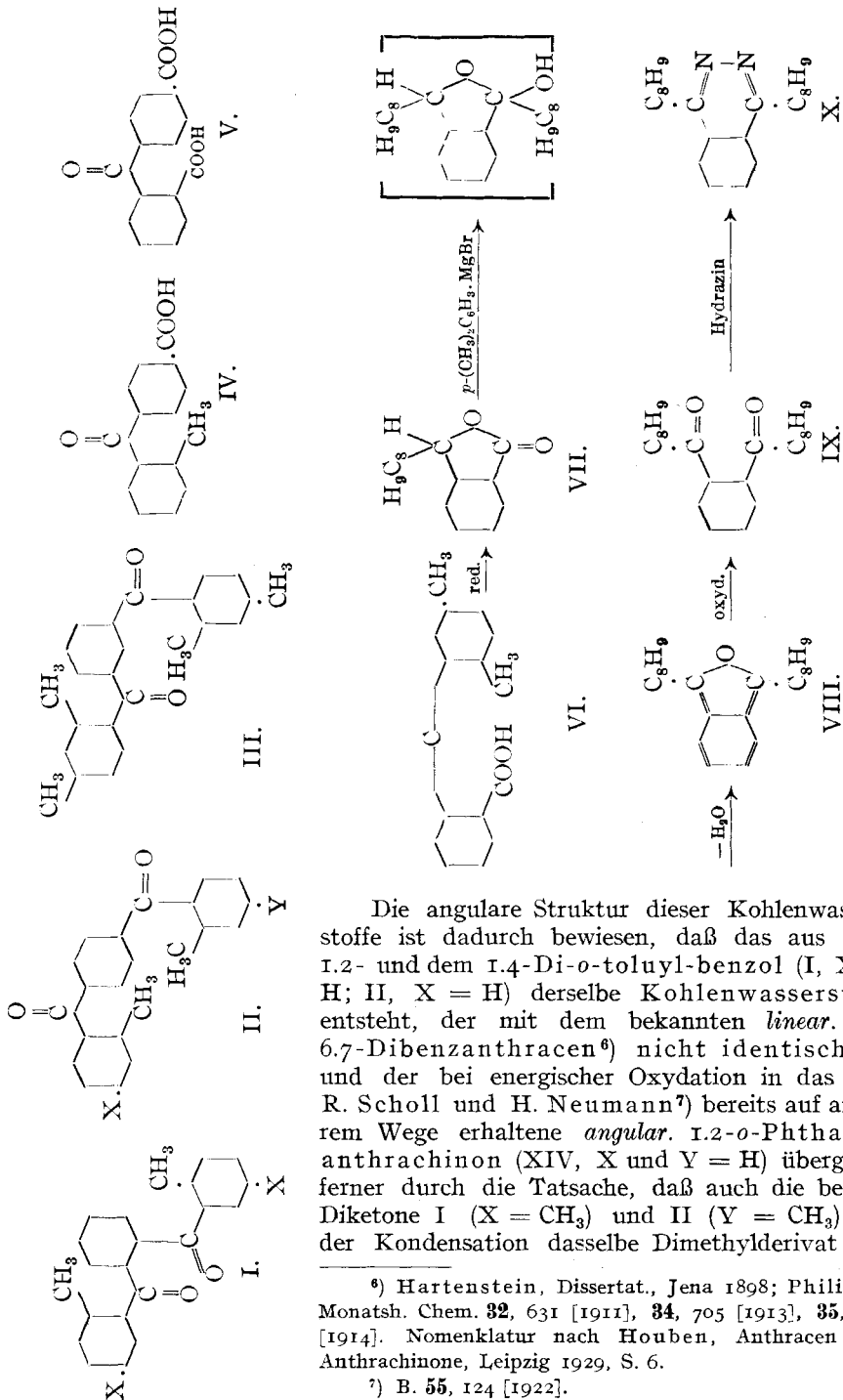
Während Bis-[2',4'-dimetho-benzoyl]-1,4-benzol (II, Y = CH<sub>3</sub>) und Bis-[2',4'-dimetho-benzoyl]-1,3-benzol (III) mühelos aus den Chloriden der Tere- und Isophthalsäure und *m*-Xylol unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid erhalten werden können, wurde bei der Darstellung des Bis-[2',5'-dimetho-benzoyl]-1,2-benzols (I, X = CH<sub>3</sub>) ein Weg besprochen, der durch die Arbeiten von A. Guyot und J. Cattel<sup>5)</sup> in homologen Fällen vorgezeichnet war und der uns von der bekannten [2',5'-Dimetho-benzoyl]-2-benzoesäure (VI) über das bisher unbekannte 3-*p*-Xylyl-phthalid (VII) durch Einwirkung von *p*-Xylyl-magnesiumbromid zum 1,3-Di-*p*-xylyl-iso-benzofuran (VIII) führte, das durch Oxydation leicht in das gewünschte *o*-Diketon (IX oder I, X = CH<sub>3</sub>) übergeht, welches seiner Konstitution entsprechend mit Hydrazin-Hydrat das Phthalazin-Derivat (X) bildet.

Aus allen im vorstehenden erwähnten Diketonen entstehen beim Erhitzen für sich unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser das *angular*. [Naphtho-2',3':1,2-anthracen] (XI) oder seine Methyl-Homologen.

<sup>1)</sup> Nomenklatur siehe R. Stelzner und H. Kuh in Literatur-Register d. Organ. Chem. Bd. III [1921], S. (21)ff. <sup>2)</sup> B. **62**, 350 [1929].

<sup>3)</sup> Elbs, Journ. prakt. Chem. [2] **33**, 185 [1886], **35**, 471 [1887], **41**, 1 [1890]; B. **17**, 2848 [1884], **19**, 408 [1886]. <sup>4)</sup> H. Limpricht, A. **309**, 98 [1899].

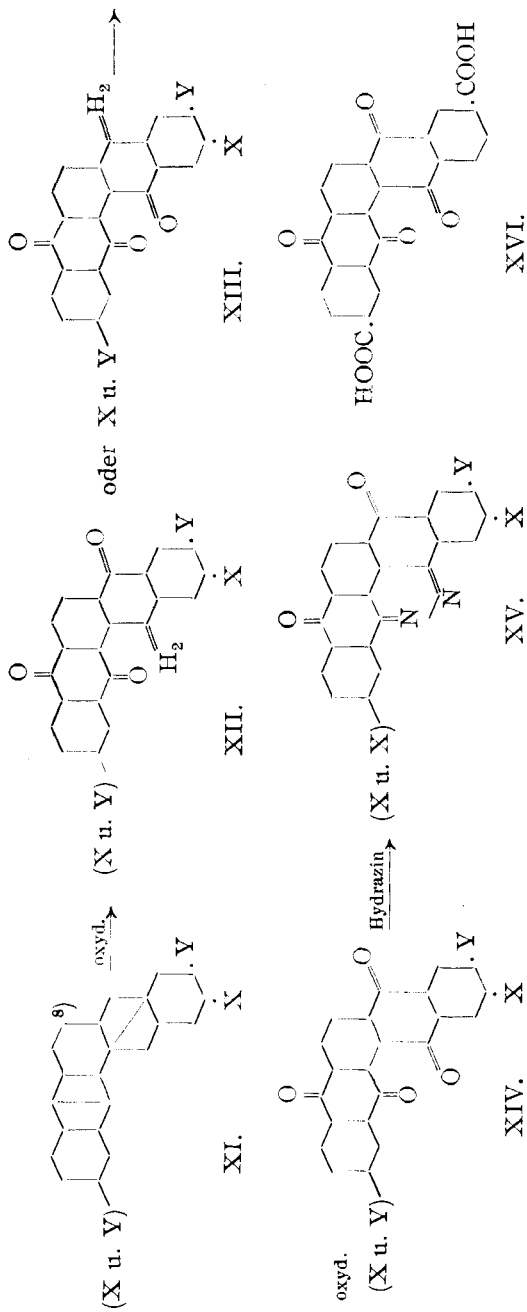
<sup>5)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 1126 [1906]; Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 1349 [1905].



Die angulare Struktur dieser Kohlenwasserstoffe ist dadurch bewiesen, daß das aus dem 1.2- und dem 1.4-Di-*o*-toluyl-benzol (I, X = H; II, X = H) derselbe Kohlenwasserstoff entsteht, der mit dem bekannten *linear*. 2,3, 6,7-Dibenzanthracen<sup>6)</sup> nicht identisch ist und der bei energischer Oxydation in das von R. Scholl und H. Neumann<sup>7)</sup> bereits auf anderem Wege erhaltene *angular*. 1,2-*o*-Phthalyl-anthracinon (XIV, X und Y = H) übergeht; ferner durch die Tatsache, daß auch die beiden Diketone I (X = CH<sub>3</sub>) und II (Y = CH<sub>3</sub>) bei der Kondensation dasselbe Dimethylderivat lie-

<sup>6)</sup> Hartenstein, Dissertat., Jena 1898; Philippi, Monatsh. Chem. **32**, 631 [1911], **34**, 705 [1913], **35**, 375 [1914]. Nomenklatur nach Houben, Anthracen und Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 6.

<sup>7)</sup> B. **55**, 124 [1922].



den. Die Entstehung dieser Produkte kann nur auf die Spaltung von Anthracen-Ketonen zurückgeführt werden. Der Vorgang dürfte demnach so erfolgen,

fern, und schließlich durch die Fähigkeit des aus dem Diketon III erhaltenen Kohlenwasserstoffs, bei energischer Oxydation ein Dichinon (XIV, Y = CH<sub>3</sub>, X = H) zu liefern, das wie das *angular*. Phthaloyl-anthracinon von R. Scholl (l. c.) mit Hydrazin-Hydrat in ein Azin (XV, Y = CH<sub>3</sub>, X = H) zu überführen ist.

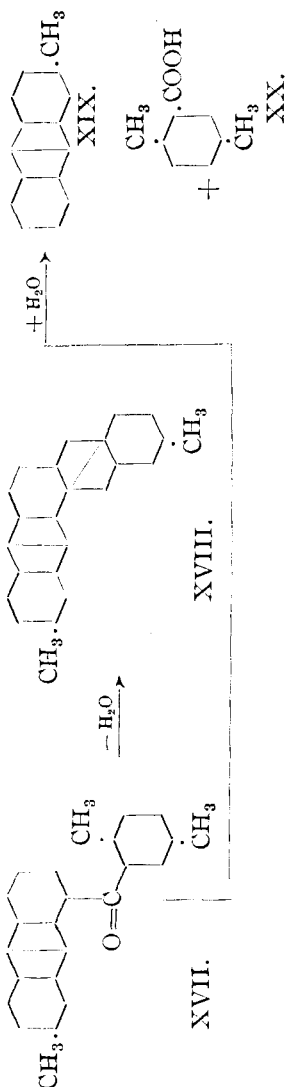
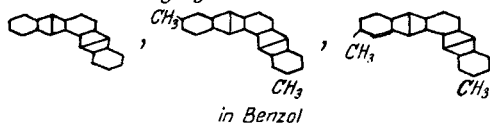
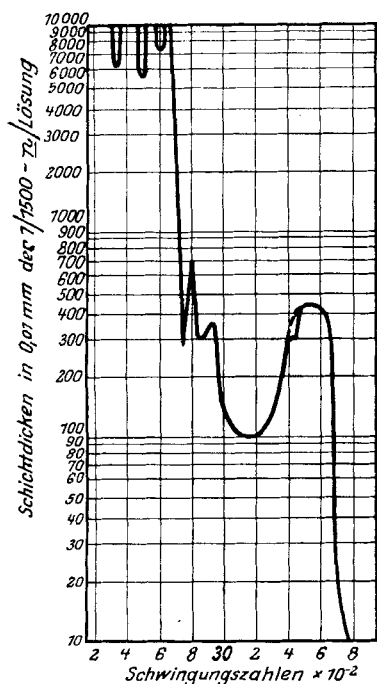
Ein weiterer Versuch, auch aus der Dicarbonsäure XVI, die über die noch zu erwähnenden Produkte XII oder XIII (Y = CH<sub>3</sub>, X = H) aus XI (Y = CH<sub>3</sub>, X = H) dargestellt wurde, durch Decarboxylierung zu den bekannten *angular*. Phthalyl-anthracinon (XIV, X und Y = H) zu gelangen, scheiterte an der zu großen Haftfestigkeit der Carboxyle.

Wie vorauszusehen war, verläuft der doppelseitige Ringschluß der *o*-methylierten Diketone in 2 Stufen. In der Tat gelang es auch, aus den bei der Kondensation nebenher sich bildenden Trümmerstücken die vorübergehende Existenz der bei nur einseitigem Ringschluß entstehenden Anthracen-Ketone mit hoher Wahrscheinlichkeit zu beweisen. Es konnte nämlich bei allen diesen Reaktionen die mitunter sogar reichliche Bildung von Anthracen bzw. bei den Dicyloyl-benzolen  $\beta$ -Methylanthracen und bei dem Diketon I (X = CH<sub>3</sub>) auch Isoxylylsäure beobachtet werden.

<sup>8)</sup> Bezüglich Beibehaltung der Para-Bindung in Anthracen-Derivaten siehe I. Mitt., B. 62, 350 Fußnote 2 [1929].

daß das z. B. aus dem Keton I ( $X = \text{CH}_3$ ) durch einseitigen Ringschluß entstandene *p*-Xylyl-[7-metho-1-anthryl]-keton (XVII) teils unter Abgabe von Wasser in den Kohlenwasserstoff XVIII übergeht, teils unter Aufnahme von Wasser in  $\beta$ -Methyl-anthracen (XIX) und Isoxylylsäure (XX) aufgespalten wird.

Eine derartige, schmelzendem Kali nahekommende Wirkung des entstehenden Wassers wird durch eine Temperatur von etwa  $400^\circ$  verständlich. Diese Spaltung macht sich insbesondere bei der Kondensation der *o*-Diketone unangenehm bemerkbar und überwiegt die gewünschte Reaktion bei weitem, da in diesem Falle nach obiger Annahme  $\alpha$ -Anthracen-Ketone als Zwischenprodukte auftreten müssen, die, zum Unterschied von



den aus *m*- und *p*-Diketonen entstehenden  $\beta$ -Anthracen-Ketonen, entsprechend der allgemein beobachteten geringeren Haftfestigkeit  $\alpha$ -ständiger Reste, leichter gespalten werden.

Das [Naphtho-2',3': 1,2-anthracen] unterscheidet sich von seinen Methyl-Homologen weder durch Aussehen, noch durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und Fluorescenz. Auch die Absorptionskurven im Ultraviolett zeigen, wie aus der beigegebenen Figur zu sehen ist, den gleichen

Verlauf. Etwa beobachtete geringfügige Abweichungen lagen noch weit innerhalb der Fehlergrenzen der Methode.

Wird eine heiße Lösung dieser [Naphtho-2'.3':1.2-anthracene] in Benzol mit 2 Mol. Pikrinsäure versetzt, so wird sie rot, läßt aber den Kohlenwasserstoff beim Erkalten wieder unverändert ausfallen. Erst mit der 10-fachen Menge Pikrinsäure erhält man braunrote Pikrate, die sich schon beim Auswaschen der überschüssigen Pikrinsäure sofort zersetzen und daher nicht analysierbar waren.

Über die bei der Oxydation des [Naphtho-2'.3':1.2-anthracens] und seiner Methyl-Homologen zu den Dichinonen XIV als sehr beständige Zwischenstufen auftretenden *angular*. Phthalyl-anthrone XII oder XIII, sowie über deren Umsetzungsprodukte mit Hydrazin-Hydrat sind die Untersuchungen noch im Gange.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1.4-Di-*o*-toluyl-benzol (II, Y = H).

In eine auf  $-10^{\circ}$  abgekühlte Lösung von 50 g Terephthalylchlorid in einer Mischung von Benzol und Äther läßt man unter starkem Rühren und Feuchtigkeits-Ausschluß eine aus 107 g *o*-Bromtoluol, 15 g Magnesium-Spänen in 200 ccm Äther bereitete Grignard-Lösung langsam zutropfen und erwärmt dann noch einige Zeit mit warmem Wasser. Nach der Zerlegung mit verd. Salzsäure werden aus der obenauf schwimmenden, grün fluoreszierenden Schicht die Lösungsmittel mit Dampf abgetrieben und das nunmehr zu Boden sitzende Öl nach der Abtrennung des wäßrigen Teils mit Dampf und verd. Natronlauge behandelt, wobei die unten beschriebene *p*-[*o'*-Toluyl]-benzoesäure (IV) und Terephthalsäure in Lösung gehen. Das rohe, dickflüssige Diketon bildet nach der Vakuum-Destillation einen zähen, fast farblosen Sirup, der nach einiger Zeit krystallin erstarrt. Aus Alkohol werden farblose Prismen erhalten, die bei  $82^{\circ}$  <sup>9)</sup> schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit orange gelber Farbe lösen.

0.1264 g Sbst.: 0.3897 g CO<sub>2</sub>, 0.0641 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (314.1). Ber. C 84.04, H 5.77. Gef. C 84.09, H 5.67.

#### 1.2-Di-*o*-toluyl-benzol (II, X = H)

wird in gleicher Weise aus *symm.* Phthalylchlorid und *o*-Bromtoluol gewonnen. Nach der Destillation im Vakuum wird eine zähe, nicht krystallisierende, fast farblose Masse erhalten.

Das nach demselben Verfahren aus Phenylmagnesiumbromid und Phthalylchlorid dargestellte *o*-Dibenzoyl-benzol zeigt übereinstimmend mit Guyot und Catel (l. c.) den Schmp.  $146^{\circ}$ .

#### *p*-[*o'*-Toluyl]-benzoesäure (IV).

Aus der alkalischen Flüssigkeit von der Darstellung des 1.4-Di-*o*-toluyl-benzols wird beim Ansäuern mit verd. Salzsäure ein Niederschlag erhalten, der nach dem Auswaschen mit Eisessig ausgezogen wird. Die *p*-[*o'*-Toluyl]-benzoesäure geht in Lösung und scheidet sich beim Erkalten aus, während die Terephthalsäure zurückbleibt. Aus Xylol erhält man kleine, farblose

<sup>9)</sup> Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

Krystalle vom Schmp. 177<sup>0</sup>, die sich in konz. Schwefelsäure grünlichgelb lösen. Mit Thionylchlorid kann die Säure leicht in ihr Chlorid überführt werden, das bei einer neuerlichen Grignardierung mitverwendet werden kann.

0.1407 g Sbst.: 0.3864 g CO<sub>2</sub>, 0.0615 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (240.1). Ber. C 74.97, H 5.04. Gef. C 74.90, H 4.89.

#### Benzophenon-2.4'-dicarbonsäure (V).

Mit alkalischem Permanganat in der bekannten Weise oxydiert, läßt sich die *p*-[*o'*-Toluy]benzoesäure in fast quantitativer Ausbeute in die Benzophenon-2.4'-dicarbonsäure überführen. Letztere bildet, aus Xylol umkrystallisiert, farblose Krystalle vom Schmp. 234<sup>0</sup> (Limpricht, l. c.: 235<sup>0</sup>). Ihre Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erhitzen orangerot.

0.1309 g Sbst.: 0.3204 g CO<sub>2</sub>, 0.0428 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (270.08). Ber. C 66.66, H 3.73. Gef. C 66.75, H 3.66.

#### Bis-[2'.4'-dimetho-benzoyl]-1.3-benzol (III).

60 g Iso-phthalylchlorid in 150 g *m*-Xylol werden unter Kühlung mit 100 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Nachdem die heftige Reaktion vorüber ist, wird bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung noch kurze Zeit am siedenden Wasserbade erwärmt. Die rote, dickflüssige Doppelverbindung wird in üblicher Weise aufgearbeitet und liefert ein schwach grünlichgelbes, zähflüssiges Rohketon (95 g), das allen Krystallisationsversuchen widerstand. Im Vakuum destilliert, geht es bei 243<sup>0</sup> und 12 mm über und erstarrt zu einer glasigen, zähen Masse, die in Benzol, Alkohol, Äther und Eisessig überaus leicht löslich ist und sich in konz. Schwefelsäure orangerot löst.

0.1639 g Sbst.: 0.5046 g CO<sub>2</sub>, 0.0952 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (342.18). Ber. C 84.17, H 6.48. Gef. C 83.97, H 6.50.

#### Bis-[2'.4'-dimetho-benzoyl]-1.4-benzol (II, Y = CH<sub>3</sub>).

Die Darstellung ist die gleiche wie beim vorstehenden *m*-Diketon. Die Doppelverbindung ist hier orangegelb und blättrig-krystallin. Dieses Diketon krystallisiert ohne jede Schwierigkeit aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 128<sup>0</sup>. Es ist in den üblichen Lösungsmitteln gut löslich und erteilt konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung.

0.1467 g Sbst.: 0.4521 g CO<sub>2</sub>, 0.0852 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (342.18). Ber. C 84.17, H 6.48. Gef. C 84.05, H 6.50.

#### [2'.5'-Dimetho-benzoyl]-2-benzoesäure (VI).

Die bereits beschriebene Säure konnte, in der bekannten Weise aus Phthalsäure-anhydrid, überschüssigem *p*-Xylol und Aluminiumchlorid dargestellt, im Gegensatz zu den bisherigen Literatur-Angaben<sup>10)</sup>

<sup>10)</sup> Fr. Meyer, B. 15, 637 [1882]; Elbs, Journ. prakt. Chem. [2] 41, 27 [1890]; G. Heller, B. 43, 2891 [1910]; A. Schaarschmidt und J. Herzenberg, B. 53, 1388 [1920].

müheles rein und vom konstanten Schmp. 147.5° durch Krystallisation aus Toluol erhalten werden.

0.1762 g Sbst.: 0.4900 g CO<sub>2</sub>, 0.0857 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (254.1). Ber. C 75.56, H 5.55. Gef. C 75.83, H 5.44.

### 3-*p*-Xylyl-phthalid (VII).

50 g *p*-Xyloyl-2-benzoesäure (VI) werden in 250 ccm 80-proz. Essigsäure gelöst und mit überschüssigen Zinkstreifen 1½ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird vom Zink abgessogen, dieses nochmals mit 80-proz. Essigsäure ausgekocht und aus den vereinigten Lösungen das Phthalid mit Wasser ausgefällt. Dem in der Kälte festwerdenden Produkt wird die nicht umgesetzte Säure mit 250 ccm 40–50° warmem verd. Ammoniak in ½ Stde. entzogen. Soda ist dazu nicht verwendbar, da sie auch das Phthalid löst. Aus Alkohol krystallisiert es in Blättchen vom Schmp. 112°, die sich in der Kälte in konz. Schwefelsäure farblos, in der Hitze dunkel lösen. Bei der unten beschriebenen Darstellung des 1,3-Di-*p*-xylyl-iso-benzofurans wurde das nicht umgesetzte Phthalid in Nadelchen vom Schmp. 115° wiedergewonnen, die aber die gleichen Reaktionen wie die andere Krystallform zeigen.

0.1298 g Sbst. (Blättchenform): 0.3832 g CO<sub>2</sub>, 0.0686 g H<sub>2</sub>O. — 0.1403 g Sbst. (Nadelform): 0.4142 g CO<sub>2</sub>, 0.0744 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (238.1). Ber. C 80.65, H 5.93. Gef. C 80.52, 80.52, H 5.91, 5.93.

### 1,3-Di-*p*-xylyl-iso-benzofuran (VIII).

Zu 23 g *p*-Xylyl-phthalid, in Benzol gelöst, läßt man unter guter Kühlung mit einer Kältemischung und starkem Rühren eine Grignard-Lösung, bereitet aus 18.5 g Brom-*p*-xylol und 2.4 g Magnesium-Spänen, in 30 ccm Äther langsam zutropfen und erhitzt noch 10 Min. im Wasserbade. Nach der Zersetzung zeigt die Äther-Benzol-Schicht die für Iso-benzofuran-Derivate charakteristische, schöne, blaugrüne Fluorescenz. Beim Einengen scheidet sich jedoch nicht das gewünschte Produkt, sondern etwas unverändertes Phthalid aus. Das Iso-benzofuran selbst konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

### Bis-[2'.5'-dimetho-benzoyl]-1,2-benzol (IX).

Die vom Phthalid abgetrennte, eingeeugte Lösung des 1,3-Di-*p*-xylyl-iso-benzofurans wird in 400 ccm durch Kochen mit Chromsäure-anhydrid gereinigtem Eisessig aufgenommen und diese Lösung zur Entfernung von Benzol und Äther zur Hälfte eingedampft. Dann wird mit einem 10-proz. Überschuß von Chromsäure-anhydrid 10 Min. siedend oxydiert. Das nach dem Versetzen mit Wasser ölig ausfallende Diketon erstarrt nach kurzer Zeit zu gelblichen Krystallbrocken. 3-mal aus Alkohol umgelöst, schmilzt es konstant bei 138.5° und löst sich in konz. Schwefelsäure braungelb mit schwach roter Fluorescenz. Diese Färbung wird beim Erhitzen rotbraun, grün und schließlich schmutziggelblich. Mit Zink in Eisessig reduziert, liefert das Diketon eine blaugrün fluoreszierende Lösung, aus der aber auch kein krystallisiertes 1,3-Di-*p*-xylyl-iso-benzofuran gewonnen werden konnte.

0.1398 g Sbst.: 0.4302 g CO<sub>2</sub>, 0.0813 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (342.18). Ber. C 84.17, H 6.48. Gef. C 83.91, H 6.51.

1.4-Di-*p*-xylyl-phthalazin (X).

1.5 g Bis-[2',5'-dimetho-benzoyl]-1.2-benzol werden in alkohol. Lösung mit überschüssigem Hydrazin-Hydrat 45 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Einengen kommt das Phthalazin ölig heraus und krystallisiert erst nach einigen Tagen. Nach 2-maligem Umlösen aus Alkohol zeigt es den Schmp. 136.5°. In konz. Schwefelsäure löst es sich in der Kälte goldgelb, beim Erwärmen farblos.

2.183 mg Sbst.: 0.163 ccm N (22.4°, 741.3 mm).

$C_{24}H_{22}N_2$  (338.20). Ber. N 8.28. Gef. N 8.34.

Die Kondensation der Diketone zu den Kohlenwasserstoffen.

Die rohen, aber asche-freien Diketone werden in Ansätzen bis zu 200 g in Retorten vom doppelten Fassungsvermögen ohne Tubus gebracht und mit direkter Flamme zum gelinden Sieden erhitzt. Es gehen zuerst Wasser und ein eigentümlich riechendes Öl über. Nach etwa 10 Min. scheidet sich im Retortenhals ein schwach gelblich erstarrendes Destillat ab, das aus Anthracen bzw.  $\beta$ -Methyl-anthracen besteht. Das Ende der Kondensation zeigt sich durch das Auftreten gelber Dämpfe über der Flüssigkeit an. Nun wird der Kohlenwasserstoff mit starker Flamme schnell übergetrieben; er erstarrt in der Vorlage zu einem orangegelben Krystallkuchen, der gepulvert und durch Auskochen mit Eisessig von dem größten Teil des in ihm noch enthaltenen Anthracens oder  $\beta$ -Methyl-anthracens befreit wird. Aus dem so behandelten Destillat können die Kohlenwasserstoffe durch Krystallisation aus Xylol leicht rein erhalten werden. Auch eine Sublimation im Vakuum oder Krystallisation aus Benzol unter Zusatz von Pikrinsäure ist insbesondere bei Anwesenheit von größeren Mengen Anthracen oder  $\beta$ -Methyl-anthracen empfehlenswert. Die Gesamtdauer der Kondensation beträgt 25–40 Min. Die Ausbeuten sind bei den *o*-Diketonen infolge der im theoretischen Teil erwähnten starken Zersplitterungen gering und betragen bei den *m*- und *p*-Diketonen etwa 20–25%. Das als Nebenprodukt gewonnene Anthracen zeigte nach 7-maligem Umkrystallisieren immer noch den Schmelzpunkt von nur 200°; es gab aber, mit Chromsäure-anhydrid in Eisessig oxydiert, ein Anthrachinon vom Schmp. 275°, der beim Mischen mit auf anderen Wegen erhaltenem Anthrachinon unverändert blieb.

Das  $\beta$ -Methyl-anthracen schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig bei 202°, das durch Oxydation daraus erhaltene  $\beta$ -Methyl-anthrachinon, entsprechend den Literatur-Angaben<sup>11)</sup>, bei 172°. In einem Falle schmolz das bei der Kondensation des 1.4-Diketons nebenher erhaltene  $\beta$ -Methyl-anthracen bei 229–230°. Anscheinend hatte es sich durch längeres Stehen am Licht zum Dimeren polymerisiert, worauf der Schmelzpunkt hindeutet<sup>12)</sup>. Durch Destillation konnte es aber in das Monomere überführt werden.

20.53 mg Sbst.: 70.33 mg CO<sub>2</sub>, 11.95 mg H<sub>2</sub>O.

$C_{30}H_{24}$  (192.1 × 2). Ber. C 93.70, H 6.30. Gef. C 93.43, H 6.51.

[Naphtho-2'.3':1.2-anthracen] (XI, X und Y = H).

Ganz schwach grünlichgelbe Blättchen vom Schmp. 265°, die sich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig brauner Farbe lösen. Reinigung durch

<sup>11)</sup> Beilstein, II 272, III. Erg.-Bd. 325.

<sup>12)</sup> Beilstein, II 272.



Krystallisation aus Benzol mit Pikrinsäure und Vakuum-Sublimation. Aus der Mutterlauge wurde eine geringe, bei  $250-251^{\circ}$  schmelzende Fraktion isoliert, deren Schmelzpunkt auch durch weitere Krystallisation oder Sublimation im Vakuum nicht erhöht werden konnte. Die aus dem 1.2- und 1.4-Di-*o*-toluyl-benzol erhaltenen Kohlenwasserstoffe sind vollkommen identisch.

Das [Naphtho-2'.3': 1.2-anthracen] löst sich gut in Benzol und seinen Homologen, sowie in Nitro-benzol, schwer in Alkohol, Äther und Eisessig. Verd. Lösungen zeigen eine blauviolette, stärkere eine blaugrüne Fluorescenz. Es sublimiert unter 12 mm Druck bei ca.  $230^{\circ}$  in Blättchen, welche, ebenso wie die aus der Krystallisation, im Lichte einer Analysen-Quarz-Quecksilberlampe stark grüngelb aufleuchten.

23.85 mg Sbst.: 82.92 mg  $\text{CO}_2$ , 11.15 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$  (278.1). Ber. C 94.93, H 5.07. Gef. C 94.82, H 5.23.

6'.7-Dimethyl-[naphtho-2'.3': 1.2-anthracen] (XI, Y =  $\text{CH}_3$ , X = H).

Dargestellt aus dem Bis-[2'.4'-dimetho-benzoyl]-1.3-benzol (III). Eigenschaften und Reaktionen wie bei der vorigen Verbindung; Schmp.  $265-266^{\circ}$ .

19.83 mg Sbst.: 68.60 mg  $\text{CO}_2$ , 10.96 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}$  (306.26). Ber. C 94.07, H 5.93. Gef. C 94.34, H 6.18.

7.7'-Dimethyl-[naphtho-2'.3': 1.2-anthracen] (XI, X =  $\text{CH}_3$ , Y = H).

Eigenschaften, Reaktionen und Schmelzpunkt wie bei der soeben beschriebenen Verbindung. Der Misch-Schmp. des aus dem *o*-Diketon I (X =  $\text{CH}_3$ ) und des aus dem *p*-Diketon II (Y =  $\text{CH}_3$ ) gewonnenen Kohlenwasserstoffes zeigte keine Depression.

18.22 mg Sbst.: 62.94 mg  $\text{CO}_2$ , 9.79 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}$  (306.26). Ber. C 94.07, H 5.93. Gef. C 94.21, H 6.01.

6'.7-Dimethyl-1'.4'-dihydro-1'-(oder 4')-oxo-[naphtho-2'.3': 1.2-anthrachinon] (XII oder XIII, Y =  $\text{CH}_3$ , X = H).

Das 6'.7-Dimethyl-[naphtho-2'.3': 1.2-anthracen] (Y =  $\text{CH}_3$ ) wird in gepulvertem Zustande in der 10-20-fachen Menge reinem Eisessig suspendiert, mit 4 Mol. Chromsäure-anhydrid versetzt und zum Sieden erhitzt. Das Phthalyl-anthron beginnt sich in der Hitze in braunen Krystallen abzuscheiden. Das nach dem Erkalten abfiltrierte und gewaschene Produkt wird mehrmals aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Um den hartnäckig anhaftenden rotbraunen Farbstoff zu entfernen, empfiehlt sich die Krystallisation aus Pyridin unter Zusatz von Tierkohle. Man erhält so gelbe Prismen vom Schmp.  $323^{\circ}$ , die sich in konz. Schwefelsäure tief smaragdgrün lösen. Mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine orangerote Küpe, aus der beim Schütteln mit Luft ein blauer Niederschlag ausfällt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

4.219 mg Sbst.: 12.615 mg  $\text{CO}_2$ , 1.625 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (352.13). Ber. C 81.79, H 4.58. Gef. C 81.55, H 4.31.

7.7'-Dimethyl-1'.4'-dihydro-1'-(oder 4')-oxo-[naphtho-2'.3': 1.2-anthrachinon] (XII od. XIII, X =  $\text{CH}_3$ , Y = H).

Darstellung, Reaktionen und Eigenschaften wie bei der vorigen Verbindung. Schmp.  $332^{\circ}$ .

28.10 mg Sbst.: 84.32 g CO<sub>2</sub>, 10.70 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (352.13). Ber. C 81.79, H 4.58. Gef. C 81.84, H 4.26.

1.2-Phthalyl-anthrachinon (XIV, X und Y = H).

0.2 g [Naphtho-2'.3': 1.2-anthracen] werden in Eisessig gelöst, mit 0.9 g Chromsäure-anhydrid versetzt und 35–40 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zur Prüfung, ob die Oxydation beendet ist, werden einige Tropfen dieser Lösung mit Wasser gefällt und der Niederschlag in konz. Schwefelsäure gelöst. Diese Lösung darf nicht mehr die smaragdgrüne Färbung des Phthalyl-anthrons aufweisen, sondern muß rein gelb sein. Das aus der heißen Lösung mit Wasser ausgefällte und gewaschene Dichinon wird aus einem Gemisch von Nitro-benzol und Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so gelbe Prismen vom Schmp. 322–323<sup>0</sup> <sup>13)</sup>. Mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine orangerote Küpe, aus der beim Schütteln mit Luft ein blauer bis grünlich-blauer Niederschlag ausfällt, der beim Ansäuern schwach rot wird. Diese Eigenschaften stimmen mit den von R. Scholl (l. c.) angegebenen überein.

3.494 mg Sbst. (0.017 mg Rückstand): 9.872 mg CO<sub>2</sub>, 0.960 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (338.08). Ber. C 78.10, H 2.98. Gef. C 77.44, H 3.09.

6'.7-Dimethyl-1'.4'-dihydro-1'.4'-dioxo-[naphtho- 2'.3': 1.2-anthracinon] (XIV, Y = CH<sub>3</sub>, X = H).

7 g des Dimethyl-phthalyl-anthrons (XII oder XIII, Y = CH<sub>3</sub>) werden in 300 ccm reinem Eisessig suspendiert und mit 7 g Chromsäure versetzt. Nach 10–12-stdg. Kochen unter Rückfluß wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit verd. Natronlauge ausgezogen. Dieses Produkt wird im Kohlensäure-Strom im Vakuum bei etwa 340<sup>0</sup> sublimiert. Man erhält gelblich bis grünlich-gelbliche Nadeln vom Schmp. 338<sup>0</sup>, die leicht aus Nitro-benzol krystallisiert werden können. Eigenschaften und Reaktionen sind die gleichen wie beim vorherbeschriebenen Dichinon.

2.941 mg Sbst.: 8.470 mg CO<sub>2</sub>, 1.020 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (366.11). Ber. C 78.67, H 3.85. Gef. C 78.54, H 3.88.

Azin des Dimethyl-diphthalyl-1.2,3.4-benzols (XV, Y = CH<sub>3</sub>, X = H).

0.7 g Dichinon (XIV, Y = CH<sub>3</sub>) werden in Pyridin gelöst, mit 4 ccm Hydrazin-Hydrat versetzt und 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten leitet man solange Luft in die Lösung, bis die rotviolette Farbe in rotbraun übergegangen ist. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Die so erhaltenen rotbraunen Nadeln schmelzen bis 380<sup>0</sup> nicht und lösen sich in konz. Schwefelsäure orangerot. Mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine kirschrote Küpe.

2.893 mg Sbst.: 0.205 ccm N (20<sup>0</sup>, 741 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (362.1). Ber. N 7.74. Gef. N 7.98.

<sup>13)</sup> R. Scholl, l. c.: Schmp. 325<sup>0</sup>.

## 1,2,3,4-Diphthalyl-benzol-4'.4''-dicarbonsäure (XVI).

2 g Dimethyl-phthalyl-anthron (XII oder XIII, Y = CH<sub>3</sub>, X = H) werden im Einschmelzrohr mit 20 ccm verd. Salpetersäure (1 Vol. konz. Säure + 2 Vol. Wasser) 8 Stdn. auf 190–200° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit verd. Ammoniak gelöst und die hellbraune Lösung mit Salzsäure gefällt. Die schwachgelbe Dicarbonsäure ist in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich, nur Pyridin vermag größere Mengen aufzulösen; aus diesem kristallisiert sie in kleinen, fast farblosen Nadeln, die bei 380° noch nicht schmelzen. Konz. Schwefelsäure erteilt sie eine hellrote Färbung. Mit Natron- oder Kalilauge entstehen schwerlösliche Salze. Alkalisches Hydro-sulfit gibt eine dunkel blutrote Küpe, die, mit Luft geschüttelt, violett-rot wird.

23.84 mg Sbst.: 58.57 mg CO<sub>2</sub>, 5.51 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub> (426.08). Ber. C 67.59, H 2.37. Gef. C 67.01, H 2.58.

Hrn. Dr. Ing. Max Boëtius verdanken wir die freundl. Ausführung der angegebenen Mikroanalysen.

#### 141. E. Clar, H. Wallenstein und R. Avenarius: Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, III. Mitteil.: Anthraceno-anthracene und ihre Chinone.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 12. Februar 1929.)

Nachdem bei Di-*o*-toluyl-benzolen die Fähigkeit, durch doppelten Ringschluß in [Naphtho-2'.3':1,2-anthracene] überzugehen, festgestellt werden konnte<sup>1)</sup>, versuchten wir nunmehr, auch Dibenzoyl-dimethylnaphthaline in gleicher Weise unter Austritt von 2 Mol. Wasser durch Erhitzen für sich zu 6-kernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu kondensieren.

Die Diketone I und IV wurden aus 2,6- und 2,7-Dimethyl-naphthalin<sup>2)</sup>, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid dargestellt. Während beim 2,6-Dimethyl-naphthalin die Einführung von zwei Benzoylgruppen schon in der Kälte infolge des dirigierenden Einflusses der Methylgruppen mit sehr guten Ausbeuten zum 1,5-Dibenzoyl-2,6-dimethyl-naphthalin (I) führt, konnte beim 2,7-Dimethyl-naphthalin kein einheitliches Diketon erhalten werden. Das Reaktionsprodukt ist wahrscheinlich ein Gemisch von 1,5- und 1,8-Dibenzoyl-2,7-dimethyl-naphthalin, von dem aber nur das 1,8-Derivat (IV) zu einem doppelten Ringschluß fähig ist, das 1,5-Derivat in Ermangelung einer benachbarten Methylgruppe in der 6-Stellung bei der in Anwendung kommenden hohen Temperatur der Zersplitterung unterliegt. Auch bei der Vakuum-Destillation bei ca. 300° und 12 mm zersetzt es sich unter teilweiser Kondensation zum [Anthraceno-1'.2':1,2-anthracen]<sup>3)</sup>. Beim Versuch, auch mit Acetylchlorid

<sup>1)</sup> E. Clar, Fr. John und B. Hawran, B. **62**, 940 [1929].

<sup>2)</sup> Im Zustande großer Reinheit von der Gesellschaft für Teerverwertung, in Duisburg-Meiderich, bezogen.

<sup>3)</sup> Nomenklatur s. R. Stelzner und H. Kuh, Literatur-Register d. Organ. Chemie, Bd. III [1921], S. (21) ff.