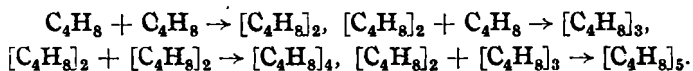


Bildung führen könnte, sich unter dem Einfluß von Floridin entweder überhaupt nicht oder doch nur äußerst langsam polymerisieren.

Als effektiv nachgewiesen darf das Zustandekommen folgender Reaktionen betrachtet werden:



Das indifferente Verhalten des Triisobutylens und der höheren Polymeren dem Floridin gegenüber veranlaßt uns, die Beteiligung der reaktionsfähigsten Moleküle, nämlich der Moleküle der Mono- und der dimeren Form, an der Bildung der höheren Polymerisationsformen für unumgänglich zu betrachten.

Diese Darstellung der Polymerisation des Isobutylens beabsichtigen wir in kurzer Zeit durch eine bereits abgeschlossene Untersuchung über die Depolymerisation polymerer Formen zu ergänzen.

#### 14. E. Clar: Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge. VI. Mitteil.: Die Synthese des 1,2,3,4-Dibenzpyrens und seiner Derivate.

(Eingegangen am 25. November 1929.)

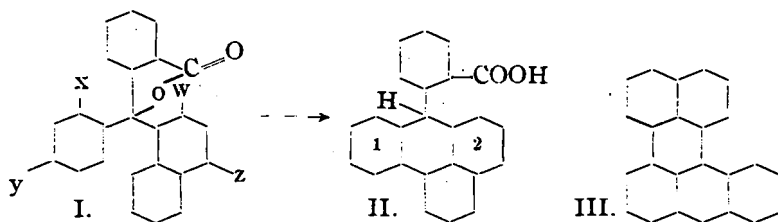
Durch die Arbeiten von A. v. Baeyer<sup>1)</sup> und Hans Meyer<sup>2)</sup> ist bekannt geworden, daß die beiden Chloride der Phthalsäure und die der *o*-Benzoylbenzoesäure mit Benzol und seinen Homologen unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid stets in der Lacton-Form reagieren und in Diaryl-phthalide übergehen. Diese Untersuchungen wurden nun in dieser Arbeit auf die 1-Naphthoyl-*o*-benzoesäure ausgedehnt, und es wurde gefunden, daß ihre mit Thionylchlorid bereiteten Säurechloride bei der gleichen Reaktion auch Diaryl-phthalide liefern. Auf diese Weise wurde aus 1-Naphthoyl-*o*-benzoesäure-chlorid unter der Mitwirkung von einem Mol. Aluminiumchlorid mit Benzol Phenyl-1-naphthyl-phthalid (I; w, x, y, z = H)<sup>3)</sup> mit Toluol *p*-Tolyl-1-naphthyl-phthalid (I; y = CH<sub>3</sub>; w, x, z = H), mit *m*-Xylol *m*-Xylyl-1-naphthyl-phthalid (I; x, y = CH<sub>3</sub>; w, z = H) dargestellt. Ferner wurden auch durch Einwirkung von *o*-Benzoylbenzoesäure-chlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 1- und 2-Methylnaphthalin [4-Metho-1-naphthyl]-phenyl-phthalid (I; z = CH<sub>3</sub>; w, x, y = H) und [2-Metho-1-naphthyl]-phenyl-phthalid (I; w = CH<sub>3</sub>; x, y, z = H) gewonnen. Führt man nun diese Friedel-Craftsschen Reaktionen nicht unter Eiskühlung, sondern in der Wärme mit 2 Mol. Aluminiumchlorid aus (auch Licht scheint eine Rolle zu spielen), so kann man beobachten, daß die smaragdgrüne Farbe der Doppelverbindungen, die für alle diese Phthalide charakteristisch ist, alsbald nach rotbraun, oder in gewissen Fällen nach blau bis violett, umschlägt. Man erhält hier nach der Aufarbeitung Säuren,

<sup>1)</sup> A. 202, 54 [1880].

<sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 22, 788 [1901], 28, 1231 [1907].

<sup>3)</sup> Dieses Phthalid ist schon von T. C. Mc Mullen, Journ. Americ. chem. Soc. 44, 2055 [1922], durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf das Acetat der 1-Naphthoyl-*o*-benzoesäure erhalten worden.

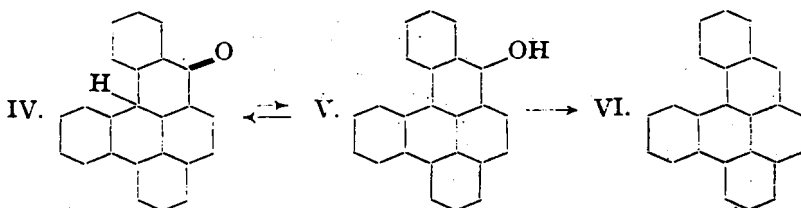
deren Werte der Elementaranalysen genau dieselben wie die der entsprechenden Phthalide sind, aber sonst ein durchaus verschiedenes Verhalten zeigen.



Diese neuartige Umlagerung unter dem Einfluß von wasser-freiem Aluminiumchlorid ist durch den Vorgang I—II zu veranschaulichen. Dabei wird der durch die Verkettung der aromatischen Ringe freiwerdende Wasserstoff zur Reduktion und Aufspaltung des Lactonringes benutzt. Es wäre nun auch denkbar, daß der das Carbonyl tragende Phenylrest sich bei der Umlagerung mit dem Naphthylrest verknüpft. Das ist jedoch sehr unwahrscheinlich, da Carboxyl oder Carbonyl einen reaktions-hindernden Einfluß haben.

Für die *o*-[Benzanthren-10-yl]-benzoesäure (II) sind zwei stereomere Formen vor auszusehen, deren Auftreten durch die asymmetrische Substitution des 10-C-Atoms verursacht wird. Ein Auftreten zweier Säuren konnte in der Tat beobachtet werden, sie sollen jedoch mit noch einer Anzahl anderer den Gegenstand einer neuen Mitteilung bilden.

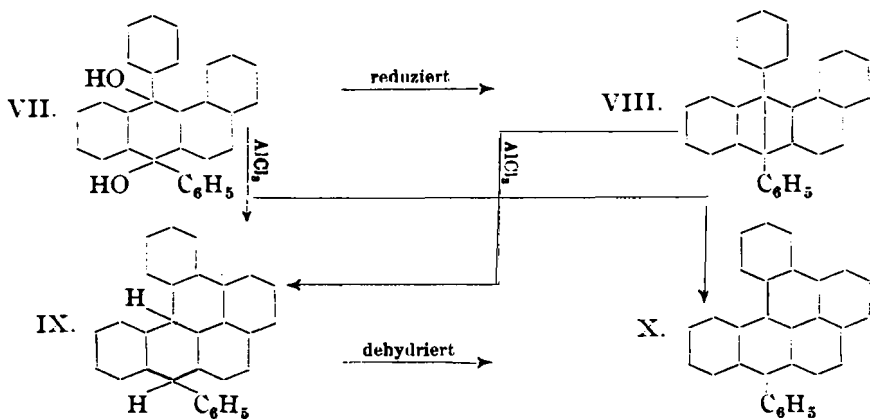
Wird die Einwirkung von wasser-freiem Aluminiumchlorid auf das Phthalid (I; w, x, y, z = H) bei höherer Temperatur und ohne indifferente Lösungsmittel vorgenommen, so kann aus dem Reaktionsprodukt ein gelber pikratbildender Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung  $C_{24}H_{14}$  gewonnen werden, dem höchstwahrscheinlich die Formel eines 1,2,3,4-Dibenzpyrens (VI) zukommt. Seine Entstehung hat man sich wohl so vorzustellen, daß die zuerst entstandene *o*-[Benzanthren-10-yl]-benzoesäure (II) durch Wasser-Entziehung und Ringschluß in die Körper IV bzw. in V übergeht und diese durch Wasserstoff, der bei der Verkohlung eines Teiles der Substanz frei wird, zum 1,2,3,4-Dibenzpyren (VI) reduziert werden.



Dasselbe Dibenzpyren wird, zusammen mit einem farblosen Kohlenwasserstoff, der jedoch zwei Wasserstoff-Atome mehr enthält, besser erhalten, wenn man die *o*-[Benzanthren-10-yl]-benzoesäure mit Zinkstaub destilliert. Auch hier werden wahrscheinlich die Stufen IV bzw. V durchlaufen. Die Voraussetzung für die Bildung des Dibenzpyrens ist allerdings, daß der Ringschluß nach dem Ring 2 eintritt, andernfalls würde beim Ringschluß nach dem Ring 1 1,2-Benzperylen (III) entstehen müssen.

Der farblose Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung  $C_{24}H_{16}$  konnte nicht katalytisch dehydriert werden. Bei Anwendung der normalen Reaktionsbedingungen war keine Wasserstoff-Abspaltung zu beobachten, unter schärferen Bedingungen trat Verkohlung ein. Er wird mit seinen Homologen in der oben angekündigten Mitteilung näher beschrieben werden.

Weiterhin wurde eine Synthese zur Darstellung des 5-Phenyl-1.2,3,4-dibenzpyrens (X) durchgeführt, um die angenommene Konstitution des 1.2,3,4-Dibenzpyrens (VI) zu befestigen. Durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 1.2-Benzanthrachinon wurde das Diol (VII) erhalten, aus dem bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von wasser-freiem Aluminiumchlorid mit Benzol als Lösungsmittel das 5-Phenyl-1.2,3,4-dibenzpyren (X) gewonnen werden kann.



Diese Darstellungs-Methode hat jedoch den großen Nachteil, daß das so erhaltene Phenyl-dibenzpyren in wechselnder Menge von seinem Dihydro-Derivat (IX) begleitet wird, das manchmal sogar den Hauptteil ausmacht. Das so erhaltene Kohlenwasserstoff-Gemisch kann, insbesondere wenn man nicht über große Mengen verfügt, nicht ohne weiteres getrennt werden. Damit ist ein weiteres Beispiel für die bisweilen starke Neigung hochkondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe in ihren Dihydroverbindungen aufzutreten, gegeben, was hier besonders interessant ist, da das sonst dehydrierende Aluminiumchlorid in diesem Falle eine hydrierende Wirkung hat. Ein anderer Weg führt, wenn auch über mehr Zwischenprodukte, glatt zum Ziel. Hier wird zuerst das Diol (VII) durch Eisessig und Jodkalium zum Diphenyl-benzanthracen (VIII) reduziert. Dieses gibt, in Benzollösung mit Aluminiumchlorid gekocht, in sehr guter Ausbeute das Phenyl-dibenz-dihydropyren (IX), das bei der Dehydrierung mit Platin-Kohle nach Zelinsky<sup>4)</sup> nahezu quantitativ Phenyl-dibenzpyren (X) liefert.

Das 1.2,3,4-Dibenzpyren (VI) und das 5-Phenyl-1.2,3,4-dibenzpyren (X) zeigen in allen ihren Eigenschaften, sowie im Verlauf ihrer Absorptionskurven, wie aus der Figur auf S. 115 zu ersehen ist, im Ultra-

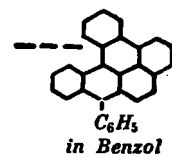
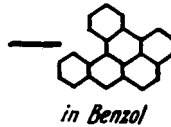
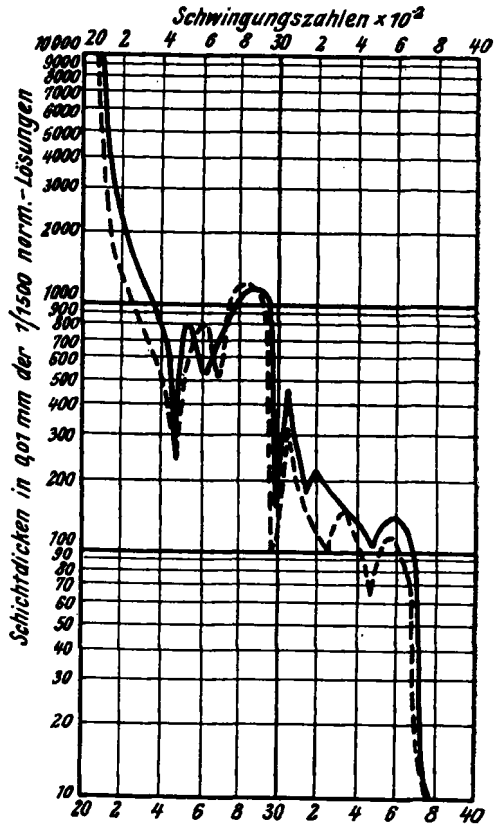
<sup>4)</sup> Zelinsky, B. 59, 2590 [1926], 61, 1049 [1928].

violett sehr große Ähnlichkeit. Damit ist die Struktur des 1,2,3,4-Dibenz-pyrens mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit festgestellt.

### Beschreibung der Versuche.

Phenyl-1-naphthyl-phthalid (I; w, x, y, z = H).

30 g 1-Naphthoyl-*o*-benzoesäure-chlorid<sup>5)</sup> und 250 g thiophen-freies Benzol werden unter Eiskühlung mit 20 g gepulvertem Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht. Nach 1½ – 2-stdg. Schütteln bei Zimmer-Temperatur unter Feuchtigkeits-Abschluß hat die Chlorwasserstoff-Entwicklung aufgehört; es ist vorteilhaft, hierbei auch die Einwirkung von direktem Tageslicht zu vermeiden. Die Reaktionsmasse bildet eine dicke, tiefgrüne und eine hellgrüne Schicht. Nach der Zerlegung mit Eis und verd. Salzsäure wird das überschüssige Benzol mit Wasserdampf abgetrieben, die zurückbleibende, grünweiße Masse gepulvert und mit verd. heißer Natronlauge behandelt. Das so gewonnene Rohprodukt stellt eine fast weiße Krystallmasse dar. Die Ausbeute beträgt bis 90% d. Th. Aus Eisessig erhält man farblose, sechseckige Blättchen, die bei 225,5 – 227°<sup>6)</sup> schmelzen (T. C. McMullen, l. c.: 227°). In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit tief smaragdgrüner Farbe, die nach ½ Stde. in hell braunrot umgeschlagen ist.



0.1455 g Sbst.: 0.4552 g  $CO_2$ , 0.0638 g  $H_2O$ .

$C_{24}H_{16}O_2$  (336.13). Ber. C 85.68, H 4.80. Gef. C 85.32, H 4.91.

<sup>5)</sup> Bereitet mit Thionylchlorid.

<sup>6)</sup> Sämtliche Schmelzpunkte in dieser Arbeit sind unkorrigiert angegeben.

*p*-Tolyl-1-naphthyl-phthalid (I;  $y = \text{CH}_3$ ;  $w, x, z = \text{H}$ ).

Das auf dieselbe Weise wie oben beschrieben mit Toluol gewonnene Phthalid zeigt auch die gleiche Reaktion und die gleichen Eigenschaften wie dieses, schmilzt aber bei 235–236°.

0.1852 g Subst.: 0.5808 g  $\text{CO}_2$ , 0.0858 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (350.14). Ber. C 85.68, H 5.18. Gef. C 85.53, H 5.18.

*m*-Xylyl-1-naphthyl-phthalid (I;  $x$  und  $y = \text{CH}_3$ ;  $w$  und  $z = \text{H}$ ).

30 g 1-Naphthoyl-*o*-benzoesäure-chlorid werden in überschüssigem *m*-Xylol mit 20 g feingepulvertem Aluminiumchlorid unter guter Eiskühlung vorsichtig, wie oben angegeben, zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsdauer soll hier 1 Stde. nicht überschreiten und das Reaktionsgemisch am Ende der Reaktion smaragdgrün aussehen. Ist die Reaktion zu weit gegangen, was hier besonders leicht eintritt, so schlägt diese Farbe nach blau bis violett um. Nach der Aufarbeitung in der bekannten Weise wird das Rohprodukt in gepulvertem Zustande mit verd. Ammoniak, dem man etwas Alkohol zusetzt, heiß ausgezogen, wobei eine beträchtliche Menge *o*-[5.7-Dimethyl-benzanthren-10-yl]-benzoesäure (Dimethyl-Derivat von II) in Lösung geht. Der Rückstand bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, farblose Nadeln, die bei 205–207.5° schmelzen und dieselben Eigenschaften wie die anderen Phthalide zeigen. Ausbeute etwa 50–55%.

0.1511 g Subst.: 0.4741 g  $\text{CO}_2$ , 0.0750 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (364.16). Ber. C 85.68, H 5.54. Gef. C 85.57, H 5.55.

[2-Metho-1-naphthyl]-phenyl-phthalid (I;  $w = \text{CH}_3$ ;  $x, y, z = \text{H}$ ).

In eine Lösung von 61 g *o*-Benzoyl-benzoesäure-chlorid und 35.5 g 2-Methyl-naphthalin in 150 ccm Schwefelkohlenstoff werden unter Eiskühlung 45 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Nach 1½–2-stdg. Schütteln wird der Schwefelkohlenstoff von der dunklen Doppelverbindung abgegossen und diese in der bekannten Weise zerlegt. Aus dem Rohprodukt werden durch Einleiten von Dampf noch Reste von Schwefelkohlenstoff und 2-Methyl-naphthalin entfernt. Das orangerote Rohprodukt wird mehrfach aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umgelöst. Die so erhaltenen farblosen Krystalle schmelzen bei 207–208° und zeigen im übrigen die Eigenschaften der anderen Phthalide.

29.45 mg Subst.: 92.85 mg  $\text{CO}_2$ , 13.62 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (350.14). Ber. C 85.68, H 5.18. Gef. C 85.98, H 5.18.

[4-Metho-1-naphthyl]-phenyl-phthalid (I;  $z = \text{CH}_3$ ;  $w, x, y = \text{H}$ ).

Die Reaktion wird mit *o*-Benzoyl-benzoesäure-chlorid, 1-Methyl-naphthalin und Aluminiumchlorid, wie beim vorigen Phthalid angegeben, ausgeführt, nur ist hier thiophen-freies Benzol als Lösungsmittel empfehlenswert. Nach der Zerlegung werden das Benzol und Reste von Methyl-naphthalin mit Dampf abgetrieben. Die zurückbleibende Masse zerfällt meist schon beim Anrühren mit Äther in Krystalle. Aus Eisessig erhält man viereckige Blättchen vom Schmp. 203–204°, die dieselben Eigenschaften wie die anderen Phthalide zeigen.

0.1627 g Subst.: 0.5112 g  $\text{CO}_2$ , 0.0716 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1445 g Subst.: 0.4520 g  $\text{CO}_2$ , 0.0662 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (350.14). Ber. C 85.68, H 5.18. Gef. C 85.69, 85.31, H 4.92, 5.13.

## o-[Benzanthren-10-yl]-benzoesäure (II).

34 g Phenyl-1-naphthyl-phthalid werden in 150 ccm thiophen-freiem Benzol mit 37 g gepulvertem Aluminiumchlorid 10–15 Min. am Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die anfänglich smaragdgrüne Farbe der Doppelverbindung schlägt alsbald nach rotbraun um. Nach dem Erkalten wird mit Eis und Salzsäure zersetzt und das Benzol mit Dampf abgetrieben. Die zurückbleibende Masse wird mit heißer verd. Natronlauge aufgenommen und filtriert. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisiert oft schon das silberglänzende Natriumsalz der Säure aus, die daraus durch Versetzen mit verd. Salzsäure in ziemlich reiner Form gewonnen werden kann. Sollte das Natriumsalz der Säure keine Neigung zur Krystallisation zeigen, so wird die Säure aus der Lösung mit Salzsäure heiß ausgefällt. Man erhält dann eine zähe Masse, die bald spröde wird. Die Säure kann aus diesem Produkt, leichter noch aus der Säure, die aus dem krystallisierten Natriumsalz gewonnen wurde, durch Umlösen aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle in Form von farblosen Nadeln, die bei 267–268° schmelzen, rein erhalten werden. In konz. Schwefelsäure löst sich die Säure rot und ist im Vakuum im Kohlensäure-Strom unzersetzt sublimierbar.

23.33 mg Sbst.: 73.38 mg CO<sub>2</sub>, 10.10 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (336.13). Ber. C 85.68, H 4.80. Gef. C 85.78, H 4.84.

1,2,3,4-Dibenzpyren (VI) aus Phenyl-1-naphthyl-phthalid  
(I; w, x, y, z = H).

1 Tl. Phenyl-1-naphthyl-phthalid wird mit 4 Tln. gepulvertem Aluminiumchlorid gemischt und in ein auf 130° vorgeheiztes Ölbad gebracht. Nachdem man die Temperatur auf 165° gesteigert hat, wird noch 3 Stdn. unter Feuchtigkeits-Ausschluß erhitzt. Die Chlorwasserstoff-Entwicklung ist nach dieser Zeit beendet. Die noch heiße, dunkle, zähflüssige Masse wird in Wasser gegossen, mit Salzsäure versetzt und wiederholt mit verd. Salzsäure ausgekocht. Das so erhaltene schwarze Pulver wird nach dem Trocknen mehrmals mit siedendem Benzol ausgezogen. Aus der grün fluoreszierenden Lösung scheiden sich nach starkem Einengen bräunliche Krystallkrusten ab, die am besten im Vakuum im CO<sub>2</sub>-Strom sublimiert und mehrmals aus Benzol-Eisessig umgelöst werden. Man erhält lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 226–227°, die sich in konz. Schwefelsäure mit bordeaux-roter Farbe, die nach einigen Minuten in olivgrün umschlägt, lösen. Aus Nitro-benzol erhält man kleine, verwachsene Blättchen. Die Krystalle fluorescieren in der Analysen-Quarzlampe orangegelb und zeigen in Lösungen eine intensiv grüne Fluorescenz. Das 1,2,3,4-Dibenzpyren ist sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig, leichter in Aceton, gut löslich in Benzol, Toluol und Xylol, leicht löslich in Nitro-benzol.

3.003 mg Sbst.: 10.500 mg CO<sub>2</sub>, 1.270 mg H<sub>2</sub>O. — 4.170 mg Sbst.: 14.590 mg CO<sub>2</sub>, 1.765 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>14</sub> (302.11). Ber. C 95.33, H 4.67. Gef. C 95.36, 95.42, H 4.73, 4.74.

Pikrat: Das 1,2,3,4-Dibenzpyren bildet, heiß in Benzol gelöst, mit 1 Mol. Pikrinsäure ein in tief dunkelroten, mitunter violett schillernden Nadeln krystallisierendes Pikrat vom Schmp. 231°.

3.566 mg Sbst.: 0.2479 ccm N (19°, 745 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (531.16). Ber. N 7.91. Gef. N 7.97.

1,2,3,4-Dibenzpyren aus *o*-[Benzanthren-10-yl]-benzoesäure (II).

Besser wird das 1,2,3,4-Dibenzpyren (neben dem farblosen Kohlenwasserstoff  $C_{24}H_{16}$ ) erhalten, wenn man *o*-[Benzanthren-10-yl]-benzoesäure (II) mit Zinkstaub destilliert; hierbei kann auch die rohe Säure verwendet werden. Das rotbraune Destillat wird in wenig Benzol heiß gelöst, filtriert und mit dem gleichen Gewicht Pikrinsäure versetzt. Beim Erkalten krystallisiert das Pikrat in schönen, tief dunkelroten Nadeln, die abfiltriert und mit wäßrigem Ammoniak behandelt werden. Das so erhaltene intensiv gelbe Dibenzpyren wird aus Benzol-Eisessig umgelöst.

Der farblose Kohlenwasserstoff bleibt bei der Pikrat-Bildung in der Benzol-Mutterlage. Zur Entfernung der überschüssigen Pikrinsäure wird diese mehrmals mit verd. Ammoniak und Wasser ausgeschüttelt und nach dem Abtrennen der wäßrigen Lösung mit dem doppelten Volumen Eisessig versetzt und eingengt. Der Kohlenwasserstoff krystallisiert in Nadeln aus, die durch eine Verunreinigung etwas rot gefärbt sind. Nach der Sublimation im Vakuum im  $CO_2$ -Strom und mehrmaliger Krystallisation aus Eisessig erhält man schöne, farblose Nadeln, die bei  $202^{\circ}$  schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure langsam mit grüner Farbe lösen. Die Lösungen zeigen eine blaue Fluorescenz. 1,2,3,4-Dibenzpyren und der farblose Kohlenwasserstoff entstehen bei dieser Reaktion etwa im Verhältnis von 1:3.

4.777 mg Sbst.: 16.600 mg  $CO_2$ , 2.375 mg  $H_2O$ . — 3.578 mg Sbst.: 12.425 mg  $CO_2$ , 1.790 mg  $H_2O$ .

$C_{24}H_{16}$  (304.13). Ber. C 94.70, H 5.30. Gef. C 94.77, 94.71, H 5.56, 5.60.

## 9,10-Diphenyl-9,10-dihydro-9,10-dioxy-1,2-benzanthracen (VII).

In eine auf gewöhnliche Weise aus 60 g Brom-benzol und 9 g Magnesiumspänen bereitete ätherische Phenyl-magnesiumbromid-Lösung werden 26 g fein gepulvertes, in 100 ccm thiophen-freiem Benzol suspendiertes 1,2-Benzanthrachinon unter Kühlung eingetragen. Das Reaktionsgemisch bildet nach  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Sieden eine klare, braune Lösung. Nach dem Zerlegen durch Eis und Salzsäure werden die wäßrige und die benzolische Schicht durch Absaugen von einem in der Trennungsschicht schwimmenden, grünschwarzen Körper befreit. Man trennt im Scheidetrichter, trocknet mit Chlorcalcium und engt stark ein. Das Diol scheidet sich, noch mit gelben Krystallen von 1,2-Benzanthrachinon durchsetzt, farblos ab. Die Krystallisation kann durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther noch vermehrt werden. Das Rohprodukt wird von unverändertem Ausgangsmaterial durch erschöpfendes Ausküpen mit alkalischem Hydrosulfit befreit. Nach dem Umkrystallisieren mit Alkohol, wobei wegen der in der Hitze und in der Kälte nicht stark unterschiedenen Löslichkeit Einengen nötig ist, erhält man das Diol in farblosen, derben Krystallen, die bei  $246-248^{\circ}$  unt. Zers. schmelzen. Die Lösung in Eisessig wird beim Kochen nach kurzer Zeit gelb, wobei das Diol verändert wird. Weitere Untersuchungen dieser Umsetzung sind beabsichtigt. In konz. Schwefelsäure löst sich das Diol erst violett, dann braunrot.

0.1468 g Sbst.: 0.4662 g  $CO_2$ , 0.0732 g  $H_2O$ .

$C_{30}H_{22}O_2$  (414.18). Ber. C 86.92, H 5.36. Gef. C 86.61, H 5.58.

## 9.10-Diphenyl-1.2-benzanthracen (VIII).

5 g *meso*-Diphenyl-dioxy-dihydro-1.2-benzanthracen werden in 100 ccm Eisessig mit 5 g Jodkalium 10 Min. zum Sieden erhitzt. Aus der durch Abscheidung von Jod braun gefärbten Lösung scheidet sich der Kohlenwasserstoff schon in der Hitze in farblosen Nadeln ab. Nach Erkalten wird filtriert und mit Eisessig gewaschen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus Benzol-Eisessig erhält man lange, farblose Nadeln vom Schmp. 192°. Sie sind schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Benzol und Toluol. Diese Lösungen zeigen eine prächtig blaue Fluoreszenz. In konz. Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff langsam mit rotvioletter Farbe.

26.16 mg Sbst.: 90.53 mg CO<sub>2</sub>, 12.54 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub> (380.16). Ber. C 94.70, H 5.30. Gef. C 94.38, H 5.36.

## 5-Phenyl-1.2,3.4-dibenz-dihydro-pyren (IX).

5 g 9.10-Diphenyl-1.2-benzanthracen werden mit 10 g gepulvertem Aluminiumchlorid und 150 ccm thiophen-freiem Benzol 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach der Zerlegung der roten Doppelverbindung wird die Benzol-Schicht abgetrennt, getrocknet und filtriert. Nach dem Einengen erhält man schwach gelbe Blättchen, die, aus Benzol-Eisessig umkristallisiert, bei 257—258° schmelzen, dann nahezu farblos sind, eine grün-gelbe Fluoreszenz zeigen und im Vakuum im CO<sub>2</sub>-Strom unzersetzt sublimierbar sind. Sie sind schwer löslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in Eisessig, gut löslich in Benzol und Toluol. Konz. Schwefelsäure erteilen sie eine rote Färbung, die nach einiger Zeit schmutzig grün wird. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln fluorescieren stark grün.

Die Analysen wurden mit besonderer Berücksichtigung der Wasserstoff-Werte ausgeführt. Durch vor und nach der Analyse verbrannte Testsubstanzen wurde der Fehler der Wasserstoff-Bestimmung erheblich verringert, so daß es möglich war, die beiden hydro-aromatischen H-Atome mit einiger Sicherheit festzustellen.

4.095 mg Sbst.: 14.205 mg CO<sub>2</sub>, 1.945 mg H<sub>2</sub>O. — 4.077 mg Sbst.: 14.110 mg CO<sub>2</sub>, 1.936 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0973 g Sbst. in 17.00 g Phenanthren: Δ (Mittel) = 0.176°.

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 94.70, H 5.30, M.-G. 380.16.

Gef. „ 94.61, 94.39, „ 5.32, 5.31, „ (Mittel) 390.

## 5-Phenyl-1.2,3.4-dibenzpyren (X).

5 g *meso*-Diphenyl-dioxy-dihydro-1.2-benzanthracen (VII) werden in 150 ccm thiophen-freiem Benzol suspendiert und mit 12 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Die Farbe schlägt unter Chlorwasserstoff-Entwicklung von schmutzigrün und violett nach braunrot um. Nach etwa 10-stdg. Stehen wird wie beim Dihydro-Derivat IX zerlegt und aufgearbeitet. Man erhält gelbe Nadeln, die bei 242—243° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst rot, dann grün lösen. Die Fluoreszenz der Lösung in organischen Lösungsmitteln ist stark grün.

Manchmal erhält man jedoch an Stelle des Phenyl-dibenzpyrens sein Dihydro-derivat oder ein Gemisch beider, das nur zu trennen ist, wenn ein Kohlenwasserstoff in Überschuß ist.

Leichter und in nahezu quantitativer Ausbeute erhält man das 5-Phenyl-1.2,3.4-dibenzpyren durch Überleiten seines Dihydro-Derivates IX über eine 20 cm lange Schicht 30-proz. Platin-Kohle bei 300° im Vakuum



im  $\text{CO}_2$ -Strom nach Zelinsky (l. c.). Das gelbe Sublimat wird aus Benzol-Eisessig umkrystallisiert. Es ist identisch mit dem auf dem oben angegebenen Wege gewonnenen 5-Phenyl-1.2, 3.4-dibenzpyren.

3.403 mg Sbst.: 11.843 mg  $\text{CO}_2$ , 1.480 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 48.30 mg Sbst.: 168.13 mg  $\text{CO}_2$ , 21.20 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{18}$  (378.14). Ber. C 95.20, H 4.80. Gef. C 94.91, 94.94, H 4.87, 4.91.

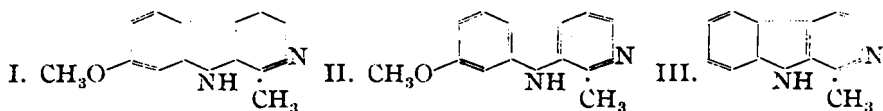
Für die Ausführung der hier angegebenen Mikro-Elementaranalysen bin ich Hrn. Dr.-Ing. M. Boëtius zu Dank verpflichtet.

### 15. Ernst Späth und Edgar Lederer: Synthese der Harmala-Alkaloide: Harmalin, Harmin und Harman.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 25. November 1929.)

Die in der turkestanischen Steppenraute (*Peganum harmala*) vorkommenden Alkaloide Harmalin und Harmin wurden zuerst von Goebel<sup>1)</sup> und Fritzsche<sup>2)</sup> isoliert und untersucht. Später hat sich Otto Fischer<sup>3)</sup> in mehreren Arbeiten mit der Konstitution dieser Basen beschäftigt, ohne eine vollständige Lösung dieses Problems erreichen zu können. Erst W. H. Perkin jun. gelang es, im Vereine mit seinen Mitarbeitern<sup>4)</sup> strenge Beweise für die Struktur des Harmalins (I) und Harmins (II) zu erbringen.



Schon Otto Fischer hatte durch Ersatz der Methoxygruppe des Harmins durch Wasserstoff eine Base erhalten, die er Harman (III) nannte und als Stammsubstanz der Harmala-Alkaloide auffaßte. Späth<sup>5)</sup> hat dann gezeigt, daß auch das Harman als Naturprodukt vorkommt und mit den von O. Hesse isolierten Pflanzenbasen Aribin und Loturin identisch ist.

Die physiologische Wirkung der Harmala-Alkaloide war zwar untersucht, aber nicht völlig erkannt worden. Erst 1928 fand Lewin<sup>6)</sup>, daß das in der südamerikanischen Liane *Banisteria Caapi* vorkommende Banisterin, auch Yagein oder Telepathin genannt, bei der Behandlung der Kopfrippe (Parkinsonismus) sehr wertvolle Dienste leistet. Zur

<sup>1)</sup> A. **38**, 363 [1841].

<sup>2)</sup> A. **64**, 360 [1847], **68**, 351 [1848], **72**, 306 [1849], **88**, 327 [1853], **92**, 330 [1854].

<sup>3)</sup> B. **18**, 400 [1885], **22**, 637 [1889], **30**, 2481 [1897]; C. **1901**, I 959; B. **38**, 329 [1905], **45**, 1934 [1912], **47**, 106 [1914].

<sup>4)</sup> Perkin jun. u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **101**, 1775 [1912], **103**, 1973 [1913], **115**, 933, 967 [1919]. — Kermack, Perkin u. Robinson, Journ. chem. Soc. London **119**, 1602 [1921], **121**, 1872 [1922]. — Lawson, Perkin und Robinson, Journ. chem. Soc. London **125**, 626 [1924]. — Nishikawa, Perkin u. Robinson, Journ. chem. Soc. London **125**, 657 [1924]. — Manske, Perkin u. Robinson, Journ. chem. Soc. London **1927**, 1.

<sup>5)</sup> Monatsh. Chem. **40**, 351 [1919], **41**, 401 [1920].

<sup>6)</sup> Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **129**, 133 [1928].