

**167. E. Clar: Über die Konstitution des Perylens; die Synthesen des 2,3,10,11-Dibenz- und des 1,12-Benz-perylens und Betrachtungen über die Konstitution des Benzanthrone und Phenanthrene (Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, XIV. Mitteil.).**

[Aus d. Istituto di Chimica, Ronzoni, Mailand.]

(Eingegangen am 31. März 1932.)

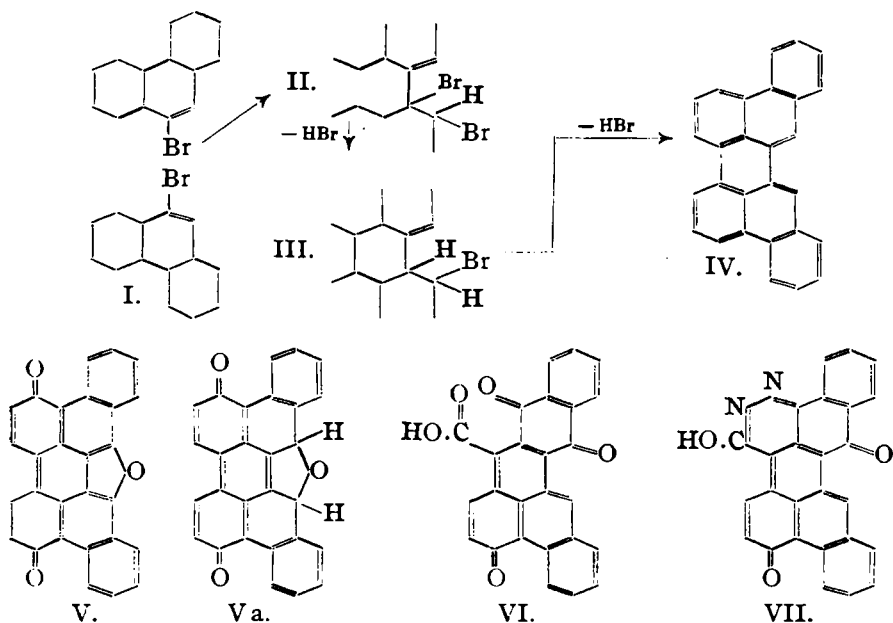
Das Problem der Feinstruktur des Perylens, d. h. die Verteilung der Doppelbindungen in ihm, ist bisher noch nicht allen Tatsachen gerecht werdend gelöst worden. Besonders seine intensive Färbung und sein Absorptionsspektrum sind zu Deutungsversuchen über ihre Ursache einladend. Wie in der XII. Mitteil.<sup>1)</sup> gelegentlich der Arbeiten über Anthracene gezeigt werden konnte, ist das Studium der Benzo-Homologen des Anthracens in chemischer und spektrographischer Hinsicht ganz besonders geeignet, Aufschlüsse über seine Konstitution zu erbringen. Nachdem diese Untersuchungen von Erfolg begleitet waren, schien nun der Zeitpunkt gekommen, die beim Anthracen erworbenen Erfahrungen auf das Perylen-Problem selbst anzuwenden. Da nun Benzo-Homologe des Perylens bisher unbekannt sind, war die nächste Aufgabe, solche herzustellen. Darüber soll anschließend berichtet und aus dem Studium ihrer Eigenschaften ein Rückschluß auf die Struktur des Perylens gezogen werden.

**2,3,10,11-Dibenz-perylen (IV).**

Dieser Kohlenwasserstoff hat sich bequem darstellen lassen durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf 9-Brom-phenanthren in Benzol als Lösungsmittel. Es ist dazu nicht einmal nötig, 9-Brom-phenanthren zu isolieren, sondern es genügt, wenn man zu einer Lösung von Phenanthren in Benzol 1 Mol Brom hinzufügt und die gebildete Lösung des Phenanthren-9,10-dibromids mit Aluminiumchlorid versetzt. Die Reaktion ist nach kurzem Erhitzen beim Siedepunkt des Benzols beendet. Diese Bildungsweise schließt jedoch nicht die Möglichkeit aus, daß durch wechselseitige Reaktion der beiden Brom-Atome mit zwei aromatisch gebundenen Wasserstoff-Atomen des zweiten Moleküls sich ein 2,3,8,9-Dibenz-perylen bildet. Ein derartiger Verlauf der Reaktion ist jedoch, abgesehen von den Ergebnissen der Oxydation des Kohlenwasserstoffes, schon dadurch unwahrscheinlich, daß sich aus Phenanthren selbst, in benzolischer Lösung, derselbe Kohlenwasserstoff, wenn auch in geringerer Ausbeute, bildet. In diesem Fall werden zuerst nur die reaktionsfähigen *meso*-Stellungen des Phenanthrens miteinander reagieren können. Die Ausbeute läßt sich bei der letzteren Synthese beträchtlich erhöhen, wenn man dem Reaktionsgemisch Oxydationsmittel, wie Zinntetrachlorid, zusetzt. Bei Verwendung von Nitrobenzol als Oxydationsmittel wird zwar auch lebhaft Chlorwasserstoff entbunden, jedoch entsteht keine Spur Dibenz-perylen, sondern ein farbloser Körper, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. Nach diesen Beobachtungen wird die Synthese des 2,3,10,11-Dibenz-perylens über eine Reihe Additions-

<sup>1)</sup> E. Clar, B. 65, 503 [1932].

reaktionen verlaufen, wie sie für den Fall des 9-Brom-phenanthrens durch die Formeln I—IV angegeben sind<sup>2)</sup>.



Das 2,3,10,11-Dibenz-perylen gibt bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in siedendem Eisessig ein krystallisiertes, tief braun glänzendes, in Lösung violettrotes Oxydationsprodukt, das mit Phenyl-hydrazin oder Jodkalium in Eisessig die Reaktionen eines Chinons zeigt, von Hydrazin-Hydrat in Pyridin gleichfalls reduziert wird, aber kein Azin mit ihm bildet, woraus hervorgeht, daß die Chinon-Carbonyle sich nicht in der 1- und 12-Stellung befinden können. Jedoch ergibt die Analyse nicht Werte wie sie einem 2,3,10,11-Dibenzperylen-3,9-chinon zukommen müßten, sondern zeigt an, daß das Molekül noch ein Atom Sauerstoff mehr enthält. Da sich jedoch ein Hydroxyl nicht nachweisen läßt, so bleibt für das Oxydationsprodukt nur noch die Konstitution eines 2,3,10,11-Dibenz-1,12-furano-3,9-perylenchinons V oder seines Dihydroderivates Va übrig. Die Wasserstoff-Werte der Analyse deuten mehr auf Va. Obwohl der Kohlenwasserstoff, worauf im folgenden eingegangen wird, seine Herkunft vom Phenanthren verleugnet und ein ausgesprochenes Perylen ist, zeigt sich jedoch, daß die Empfindlichkeit der *meso*-Stellung des Phenanthrens gegenüber Oxydationsmitteln erhalten geblieben ist. Bei weiterer Oxydation mit demselben Oxydationsmittel wird eine Säure erhalten, deren analytische Daten, sowie ihr Verhalten gegen Hydrazin-Hydrat der Formel VI entsprechen. Ein noch weiteres Oxydationsprodukt hat sich nicht darstellen lassen, anscheinend verbrennt der Körper. Die Säure VI gibt mit Hydrazin-Hydrat ein Azin der Formel VII, dessen

<sup>2)</sup> Das von R. Scholl u. G. Schwarzer, B. 55, 328 [1922], aus Phenanthren und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff nicht krystallisiert erhaltene Kondensationsprodukt dürfte nach den vorliegenden Versuchen unreines Dibenz-perylen sein.

Stickstoff-Gehalt allerdings um 1% zu hoch liegt. Obwohl der gut krystallisierte Körper einen einheitlichen Eindruck macht, besteht doch die Möglichkeit, daß in geringem Maße auch ein anderes Sauerstoff-Atom oder Hydroxyl mit Hydrazin-Hydrat in Reaktion getreten ist. Ob das Sauerstoff-Atom in der 1- und 12-Stellung vielleicht noch in Form des Furanrings gebunden ist, oder ob es in Form eines Hydroxyls in den beiden Körpern VI und VII vorhanden ist, darüber können keine sicheren Angaben gemacht werden. Jedenfalls sind auch andere Formulierungen der beiden letzten Körper möglich. Für die Konstitution des Dibenz-perylens ist jedoch nur wesentlich, daß sich in VI zwei Sauerstoff-Atome in solchen Positionen zueinander befinden, daß, wie auch sonst erfahrungsgemäß festgestellt, sich mit Hydrazin-Hydrat der Pyridazinring leicht bildet.

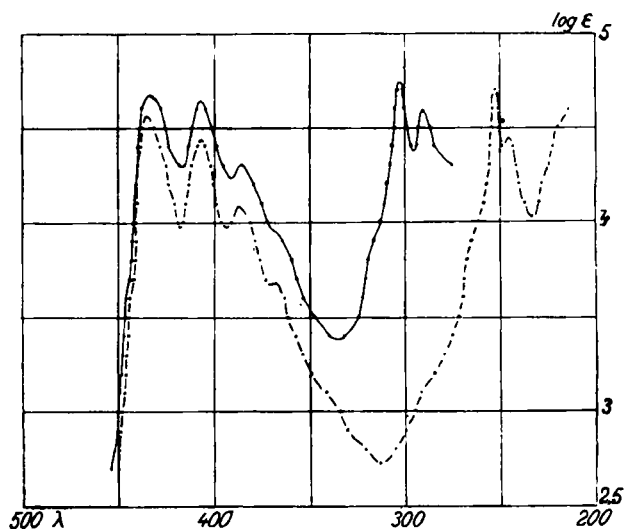


Fig. 1.

———— 2,3,10,11-Dibenz-perylen in Benzol.  
 - - - - - Perylen in Alkohol.

### 1,12-Benz-perylen (X).

Von allen aromatischen Kohlenwasserstoffen haben sich bisher nur das Anthracen und seine Abkömmlinge mit *p*-Benzochinon und Maleinsäure-anhydrid kondensieren lassen<sup>3)</sup>, eine Reaktion, die von Verfasser l. c. durch das Vorhandensein einer gewissen Anzahl diradikalischer Moleküle in den Anthracenen erklärt wurde. Perylen reagiert unter ähnlichen und verschärften Bedingungen, z. B. beim Zusammenschmelzen der Komponenten oder 20-stdg. Kochen in xylolischer Lösung nicht, auch nicht spurenweise mit Maleinsäure-anhydrid. Es wird stets das gesamte Perylen unverändert wiedergewonnen. Das Gemisch zeigt nur die gelbe Färbung einer Molekülverbindung, während gleichzeitig die Fluoreszenz des Perylens verschwindet. Eine Reaktion zwischen Perylen und Maleinsäure-anhydrid tritt jedoch recht

<sup>3)</sup> E. Clar, B. **64**, 1676 [1931]; O. Diels u. K. Alder, A. **486**, 191 [1931]; E. Clar, B. **64**, 2194 [1931], **65**, 503 [1932].

glatt ein, wenn man die beiden Körper in siedendem Nitro-benzol miteinander erhitzt. Man erhält dabei ein schön krystallisierendes, orangerotes Säure-anhydrid. Dieses ist jedoch kein Additionsprodukt, denn die Analyse zeigt eindeutig den Mindergehalt von vier Wasserstoff-Atomen, und die Extinktionskurve Fig. 2 der Verbindung lehrt einwandfrei, daß sie das Dicarbonsäure-

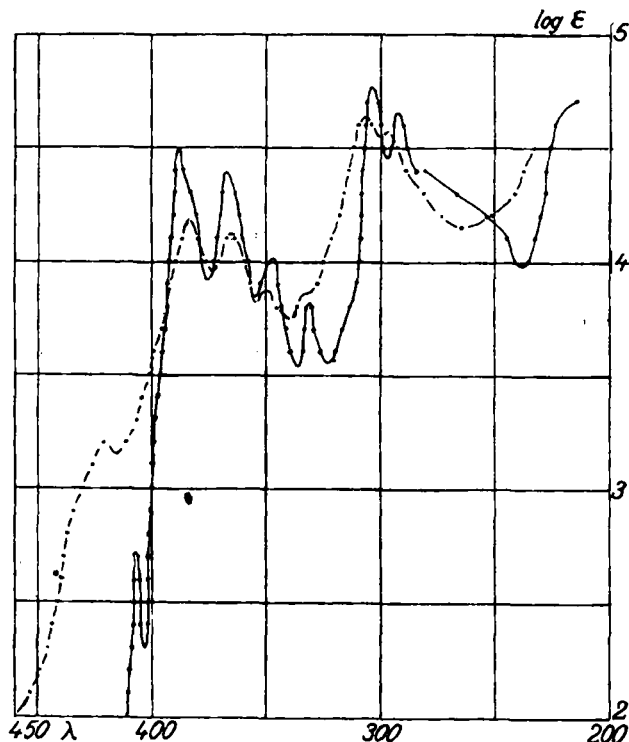


Fig. 2.

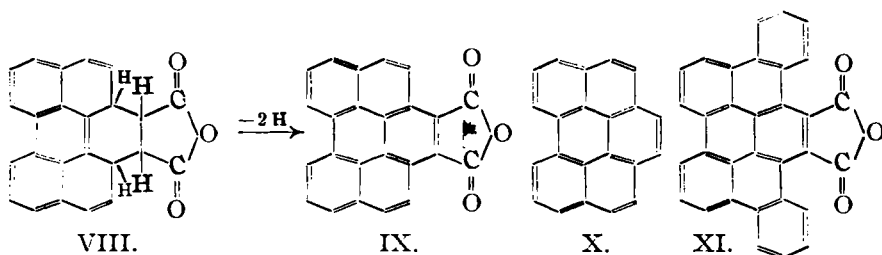
———— 1.12-Benz-perylen in Benzol ab  $280\mu$  in Alkohol.

- - - - 1.12-Benz-perylen-Bz 1, Bz 2-dicarbonsaures Kalium in Wasser.

anhydrid des aromatischen Kohlenwasserstoffs X ist, da andernfalls erfahrungsgemäß das Spektrum aromatischer Kohlenwasserstoffe bei der Hydrierung tiefgreifend geändert wird. Überdies läßt sich das Säure-anhydrid auch bei  $320^{\circ}$  unzersetzt sublimieren, was bei einem endocyclischen Additionsprodukt nicht der Fall ist, da es sich bei der Sublimation quantitativ in seine Komponenten spalten würde<sup>4)</sup>. Auch wird dieses Säure-anhydrid in heißem Nitro-benzol mit Brom in ein Gemisch von Mono- und Dibromderivat verwandelt. Hydro-aromatischer Wasserstoff müßte unter diesen Umständen abgespalten werden. Nitro-benzol wirkt also bei der Kondensation als Oxydationsmittel, wie durch die Bildung von Wasser ersichtlich ist. Nach diesen experimentellen Ergebnissen, wie auch nach dem Verlauf der Decarboxylie-

<sup>4)</sup> E. Clar, B. 64, 2194 [1931].

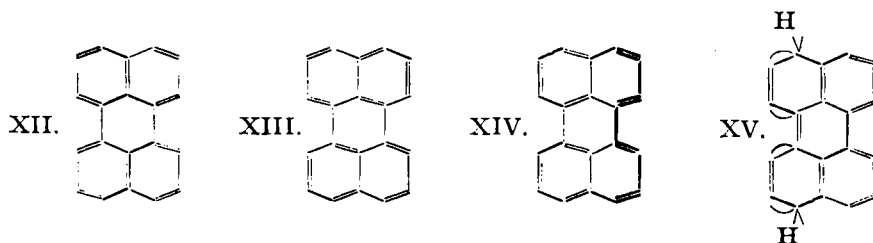
ung kann wohl kein Zweifel mehr bestehen, daß dem Kondensationsprodukt aus Perylen und Maleinsäure-anhydrid die Formel IX zukommt.



Perylen enthält nach der Formel XIV vier konjugierte Doppelbindungen, die für die Reaktion in Frage kommen. Die Reaktion hat man sich demnach so vorzustellen, daß sich zuerst das äußerst zerfalls-bereite Tetrahydro-derivat VIII bildet, das durch Nitro-benzol dehydriert wird und so das Zustandekommen der Reaktion ermöglicht. Es tritt also das mittlere Paar konjugierter Doppelbindungen im Perylen in Reaktion, abweichend von der von R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg<sup>5)</sup> bei den Polyenen beobachteten Regel, daß die Reaktion mit Maleinsäure-anhydrid stets an den Enden des konjugierten Systems ihren Anfang nimmt. Daß dies hier nicht so ist, ist ein weiteres Beispiel für die große Bildungs-Tendenz aromatischer Ring-systeme.

Die Decarboxylierung des Säure-anhydrids IX oder der freien Säure erfolgt ohne Schwierigkeit beim Sublimieren mit Natronkalk im Vakuum im Stickstoff-Strom bei 450°. Das entstehende 1.12-Benz-perylen X ist nur schwach grünlich gelb gefärbt und verhält sich gesättigter als Perylen, worauf weiter unten näher eingegangen wird. Es zeigt eine ungewöhnliche Krystallisations-Freudigkeit. Bei der Oxydation entsteht ein Chinon, dessen Konstitutions-Ermittlung und weiterer oxydativer Abbau einem späteren Zeitpunkt vorbehalten bleiben.

2,3,10,11-Dibenz-perylen kondensiert sich in siedendem Nitrobenzol ebenfalls mit Maleinsäure-anhydrid zu einem Säure-anhydrid XI, das dem Kondensationsprodukt IX sehr ähnlich ist. Diese Kondensation verläuft etwas langsamer als die oben erwähnte.



<sup>5)</sup> B. 63, 2662 [1930].

## Konstitutions-Fragen.

Für Perylen kommen drei Formen<sup>6)</sup> (XII, XIII, XIV) mit verschiedener Verteilung der Doppelbindungen in Frage. Die erste, XII, die von A. Dadiou<sup>7)</sup> und A. Zincke<sup>8)</sup> befürwortet wird, besteht aus zwei symmetrischen Naphthalin-Systemen. Nach ihr müßten die 1.12- und die 6.7-Stellungen gleichwertig sein. Das ist nicht der Fall, denn Perylen reagiert nur einmal mit Maleinsäure-anhydrid. Eine weitere Reaktion mit Maleinsäure-anhydrid hat sich nicht erzwingen lassen. Desgleichen kondensieren sich 1.12-Benzperylen X und das Dicarbonsäure-anhydrid XI auch unter energischeren Bedingungen, wie sie beim Perylen angewandt wurden, nicht mehr mit Maleinsäure-anhydrid. Wenn diesen Körpern IX, X, XI der symmetrische Perylen-Komplex XII zugrundeliegen würde, müßte dies der Fall sein. Die Doppelbindungen liegen eben an den für die Maleinsäure-anhydrid-Addition in Frage kommenden Stellen, so wie beim Phenanthren XVI, das auch nicht mit Maleinsäure-anhydrid in Reaktion tritt. Das Spektrum des Perylens weist auch keine Banden auf, die der Absorption des symmetrischen Naphthalin-Komplexes zugeordnet werden könnten<sup>9)</sup>. Ferner ist in dieser Form der Mittelring trichinoid. Zurzeit ist kein einfacher aromatischer Kohlenwasserstoff bekannt, in dem ein trichinoider Benzolkern enthalten ist. Das Trichinoyl selbst ist ja noch nicht in reiner Form bekannt. Diese Gründe sind gewichtig genug, die Formel XII abzulehnen.

So bleiben nur noch die Formeln XIII und XIV übrig. Von diesen beiden vermag nur die Formel XIV die Addition von Maleinsäure-anhydrid zu erklären, da sie zwischen den Stellungen 1 und 12 zwei Doppelbindungen enthält, die nicht benzoiden Kernen angehören und somit reaktionsfähig sind. Auch entspricht sie dem Umstand, daß bei der Oxydation des Perylens in überwiegendem Maße das 3.9-Chinon erhalten wird. Besonderes Gewicht kommt jedoch der Betrachtung der Absorptionskurve von IV und X zu. Bei der Einlagerung der beiden endständigen Doppelbindungen des Tetraen-Systems in die zwei neu hinzukommenden Benzol-Kerne von XIV beim 2.3,10.11-Dibenz-perylen treten keine prinzipiellen Änderungen in der Absorption auf (Fig. 1). Bei der Auffassung des Perylens als Dinaphthylen XII müßte die Extinktionskurve des Dibenz-perylens IV von der des ersteren so verschieden sein, wie die des Naphthalins von der des Phenanthrens. Dies ist nicht der Fall, da die asymmetrischen Naphthalin-Reste in XIV oder, besser, der aktivierte Zustand XV dem Spektrum das Gepräge geben. Für

<sup>6)</sup> Die erste der von D. Radulescu, G. Ostrogovich u. F. Barbulescu, B. 64, 2240 [1931], befürworteten Elektronen-Formeln ist indiskutabel, da der Mittelring ein Elektronen-Paar enthält, das eine *p*-Bindung darstellt. Die zweite entspricht etwa der symmetrischen Formel XII.

<sup>7)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 135, 347 [1928]. Dadiou gibt Elektronen-Formeln an.

<sup>8)</sup> Monatsh. Chem. 57, 405 [1931]. Die Hydrierung des Perylens (A. Zincke u. N. Schniderschitsch, Monatsh. Chem. 51, 280 [1929]) widerspricht gerade der symmetrischen Perylen-Formel und stimmt aufs beste überein mit der phenanthren-chinoiden Tetraen-Formel XIV.

<sup>9)</sup> Es besteht zurzeit kein zwingender Grund, einfachen, nicht anderen Ringssystemen angehörenden Naphthalin-Resten die unsymmetrische Formel zuzuerteilen. 1.2-Benz-anthracen zeigt dem symmetrischen Naphthalin-Rest zuzuordnende Banden (vergl. E. Clar, B. 65, 503 [1932]). Desgleichen, wie weiterhin festgestellt, 1.2,5.6-Dibenz-anthracen.

den Zustand XV als optisch wirksamen spricht der Umstand, daß die ersten Banden des Perylens, sowie seines Dibenz-Derivates eine maximale Extinktion haben, die in das Gebiet der konjugierten Doppelbindungen fällt<sup>10)</sup>. Die weit im Ultraviolett liegenden Banden der beiden Körper kommen von den beiden Seitenkernen des Phenanthren-Restes, während die durch die Aktivierung der Doppelbindung zwischen den *meso*-Stellungen des Phenanthrens hervorgerufenen, sehr wenig intensiven Banden (Fig. 3) hier überlagert werden<sup>11)</sup>. Bei der Auffassung des Perylens als Naphthalin-Derivat müßten

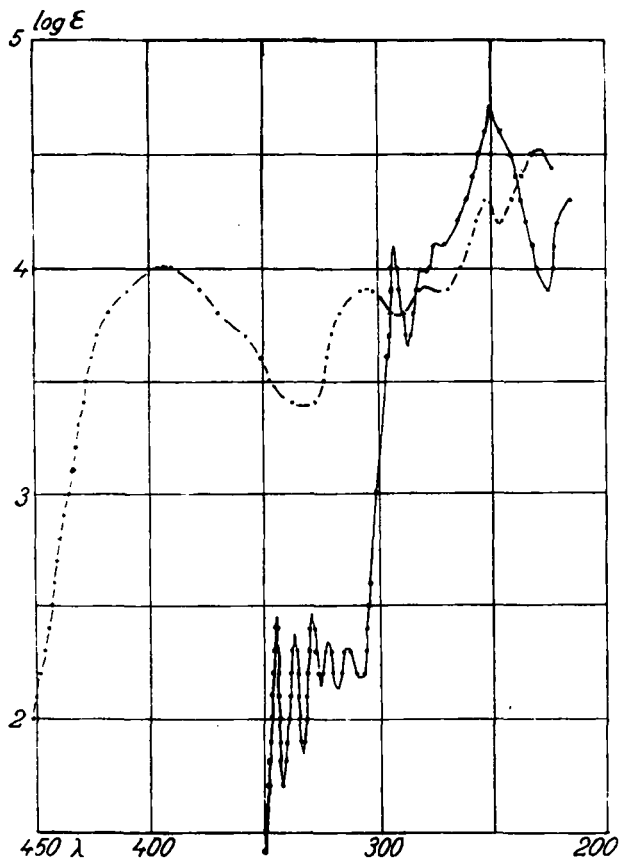


Fig. 3.

———— Phenanthren } in Alkohol.  
 - - - - - Benzanthron }

<sup>10)</sup> A. Burawoy, B. 63, 3155 [1930].

<sup>11)</sup> Die von Henri u. Gombel, Compt. rend. Acad. Sciences 157, 1422 [1913], wiedergegebene Extinktionskurve des Phenanthrens zeigt deutlich, daß das von den Autoren benutzte Phenanthren beträchtliche Mengen Anthracen enthalten haben muß. Um das Phenanthren für die hier angegebene Extinktionskurve absolut anthracenfrei zu erhalten, wurde es, außer der üblichen Reinigung, noch mit Maleinsäure-anhydrid in Nitro-benzol 4 Stdn. zum Sieden erhitzt, das Nitro-benzol mit Dampf abgetrieben und noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert.

sich dessen intensivere Banden (zwischen  $\log = 3-4$ ) gerade dort befinden, wo das größte Minimum des Perylens liegt.

So gering der Effekt in optischer Hinsicht bei der Anellierung zweier Benzol-Kerne an das Perylen in den 2.3- und 10.11-Stellungen ist, um so deutlicher tritt er in Erscheinung beim Anfügen eines Benzol-Kernes an die 1- und 12-Stellung. Die Extinktionskurve des 1.12-Benz-perylens X, das eine interessante Vereinigung der Ringsysteme des Perylens und Pyrens darstellt, zeigt, wenn auch mit einigen Veränderungen, noch den Typus eines Perylen-Derivates (Fig. 2). Die Absorption ist jedoch weit gegen das Ultraviolett zu verschoben, und die Banden haben an Intensität verloren. Dies weist auf einen gesättigteren Zustand als den des Ringsystems XIV. Dieser kommt zustande durch die Einlagerung der beiden Doppelbindungen zwischen den Stellungen 1 und 12 im Perylen XIV in den neu hinzukommenden Benzol-Kern. Dadurch wird die Konjugation des Tetraens in XIV vollkommen zerstört. Grundsätzlich muß jedoch festgestellt werden, daß die phenanthrenchinoide Form XIV des Perylens durchaus im Gleichgewicht stehen kann mit der anthrachinoiden XIII, worauf der Verlauf der Halogenierung und ähnlicher Reaktionen, wobei sich nebeneinander 3.9- und 3.10-Derivate bilden, hindeuten könnte<sup>12)</sup>.

#### Versuche mit Phenanthren und Benzanthron.

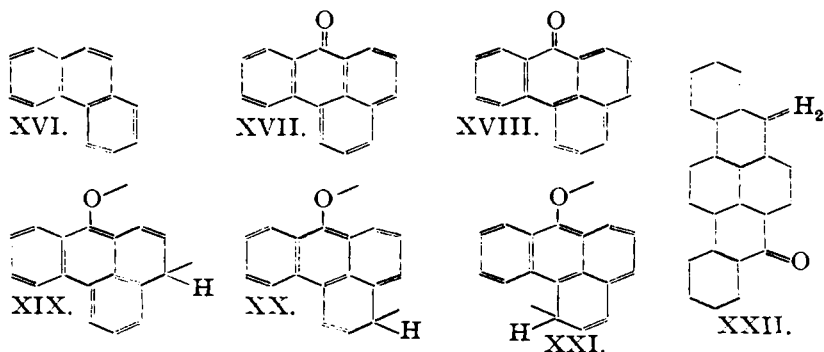
Wenn man dem Perylen die symmetrische Formulierung XII zuerkennen, oder wenn man der Schreibweise der Ringsysteme mit Doppelbindungen einen realen Wert absprechen sollte, so müßten Phenanthren an der 4- und 5-Stellung und Benzanthron in der 8- und Bz-3-Stellung auch mit Maleinsäure-anhydrid reagieren. Deshalb wurden Phenanthren und Benzanthron mit 4 Mol Maleinsäure-anhydrid 4-mal solange wie beim Perylen in Nitro-benzol gekocht. Es konnte jedoch nicht eine Spur eines Umsetzungsproduktes erhalten werden. Dies spricht eindeutig für die alte Phenanthren-Formel XVI, sowie für die Benzanthron-Formel XVII oder XVIII. Nach den Formeln XVII oder XVIII ist das Benzanthron ein ungesättigtes Keton. Der Beweis dafür hat sich auch tatsächlich erbringen lassen. Während Benzoyl-naphthalin bei der Einwirkung von Grignard-Reagens normal am Carbonyl reagiert, liefert Benzanthron, wie das bei aliphatisch ungesättigten Ketonen der Fall ist, Reaktionsprodukte, bei denen der Alkyl- oder Aryl-Rest an den ungesättigten Kohlenstoff-Atomen eintritt. Auf diese Weise konnten mit Phenyl-magnesiumbromid,  $\alpha$ -Naphthyl-magnesiumbromid und Benzyl-magnesiumchlorid Phenyl-,  $\alpha$ -Naphthyl- und Benzyl-benzanthron dargestellt werden. Das Phenyl-benzanthron liefert bei der Oxydation Anthrachinon-1-carbonsäure und beim Verschmelzen mit alkohol. Kali einen grünen, violanthron-artigen Küpenfarbstoff, das Benzyl-benzanthron hingegen beim Überleiten über einen Kontakt platinierter Kohle bei 300° ein Kondensationsprodukt, das mit dem 4.5, 8.9-Dibenzo-10-keto-3-hydropyren XXII von K. Dziewonski und J. Moszew<sup>13)</sup> identisch ist.

<sup>12)</sup> Das Studium dieses Gleichgewichts ist in einer Arbeits-Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Dr. K. Brass, Prag, bereits aufgenommen worden.

<sup>13)</sup> Roczniki Chemji 11, 169 [1931].



Demnach findet sich bei den Grignardierungs-Produkten der Phenyl-Rest und wahrscheinlich auch der  $\alpha$ -Naphthyl-Rest in der Bz-3-Stellung und



der Benzyl-Rest, wenn man keine Umlagerung bei der H-Abspaltung annehmen will, in der 2-Stellung des Benzanthrone. Genauere Untersuchungen in dieser Hinsicht sollen zu gegebener Zeit nachgeholt werden. Wichtig für das oben Erwähnte war vorläufig nur die Feststellung, daß Benzanthron nur als ungesättigtes Keton reagiert. Die Reaktion hat man sich wohl so vorzustellen, daß sich die Grignard-Verbindungen so an einem der aktiven diradikalischen Zustände XIX, XX, XXI (es sind deren auch mehr möglich) anlagern, daß der Magnesium-halogen-Rest an das Carbonyl, der Alkyl- oder Aryl-Rest an ein Kohlenstoff-Atom des Naphthylen-Restes geht und die entstehende Dihydro-benzanthron-Verbindung sich bei der Aufarbeitung zum Benzanthron-Derivat oxydiert. Die vielfältige Reaktionsfähigkeit des Benzanthrone zeigt, daß es auch tatsächlich in verschiedenen Anregungs-Zuständen in Reaktion treten kann. Entsprechend ist auch seine Extinktionskurve, Fig. 3, nicht so einfach zu deuten, wie es Verfasser bei den Kohlenwasserstoffen der Anthracen-Reihe getan hat.

Die Voraussetzung für die Addition von Maleinsäure-anhydrid in einem unsubstituierten<sup>14)</sup> aromatischen Kohlenwasserstoff ist, daß das Ringsystem zwei konjugierte Doppelbindungen enthält, die nicht einem Kern angehören, der schon drei Doppelbindungen enthält, also benzoid ist, oder daß in dem Ringsystem freie Valenzen in *p*-Stellung in einem Kern auftreten können, wie es beim Anthracen der Fall ist.

Weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid und Chinonen auf Perylen und seine Abkömmlinge behalte ich mir vor.

### Beschreibung der Versuche.

#### 2,3,10,11-Dibenz-perylen (IV).

a) Aus 9-Brom-phenanthren: 20 g Brom-phenanthren in 100 ccm Benzol werden bei Zimmer-Temperatur mit 20 g gepulvertem, wasserfreiem

<sup>14)</sup> Bei substituierten Kohlenwasserstoffen liegen die Verhältnisse unter Umständen ganz anders. So reagieren beim asymmetrischen Diphenyl-äthylen nach Th. Wagner-Jauregg, A. 491, 1 [1931], bei der Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid sogar die Benzol-Doppelbindungen, während andererseits beim Di-biphenylen-butadien das Dien-System nicht mehr in Reaktion tritt.

Aluminiumchlorid versetzt. Das Gemisch ist erst tiefblau, wird aber bald rotbraun. Man erhitzt 1 Stde. zum Sieden, wobei viel Bromwasserstoff entweicht, zerlegt dann in der bekannten Weise, erwärmt mit Salzsäure und filtriert den braungelben, krystallinen Niederschlag ab. Dieser (4 g) läßt sich am schnellsten reinigen, wenn man ihn im Vakuum im CO<sub>2</sub>-Strom bei etwa 350° sublimiert und dann aus Xylol umkrystallisiert. Die Reaktion kann in derselben Weise ausgeführt werden, wenn man einer Lösung von Phenanthren in Benzol die berechnete Menge Brom zufügt und dann wie oben verfährt.

b) Aus Phenanthren: 1. 18 g Phenanthren in 100 ccm Benzol werden mit 20 g Aluminiumchlorid versetzt und 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Ausbeute: 1½ g ziemlich reines Rohprodukt. — 2. 18 g Phenanthren in 100 ccm Benzol werden zuerst mit 26 g Zinntetrachlorid (Gelbfärbung), dann mit 20 g Aluminiumchlorid versetzt. Man erhitzt 1 Stde. zum Sieden. Es entwickelt sich viel Chlorwasserstoff. Ausbeute 4 g krystallines Rohprodukt. Aufarbeitung wie oben.

2.3, 10.11-Dibenz-perylen krystallisiert aus Xylol oder Nitro-benzol in schönen, langen, goldgelben Nadeln, die bei 343<sup>015)</sup> schmelzen, sich in konz. Schwefelsäure violettblau lösen und in niedrig siedenden Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. In Lösung zeigt es eine stark blaue Fluorescenz. In siedendem Xylol entsteht mit Pikrinsäure ein in tiefbraunen Nadeln krystallisierendes Pikrat, das sich bei 240° zersetzt.

23.64 mg Stbst.: 83.01 mg CO<sub>2</sub>, 9.04 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub> (352.13). Ber. C 95.42, H 4.58. Gef. C 95.77, H 4.28.

#### 1.12-(Dihydro?)-furano-2.3, 10.11-dibenzperylen-3.9-chinon (V oder Va).

1.8 g 2.3, 10.11-Dibenz-perylen werden auf das feinste gepulvert, noch weiterhin unter Zusatz von etwas Eisessig zu einer Pasta verrieben, in 50 ccm reinem Eisessig suspendiert und zum Sieden erhitzt. Hierzu läßt man 1.7 g Chromsäure-anhydrid in wenig Eisessig im Verlaufe ½ Stde. zutropfen. Das Gemisch wird sofort tiefrot. Man kocht noch 1 Stde. Schon in der Hitze krystallisiert das Chinon aus. Man filtriert noch heiß und wäscht. Die Mutterlauge enthält eine Säure (Aufarbeitung weiter unten). Ausbeute etwa 85 %. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Nitro-benzol erhält man tief seidigbraune, glänzende Nadeln, die in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind, sich in Nitro-benzol tief violettrot, in konz. Schwefelsäure rotbraun lösen und bei 360–365° unt. Zers. schmelzen. Mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine orangerote Küpe, aus der beim Oxydieren mit Luft das Chinon in rotvioletten Flocken ausfällt. Es kondensiert sich, in Pyridin mit Hydrazin-Hydrat gekocht, nicht zu einem Azin, sondern wird nur reduziert. Aus der Lösung läßt sich das unveränderte Chinon nach der Oxydation mit Luft wiedergewinnen (Schmp. Misch-Schmp.). Desgleichen wird es von Phenyl-hydrazin in Eisessig, leichter in Pyridin, und von Jodkalium in Eisessig reduziert. In alkohol. Kali ist es nicht löslich und wird nach längerem Kochen nur etwas reduziert. Auch nach 2-stdg. Kochen mit

<sup>15)</sup> Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

Essigsäure-anhydrid und Nitro-benzol wird es nicht acetyliert. Es krystallisiert unverändert wieder aus (Schmp., Misch-Schmp.).

4.892 mg Sbst.: 15.165 mg CO<sub>2</sub>, 1.570 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (396.10). Ber. C 84.83, H 3.06.

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (398.11). Ber. C 84.40, H 3.54. Gef. C 84.54, H 3.59.

[*p*-Naphthochinono-2'3':3.4-benzanthr-Bz-3-on]-2-carbon-säure (VI) (?).

Das Filtrat von dem Oxydationsgemisch wird zum Sieden erhitzt, noch eine geringe Menge Chromsäure-anhydrid hinzugefügt und vorsichtig mit Wasser versetzt. Die ausgefallenen orangeroten Flocken werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mehrfach aus wenig Nitro-benzol umkrystallisiert. Die kleinen, braunroten Nadeln lösen sich in konz. Schwefelsäure gelbbraun, bilden mit Natronlauge ein violettblaues, sehr schwer lösliches Natriumsalz und liefern mit wenig alkalischem Hydrosulfit erst eine grüne (Chinhydron?), bei Zusatz von mehr Hydrosulfit eine orangebraune Küpe, die beim Durchschütteln mit Luft erst wieder grün, dann blaviolett wird. Die Säure sintert bei 270° und schmilzt bei 295° unt. Zers. und Gasentwicklung. Das schon fertig gebildete Chinon liefert bei der Oxydation dieselbe Säure.

21.37 mg Sbst.: 60.87 mg CO<sub>2</sub>, 6.02 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (404.10). Ber. C 77.21, H 2.99. Gef. C 77.68, H 3.15.

Azin (VII) (?): Die Säure wird in Pyridin, worin sie sich sehr leicht löst, mit Hydrazin-Hydrat versetzt. Das Reaktionsgemisch ist erst violett und wird bei längerem Kochen bräunlich. Nach 1/2-stdg. Kochen fallen beim Durchschütteln mit Luft Nadeln aus, die aus Nitro-benzol umkrystallisiert werden. Das Azin krystallisiert in seidig braunglänzenden Nadeln, die in der Durchsicht tiefviolett sind, sich in Nitro-benzol karmesinrot mit orangefarbener Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure tief violett lösen und bei 410° unt. Zers. schmelzen. Unter Zusatz von etwas Alkohol bilden sie mit Natronlauge ein tief blaugrün gefärbtes Salz, das mit Hydrosulfit eine goldorangefarbene Küpe gibt, aus der beim Oxydieren mit Luft wieder das schwer lösliche, blaugüne Natriumsalz ausfällt, das beim Ansäuern prächtig violette Flocken liefert.

1.790 mg Sbst.: 0.125 ccm N (21°, 765 mm). — 3.051 mg Sbst.: 0.213 ccm N (23°, 758 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (400.12). Ber. N 7.00. Gef. N 8.16, 8.03.

1.12-Benz-peylen-Bz 1, Bz 2-dicarbonsäure-anhydrid (IX).

10 g Perylen und 12 g Maleinsäure-anhydrid werden mit 200 ccm Nitro-benzol 1–1 1/2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nimmt man etwas weniger Nitro-benzol, so fallen schon nach 1/4 Stde. in großer Menge orangefarbene Nadeln aus. Nach dem Erkalten wird filtriert und mit Äther gewaschen. Man erhält 6 g lange, orangefarbene Nadeln. In der Mutterlauge bleibt etwas Perylen, das sich auch nach längerem Kochen in nicht nennenswerter Maße umsetzt. Während der Reaktion ist im Luft-Kühler die Bildung von Wasser-Tröpfchen bemerkbar. Das Säure-anhydrid krystallisiert aus Nitro-benzol in schönen, langen, orangefarbenen, dünnen Nadeln, die bei 415° sintern, dann dunkel werden und bei 465–470° sich unter Gasentwicklung zersetzen. In konz. Schwefelsäure sind sie in der Kälte unlöslich, beim Erhitzen lösen sie sich bräunlich. Die Lösung in Nitro-benzol zeigt eine grüne Fluorescenz. Das Säure-anhydrid sublimiert unzersetzt bei 320° im Vakuum im CO<sub>2</sub>-Strom. Mit alkohol. Kali bildet es ein schwach gelbes, schwer lösliches

Kaliumsalz. Beim Ansäuern fällt die Säure in orangefarbenen Flocken aus. In siedendem Nitro-benzol mit einer Lösung von Brom in Nitro-benzol versetzt, fallen alsbald orangerote, dem Ausgangsmaterial sehr ähnliche Nadeln aus, die ein Gemisch von hauptsächlich Mono- mit Dibromderivat vorstellen (Ber. Br 18.80. Gef. Br 23.38). Das Säure-anhydrid setzt sich, mit Maleinsäure-anhydrid in Nitro-benzol nochmals einige Stunden gekocht, nicht weiter um. Mit Kupferpulver verrieben und im Vakuum sublimiert, liefert es ein Kohlenwasserstoff-Gemisch, das merkwürdigerweise in der Hauptsache aus Perylen besteht (Schmp., Misch-Schmp.). Während es, mit Natronkalk erhitzt, ohne weiteres 1.12-Benz-perylen liefert, scheint Kupfer eine pyrogene Zersetzung zu bewirken.

Wird ein Überschuß von Maleinsäure-anhydrid mit Perylen 20 Stdn. in Xylol zum Sieden erhitzt, so zeigt eine Gelbfärbung und Verschwinden der Fluorescenz wohl die Bildung einer Molekülverbindung an, beim Erkalten krystallisiert das Perylen jedoch unverändert wieder aus (Schmp., Misch-Schmp.). Gleiche Ergebnisse werden beim Zusammenschmelzen von Maleinsäure-anhydrid und Perylen erhalten.

24.53 mg Sbst.: 74.92 mg CO<sub>2</sub>, 6.49 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (346.08). Ber. C 83.22, H 2.91. Gef. C 83.30, H 2.96.

### 1.12-Benz-perylen (X).

1 Tl. 1.12-Benz-perylen-Bz 1, Bz 2-dicarbonensäure-anhydrid wird mit 6–8 Tln. Natronkalk innig verrieben, in einem Sublimationsrohr zuerst ohne Vakuum auf 300° erhitzt, bis das orangefarbene Pulver gelb geworden ist, was die Aufspaltung des Anhydrids zum Säure-Salz anzeigt, und dann im Vakuum von 12 mm bei 400° im Stickstoff-Strom weiter erhitzt. Nach einigen Stunden wird das schön gelbgrüne, Farnkrautblättern ähnliche Sublimat entfernt und aus Xylol umkrystallisiert. Man erhält quadratische Platten, die, besonders wenn sie von der Oberfläche aus wachsen, oft einige cm groß sind. Sie sind schwach gelbgrün, lösen sich in konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe und schmelzen bei 273°. Der Misch-Schmp. mit Perylen liegt etwa 30° tiefer. Die Lösungen fluorescieren blau. Die Schwefelsäure-Lösung zeigt im Spektroskop eine scharfe Bande bei 513  $\mu\mu$  und mehr kontinuierliche Absorption im äußersten roten und violetten Teil des Spektrums. Auf diese Weise kann leicht und schnell kontrolliert werden, ob das Präparat vollkommen frei von Perylen ist, dessen Lösungsfarbe in Schwefelsäure ganz anders absorbiert. In Benzol-Lösung entsteht mit Pikrinsäure ein Pikrat, das bei 267° schmilzt.

1.12-Benz-perylen setzt sich mit Maleinsäure-anhydrid in nitro-benzol. Lösung auch nach 4-stdg. Kochen nicht mehr um. Beim Erkalten krystallisiert es unverändert aus. Dieser Teil, sowie der aus der Mutterlauge mit Alkohol gefällte, ist nach Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial identisch.

4.640 mg Sbst.: 16.290 mg CO<sub>2</sub>, 1.840 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>12</sub> (276.10). Ber. C 95.62, H 4.38. Gef. C 95.75, H 4.44.

### 1.12, 2.3, 10.11-Tribenz-perylen-dicarbonensäure (XI).

1 g 2.3, 10.11-Dibenz-perylen wird mit 1½ g Maleinsäure-anhydrid in 30 ccm Nitro-benzol 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisiert ein Gemisch des Säure-anhydrids XI mit etwas nicht um-

gesetzten Kohlenwasserstoff aus. Den Kohlenwasserstoff zieht man mit siedendem Xylol aus, worin das Säure-anhydrid schwer löslich ist, und kristallisiert den Rückstand mehrfach aus Nitro-benzol um. Man erhält orangefarbene, seidig glänzende Blättchen, die in nitro-benzolischer Lösung grün fluorescieren. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure violett-rot, sintern bei  $360^{\circ}$  und schmelzen bei  $380-390^{\circ}$  unter Gasentwicklung. In ihren sonstigen Eigenschaften sind sie dem 1.12-Benzperylene-dicarbonsäure-anhydrid sehr ähnlich.

20.48 mg Sbst.: 64.91 mg  $\text{CO}_2$ , 5.34 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{32}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (416.11). Ber. C 86.08, H 3.16. Gef. C 86.44, H 2.92.

### Einwirkung von Organo-magnesiumverbindungen auf Benzanthron.

(Bearbeitet von W. Hempel, Dresden.)

**Bz-3-Phenyl-benzanthron:** Zu einer aus 50 g Brom-benzol, 7.3 g mit Jod aktiviertem Magnesium und 200 ccm Äther dargestellten Phenyl-magnesiumbromid-Lösung fügt man 28 g feingepulvertes, reines Benzanthron. Man erhitzt etwa 1 Stde. am Rückflußkühler, destilliert dann die größte Menge des Äthers ab, fügt trocknes, thiophen-freies Benzol hinzu und kocht noch 1 Stde. Das bräunlich gefärbte Reaktionsprodukt wird in der bekannten Weise zerlegt, das Benzol mit Wasserdampf abgetrieben und die hinterbleibende, zähflüssige, dunkelbraune Masse mit Petroläther aufgenommen. Nach längerem Stehen beginnt die Krystallisation und ist nach etwa 2 Tagen beendet. Das Auskrystallisierte wird wiederholt aus heißem Alkohol umgelöst. Man erhält gelbe Nadeln, die ähnlich wie Benzanthron aussehen, bei  $186^{\circ}$  schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure orangerot mit starker Fluoreszenz lösen. Mit alkohol. Kali verschmolzen, liefern sie einen grünen, violanthron-artigen Küpenfarbstoff.

20.22 mg Sbst.: 66.87 mg  $\text{CO}_2$ , 8.88 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 20.81 mg Sbst.: 68.67 mg  $\text{CO}_2$ , 9.01 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}$  (306.11). Ber. C 90.16, H 4.61. Gef. C 90.19, 90.00, H 4.91, 4.85.

**Bz-3- $\alpha$ -Naphthyl-benzanthron:** Wird in gleicher Weise, wie oben angegeben, mit Hilfe von  $\alpha$ -Naphthyl-magnesiumbromid dargestellt. Aus Eisessig erhält man braungelbe Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure rot mit starker Fluoreszenz lösen und bei  $222^{\circ}$  schmelzen. Beim Verschmelzen mit alkohol. Kali entsteht wiederum ein violanthron-artiger Küpenfarbstoff.

20.33 mg Sbst.: 67.35 mg  $\text{CO}_2$ , 8.43 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{O}$  (356.13). Ber. C 90.98, H 4.53. Gef. C 90.35, H 4.64.

**2(?)-Benzyl-benzanthron:** Wie oben mit 3 Mol. Benzyl-magnesiumchlorid dargestellt. Bessere Ausbeuten werden erhalten, wenn man das Benzanthron noch während der Reaktion des Benzylchlorids mit Magnesium in Portionen zusetzt. Es löst sich in konz. Schwefelsäure orangerot mit grüner Fluoreszenz. Aus Alkohol erhält man Nadeln, die bei  $136^{\circ}$  schmelzen. Das Rohprodukt kann auch im Vakuum von 12 mm bei  $300-350^{\circ}$  destilliert werden.

0.1138 g Sbst.: 0.3754 g  $\text{CO}_2$ , 0.0513 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 21.09 mg Sbst.: 69.27 mg  $\text{CO}_2$ , 9.62 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}$  (320.13). Ber. C 89.96, H 5.04. Gef. C 89.97, 89.58, H 5.04, 5.10.

4,5,8,9-Dibenz-10-keto-3-hydropyren (XXII): Wird 2-Benzyl-benzanthron langsam über platinierter Kohle, die nach Zelinski<sup>16)</sup> dargestellt wurde, im CO<sub>2</sub>-Strom bei 300° sublimiert, so erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute verfilzte, gelbe Nadeln, die noch aus Eisessig oder einer Mischung von Benzol und Eisessig umkrystallisiert werden. Die Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper orangegelb mit einer stark gelbgrünen Fluorescenz. Die dünnen, gelben Nadeln schmelzen bei 170°; K. Dziewonski und J. Moszew (l. c.) geben 169–170° an. Im übrigen decken sich die Eigenschaften mit denen von den beiden Autoren beschriebenen. Mit Pikrinsäure in Benzol entsteht ein bei 180–181° schmelzendes, in stahlblau schimmernden Nadeln krystallisierendes Pikrat.

21.65 mg Subst.: 71.91 mg CO<sub>2</sub>, 9.01 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>O (318.11). Ber. C 90.53, H 4.44. Gef. C 90.59, H 4.66.

Benzanthron kann ebenso wenig wie Phenanthren durch 4-stdg. Kochen mit 4 Mol. Maleinsäure-anhydrid in Nitro-benzol zur Reaktion gebracht werden. Das Ausgangsmaterial wird in beiden Fällen unverändert wiedergewonnen und wurde durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert.

Mailand-Dresden.

### 168. K. H. Bauer und G. Umbach: Über den Kohlenwasserstoff des unverseifbaren Anteils der Sheabutter.

[Aus d. Laborat. für angew. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 15. April 1932.)

Die Sheabutter stammt von der Sapotacee Butyrospermum Parkii; sie gehört zur Gruppe der Bassiafette, einer Gruppe von Fetten, die sich durch ihren hohen Gehalt an Unverseifbarem auszeichnet. Es war daher schon von verschiedenen Chemikern das Unverseifbare von Bassiafetten untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind aber sehr widersprechend<sup>1)</sup>. Dies veranlaßte uns, im Jahre 1930 die Untersuchung des Unverseifbaren der Sheabutter aufzunehmen, die uns durch Vermittlung der Firma H. Th. Böhme in Chemnitz in Originalpackung in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt wurde.

Bei der Verseifung der Sheabutter mit alkohol. Kalilauge scheidet sich der in Alkohol unlösliche Teil des Unverseifbaren als zähe, klebrige Masse ab, die an der Kolbenwand anhaftet. Er wird dann durch Chloroform herausgelöst und durch Umlösen aus Äther und Auskochen mit Propylalkohol gereinigt. Auf diese Weise gelang es uns, denselben als weißes Pulver vom Schmp. 63° zu erhalten. Er dürfte identisch sein mit dem von anderer Seite

<sup>16)</sup> B. 59, 2590 [1926], 61, 1049 [1928].

<sup>1)</sup> S. Kobayashi, Journ. chem. Ind. 25, 1188 [1922]; Journ. Soc. chem. Ind. 41, 947 (A) [1922]; Tsujimoto, Journ. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl.-Bd. 1929, 365 (B); Ehrenstein, Chem. Umschau 32, 225 [1925]; Clement, Dissertat., Hamburg 1923; S. J. Hopkins u. F. G. Young, Journ. Soc. chem. Ind. 1931, 389.