

Umwandlung des Bis-(monoaceton-glucose)-3.3'-kohlen säure-esters in Monoaceton-glucose-5.6-carbonat (III) und Monoaceton-glucose (IV).

1) Man löst 2 g des Esters II in 100 ccm siedendem Wasser und kocht die Lösung einige Minuten. Beim Abkühlen krystallisiert das Monoaceton-glucose-5.6-carbonat<sup>8)</sup> in langen Nadeln aus. Schmp. 198° unt. Zers. Ausbeute 1 g. Die Mutterlauge wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Essigester umgelöst. Schmp. 158°, Mischprobe mit Monoaceton-glucose unverändert. 2) 2 g Ester II wurden in 10 ccm Methyl- oder Äthylalkohol 10 Min. gekocht. Beim Abkühlen krystallisierte das Monoaceton-glucose-5.6-carbonat aus. Die Mutterlauge enthielt die gleiche Menge Monoaceton-glucose. — 3) 2 g Ester II wurden in 10 ccm absol. Pyridin (absol. Essigester oder Dioxan) 10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Zur Trennung der beiden Komponenten wurde die Lösung in Vakuum eingedampft und der Rückstand in 40 ccm Aceton mit 4 g wasserfreiem Kupfersulfat 24 Stdn. geschüttelt. Nach dem Filtrieren und Eindampfen löste man den Rückstand in heißem Alkohol. Beim Abkühlen krystallisierte das Monoaceton-glucose-5.6-carbonat aus. Die Mutterlauge enthielt die gleiche Menge Diaceton-glucose.

**240. Roland Scholl und Kurt Meyer: Die aromatischen Grundkohlenwasserstoffe des Anth-anthrone, Anth-dianthrone (2.3,4.5-Dibenz-coronenchinone-(1.6)), Pyranthrone bzw. *amphi*-Iso-pyranthrone, Violanthrone, Iso-violanthrone, 1.2.3,7.8.9-Dinaphtho-coronenchinone-(4.10) und das Dibenz-rubicon.**

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 15. Juni 1934.)

Die aromatischen Grundkohlenwasserstoffe zahlreicher und zum Teil wichtiger hochanellierter Verbindungen sind noch nicht bekannt. Die Ursache dürfte in den meisten Fällen darin zu suchen sein, daß bei der Zinkstaub-Destillation der bekannten Sauerstoff-Verbindungen weitgehende Zersetzung eintritt. Es war aber aus verschiedenen Gründen wünschenswert, diese Grundkohlenwasserstoffe kennen zu lernen.

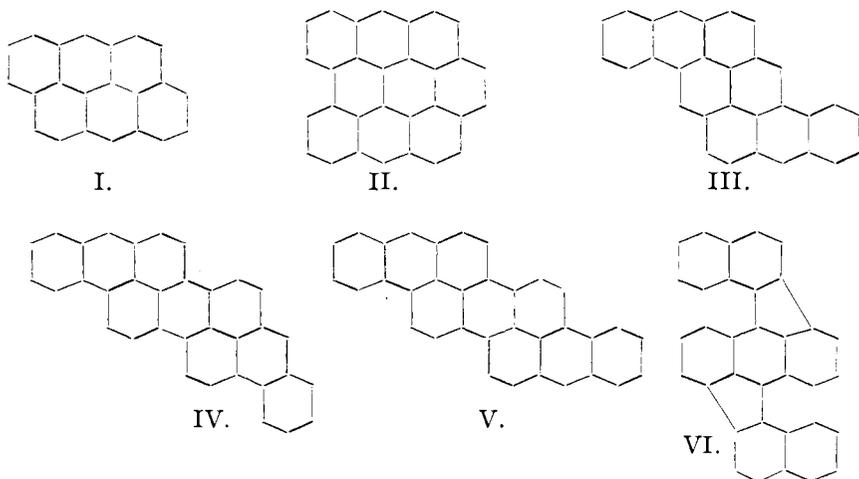
Zur Darstellung der in der Überschrift genannten Kohlenwasserstoffe der Formeln I—V und IX (letztere im Versuchs-Teil) haben wir den zuerst von Scholl und Dischendorfer<sup>1)</sup> für die Gewinnung des Phenanthridins und vor 2 Jahren von uns zur Gewinnung des *trans-bisang*-Dinaphth-anthracens<sup>2)</sup> benutzten Weg eingeschlagen: Reduktion der Sauerstoff-Verbindungen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu den hydrierten Kohlenwasserstoffen und deren Dehydrierung durch hochoerhitztes Kupfer.

Nachdem sich herausgestellt hatte, daß Pyren, ein noch vor wenig Jahren wohl ziemlich allgemein für gelb gehaltenes, dicht anelliertes, aromatisches Kohlenwasserstoff, wie Chrysen und Fluoranthen jetzt technisch gewonnen; in reinem Zustande nahezu weiß ist, während Perylen gelb oder bronzefarben, noch höher anellierte rot bis blau sind, waren die in der Überschrift genannten

<sup>1)</sup> B. **51**, 441 [1918]; vergl. E. Philippi, Monatsh. Chem. **35**, 375 [1914]

<sup>2)</sup> B. **65**, 1399 [1932]; vergl. E. Clar, B. **62**, 3024 [1929].

aromatischen Kohlenwasserstoffe allein schon ihrer Farbe wegen einer gewissen Beachtung wert.



In das Geheimnis ihrer Feinstruktur (Elektronen-Konfiguration) eindringen zu wollen, erschien bei ihrem komplizierten Bau von vornherein aussichtslos; können wir doch heute noch nicht einmal über die Feinstruktur des Naphthalins und Anthracens bestimmte Aussagen machen. Diese beiden haben eine zentrisch-symmetrische Atom-Anordnung. Es darf daraus geschlossen werden, daß, wenn man die mittleren Schwingungs-Phasen ins Auge faßt und nicht an Isomeren-Gemische denkt, die in gelöstem und verflüssigtem Zustande Gleichgewichte bilden und wohl keine scharfen Schmelzpunkte zeigen würden, wie z. B. Anthracen, auch die atomverbindenden Kräfte zentrisch-symmetrisch angeordnet sind. Das schließt die noch ziemlich allgemein benutzten plansymmetrischen, chinoiden Formulierungen aus<sup>3)</sup>, läßt aber immer noch verschiedene Annahmen zu, u. a. auch die „heute recht beliebte“<sup>4)</sup> — aber doch wohl nicht ganz nutzlose<sup>5)</sup> — Auffassung, daß die aromatische C—C-Bindung durch 3 Elektronen gebildet wird.

Der von Erich Clar beliebte Weg, das Problem der Feinstruktur hochanellierter aromatischer Kohlenwasserstoffe auf Grund seiner aus den ultravioletten Absorptionskurven abgeleiteten „Gesetzmäßigkeiten“ zu behandeln,

<sup>3)</sup> In Übereinstimmung mit von Auwers' Auffassung (A. 430, 230 [1923]), wozu zwar bekanntlich der ungesättigte Zustand von Benzol über Naphthalin zum Anthracen steigt, Anthracen aber ebensowenig wie Naphthalin aus aromatischen und olefinischen Bestandteilen zusammengesetzt ist, und daß beide von symmetrischer Konstitution sind. Die Frage nach der Valenz-Verteilung im Naphthalin ist neuerdings unter anderen von Bell und von H. W. Thompson wieder aufgeworfen worden (Journ. chem. Soc. London 1932, 2732; Journ. Soc. chem. Ind. 52, 61, 83 [1933]), die nach der Valenz-Verteilung im Anthracen unter anderen von Diels und Alder, A. 486, 191 [1931].

<sup>4)</sup> Bemerkung von E. Clar, B. 65, 1427 [1932]; vergl. dagegen die beachtenswerten Ausführungen Löwenbeins (A. 487, 101/102 [1931]) über die Elektronen-Konfiguration des Ziegler'schen „Pentaphenyl-cyclopentadienyls“.

<sup>5)</sup> Literatur z. B. bei R. Kuhn, B. 63, 3181 [1930].

ist von Conrad-Billroth<sup>6)</sup> als untauglich gekennzeichnet worden, da diese „Gesetzmäßigkeiten“ Folgen einer „physikalisch sinnwidrigen Darstellungsart“ einer „allen Spektroskopikern wohlbekannten Tatsache“ sind.

Dem Problem auf chemischem Wege näher zu kommen, ist dadurch erschwert, daß die verwundbarste Stelle dieser Kohlenwasserstoffe durchaus nicht immer die gleiche, sondern von der Natur der Reagenzien und anderen Umständen abhängig ist. Alle kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe enthalten vorgliedrige geschlossene periphere Kohlenstoff-Ketten, in denen durch wenigstens 4 andere Kohlenstoffatome voneinander getrennte Kohlenstoffpaare direkt (Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chrysen u. a.) oder indirekt durch zentrale reaktionslose Kohlenstoffatome (Pyren, Perylen, Coronen u. a.) miteinander verbunden sind. Anthracen bildet eine Kette von 14 peripheren C-Atomen, davon 10 exo-peripher (nach außen gerichtet und mit Wasserstoff verbunden) und 4 endo-peripher (nach innen gerichtet oder eingebuchtet), nicht mit Wasserstoff verbunden und im allgemeiner reaktions-träge. Die exo-peripheren, zentrisch symmetrischen C-Atome in Stellung 9 und 10 sind im allgemeinen die ersten Angriffspunkte der Reagenzien. Der erste Angriff kann aber auch an einem der zentrisch symmetrischen C-Atome in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung erfolgen. So gibt Anthracen mit Acetylchlorid unter geeigneten Bedingungen eine Mischung von 1- und 2-Acetyl-anthracen<sup>7)</sup>. Daß es mit Schwefelsäure in den seitlichen Ringen reagiert, ist schon lange bekannt. Auch in dem zentrisch symmetrisch gebauten Perylen mit 6 Paaren exo-peripherer, 2 Paaren endo-peripherer und 1 Paar zentraler C-Atome ist der erste Angriffspunkt der Reagenzien von deren Natur abhängig. Halogene,  $\text{CrO}_3$ , Benzoylchlorid +  $\text{AlCl}_3$  u. a. reagieren nach Zinke und Mitarbeitern<sup>8)</sup> zuerst mit einem der gleichwertigen C-Atome 3, 4, 9, 10, Maleinsäure-anhydrid nach E. Clar<sup>9)</sup> dagegen zuerst mit einem der gleichwertigen C-Atome 1, 6, 7, 12 und überbrückt dann die durch das benachbarte endo-periphere C-Atompaar gebildete Kluft.

Stößt hiernach die Beantwortung der Frage nach der Valenz-Verteilung bzw. Elektronen-Struktur schon bei verhältnismäßig einfach gebauten aromatischen Kohlenwasserstoffen auf Schwierigkeiten, so ist das bei den im folgenden beschriebenen, komplizierten in erhöhtem Maße der Fall. Wir werden uns daher mit diesem Problem mangels sicherer Unterlagen nicht beschäftigen.

Das im Versuchs-Teil beschriebene 1.2.3.7.8.9-Dinaphthocoronon,  $\text{C}_{36}\text{H}_{16}$  (IX), mit 96.40 % C und 3.60 % H (gef. C 96.18, H 3.75) ist der kohlenstoff-reichste aller bekannten Kohlenwasserstoffe. Am nächsten kommen ihm im Kohlenstoffgehalt das 2.3.4.5- (oder *vic-diperi*)-Dibenz-coronon,  $\text{C}_{30}\text{H}_{14}$  (II), und das 2.3.8.9- (oder *anti-diperi*)-Dibenzcoronon,  $\text{C}_{30}\text{H}_{14}$ <sup>10)</sup>, mit 96.23 % C, die ihm auch in physikalischer und chemischer Hinsicht nahe stehen.

<sup>6)</sup> B. 66, 639 [1933].

<sup>7)</sup> Französ. Pat. 633071 [1927]; Dtsch. Reichs-Pat. 492247 [1930] der I.-G. Farben (A. Lüttringhaus, F. Kaßer); C. 1928, I 2209, 1930, I 2630. Vergl. auch Amer. Pat. 1730081, Dtsch. Reichs-Pat. 499588; C. 1930, II 806, 2702.

<sup>8)</sup> Literatur bei Houben, „Das Anthracen und die Anthrachinone“ (Leipzig 1929), 578ff., 610. <sup>9)</sup> B. 65, 850 [1932].

<sup>10)</sup> Scholl u. Meyer, B. 65, 902 [1932].

Ein Problem für sich ist das folgende: Walter Hückel hat in einer mit Gercke ausgeführten schönen Arbeit<sup>11)</sup> Naphthalin über  $\Delta^{9-10}$ -Octalin durch Lösen der  $\Delta^{9-10}$  durch Ozon unter geeigneten Bedingungen in Cyclo-decandion und dieses in Cyclo-decan verwandelt. Vom Anthracen bzw. Dekahydro-anthracen<sup>12)</sup> würde man auf dem von Hückel benutzten Wege durch Lösen der Bindungen zwischen den endo-peripheren C-Atomen über ein cyclisches Tetraketon zu Cyclo-tetradecan, vom Perylen und Coronen durch Lösen der Bindungen der endo-peripheren mit den zentralen C-Atomen und deren dadurch bedingtes Ausstoßen zum Cyclo-octadecan, vom Pyranthren, Violanthren, Iso-violanthren usw. über makrocyclische Polyketone zu den entsprechenden Cyclo-paraffinen mit 26 bzw. 30 und mehr Ringgliedern gelangen, wie sie durch die Arbeiten Ruzickas bekannt geworden sind. Wir sind leider nicht in der Lage, solche Versuche anzustellen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Anth-anthren (I).

4 g Anth-anthron<sup>13)</sup> (ebenso ist halogeniertes Anth-anthron verwendbar) werden mit 2 g rotem Phosphor und 80 ccm Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.7$ ) 8 Stdn. auf 190–200° erhitzt. Das dunkelgelbe Produkt wird durch Lösen in 50 ccm Benzol (gelbe Lösung, grüne Fluoreszenz) und Filtrieren von nicht umgesetztem rotem Phosphor getrennt, die Lösung verdunstet, und das so erhaltene Rohprodukt durch Sublimieren durch auf 500° erhitztes Kupfer im 20-mm-Vakuum dehydriert. Das kristalline Sublimat ergibt, aus Benzol (etwa 1:100) umgelöst, goldgelbe Plättchen, die sich in organischen Mitteln mit gelber Farbe und lebhafter blauer Fluoreszenz lösen und bei 257° schmelzen.

4.292 mg Stbst.: 15.025 mg CO<sub>2</sub>, 1.735 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>12</sub> (276.1). Ber. C 95.62, H 4.38. Gef. C 95.48, H 4.52.

Durch Behandeln seiner Lösung in siedendem Eisessig mit CrO<sub>3</sub> wird der Kohlenwasserstoff in Anth-anthron zurückverwandelt.

#### Anthro-dianthren oder 2,3, 4,5-(*vic.-diperi*)-Dibenz-coronen<sup>14)</sup> (II).

1 g *meso*-Anthro-dianthron<sup>15)</sup>, aus 2,2'-Dimethyl-*meso*-naphtho-dianthron<sup>16)</sup> bereitet, wurde mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.7$ ) und 0.5 g rotem Phosphor 5 Stdn. auf 180–190° erhitzt, und das rohe (nicht näher untersuchte) Hydro-dibenzcoronen mit 5 g Kupfer-Pulver und 1 g Natronkalk innig verrieben im 1-mm-Vakuum auf 500° erhitzt. Die Beimengung von Natronkalk dient der Zurückhaltung von addiertem Jodwasserstoff und ist für die Gewinnung eines reineren Sublimates zu empfehlen. Das dunkelrote Sublimat wurde aus 100 ccm Xylol umkristallisiert und das dabei in derben, in der Durchsicht roten, in der Aufsicht blauvioletten Nadeln

<sup>11)</sup> B. 66, 563 [1933]; vergl. auch J. v. Braun, B. 52, 2015 [1919].

<sup>12)</sup> Literatur s. Houben „Das Anthracen und die Anthrachinone“ [1929], S. 57; I.-G. Farben, Engl. Pat. 336583; Französ. Pat. 38193; C. 1931, I 1012, II 1351.

<sup>13)</sup> Kalb, B. 47, 1724 [1914]; Dtsch. Reichs-Pat. 280787 [1913].

<sup>14)</sup> Bezifferung des Coronens: B. 65, 903 [1932].

<sup>15)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 457494, 458710 (I.-G. Farben, Kunz u. Köberle); C. 1928, I 2544, II 399.

<sup>16)</sup> A. 433, 163 [1923].

erhaltene Dibenz-coronen (0.1 g) für die Analyse nochmals im 1-mm-Wasserstoff-Vakuum bei 500° umsublimiert.

4.123 mg Sbst.: 14.520 mg CO<sub>2</sub>, 1.420 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>14</sub> (374.1). Ber. C 96.23, H 3.77. Gef. C 96.05, H 3.85.

Der Kohlenwasserstoff entsteht in ganz geringer Menge auch direkt aus 2.2'-Dimethyl-meso-naphtho-dianthron mit Kupfer-Pulver im 1-mm-Wasserstoff-Vakuum bei 500°. Er löst sich in organischen Mitteln rot mit lebhafter gelbgrüner Fluoreszenz, fällt aus diesen Lösungen beim Einfließen von Brom-Dampf sofort als dunkelblaues Bromid wie *anti-diperi*-Dibenz-coronen<sup>10)</sup> und wird mit verd. Salpetersäure im Rohr bei höherer Temperatur zu *meso*-Anthro-dianthron zurückoxydiert, verhält sich also hierbei anders als *anti-diperi*-Dibenz-coronen.

### Pyranthren (III).

Wir erhitzen 0.3 g Dihydro-pyranthren<sup>17)</sup> (aus Pyranthron mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, in Xylol gelb) mit 3 g Kupfer-Pulver im 25-mm-Vakuum im CO<sub>2</sub>-Strom auf 400°. Das in rötlich-braunen Nadeln sublimierende Pyranthren ist sofort chemisch rein.

4.376 mg Sbst.: 15.325 mg CO<sub>2</sub>, 1.710 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>16</sub> (376.1). Ber. C 95.72, H 4.28. Gef. C 95.51, H 4.37.

Die Zuverlässigkeit der von Hrn. Dr. Max Boetius ausgeführten Mikroanalysen wurden gestützt durch Parallel-Analysen mit Perylen.

Gegen konz. Schwefelsäure verhält sich Pyranthren wie sein Dihydro-Derivat. In die Lösungen einfließender Bromdampf fällt ein schwarzbraunes Bromid.

### Tetrahydro-violanthren.

Durch 8-stdg. Erhitzen von Violanthron<sup>18)</sup> mit 35 Tln. Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.7$ ) und 1 Tl. rotem Phosphor auf 220°, Lösen des gelben Rohproduktes unter Ausschluß von Sauerstoff in 450 Tln. siedendem Benzol und Erkaltenlassen der Lösung. Gelbes Pulver. Ausbeute 35 % d. Th.

3.090 mg Sbst.: 10.710 mg CO<sub>2</sub>, 1.480 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 94.85, H 5.10. Gef. C 94.53, H 5.36.

Der Kohlenwasserstoff löst sich in organischen Mitteln gelb mit lebhafter blaugrüner Fluoreszenz, die Lösungen sind luft-empfindlich. In konz. Schwefelsäure ist er unlöslich.

### Violanthren (IV).

Sublimiert beim raschen Erhitzen von Tetrahydro-violanthren mit 10 Tln. Kupfer-Pulver im 25-mm-CO<sub>2</sub>-Vakuum auf 450° in roten Plättchen. Wurde für die Analyse nochmals umsublimiert. Ausbeute fast quantitativ.

4.424 mg Sbst.: 15.509 mg CO<sub>2</sub>, 1.685 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 95.75, H 4.25. Gef. C 95.61, H 4.26.

<sup>17)</sup> B. **43**, 352 [1910]; A. **433**, 180 [1923].

<sup>18)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 185221 [1904], 290079 [1914], 407838, 409689, 411013 [1922], 416028 [1924]; Scholl, Seer, A. **394**, 126 [1912]. Weitere Literatur bei Houben: „Das Anthracen und die Anthrachinone“ (Leipzig 1929), S. 774ff.

Violanthren löst sich schwer in organischen Mitteln, in Trichlor-benzol gelbbrot mit leuchtend grüner Fluorescenz. Gegen Brom, konz. Schwefelsäure und Salpetersäure verhält es sich ähnlich dem Iso-violanthren (s. u.).

#### Tetrahydro-isoviolanthren.

1 g Iso-violanthron<sup>19)</sup> wurde mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.7$ ) und 1 g rotem Phosphor 8 Stdn. auf 220° erhitzt, das gelbgrüne Rohprodukt aus 800 ccm siedendem Xylol umkrystallisiert. 0.4 g goldgelbe Plättchen. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus 500 ccm Xylol 0.32 g Substanz (enthält vielleicht etwas Hexahydro-isoviolanthren,  $C_{34}H_{24}$ . Ber. C 93.97, H 6.03).

3.411 mg Subst.: 11.780 mg  $CO_2$ , 1.710 mg  $H_2O$ .

$C_{34}H_{22}$ . Ber. C 94.85, H 5.10. Gef. C 94.19, H 5.61.

Die Verbindung ist schwer löslich in organischen Mitteln, mit gelber Farbe und starker gelbgrüner Fluorescenz, unlöslich in konz. Schwefelsäure.

#### Iso-violanthren (V).

Durch rasches Sublimieren von Tetrahydro-isoviolanthren mit 10 Tln. Kupfer-Pulver im 20-mm-Vakuum im  $CO_2$ -Strom bei 460°. Granatrote, prismatische Plättchen. Ausbeute fast quantitativ. Wurde für die Analyse nochmals umsublimiert.

4.341 mg Subst.: 15.244 mg  $CO_2$ , 1.705 mg  $H_2O$ .

$C_{34}H_{18}$ . Ber. C 95.75, H 4.25. Gef. C 95.77, H 4.40.

Iso-violanthren ist in organischen Mitteln noch schwerer löslich als Violanthren (s. o.), verhältnismäßig leicht in siedendem Trichlor-benzol rotgelb mit lebhaft grüner Fluorescenz. In kalter konz. Schwefelsäure unlöslich, gibt es mit heißer eine schmutzig-violette Lösung, die Iso-violanthron enthält. Mit heißer starker Salpetersäure entsteht Iso-violanthron; beim Einfließen von Bromdampf in die Lösungen in organischen Mitteln fällt ein dunkelblaues Bromid wie bei Dibenz-coronen (s. o.).

#### Dibenz-rubicen (VI).

6.5 g Dilacton der 9.10-Di- $\alpha$ -naphthyl-9.10-dioxy-9.10-dihydro-anthracen-1.5-dicarbonsäure<sup>20)</sup> werden, mit 50 g Zinkstaub innig gemischt, im 20-mm-Vakuum im Wasserstoffstrom bei 500° sublimiert<sup>21)</sup>. Das dunkle Sublimat wird mit 750 ccm Benzol längere Zeit zum Sieden erhitzt. Aus dem Filtrate krystallisierten beim Erkalten 0.35 g dunkle, braunschwarze, kleine Nadeln. Die weitere Reinigung erfolgte durch Krystallisieren aus Xylol, Nitro-benzol und Sublimieren im Vakuum.

3.741 mg Subst.: 13.055 mg  $CO_2$ , 1.390 mg  $H_2O$ .

$C_{34}H_{18}$  (426.14). Ber. C 95.74, H 4.26. Gef. C 95.17, H 4.16.

Der Kohlenwasserstoff löst sich in siedendem Xylol rot mit gelber Fluorescenz. In kalter konz. Schwefelsäure ist er unlöslich.

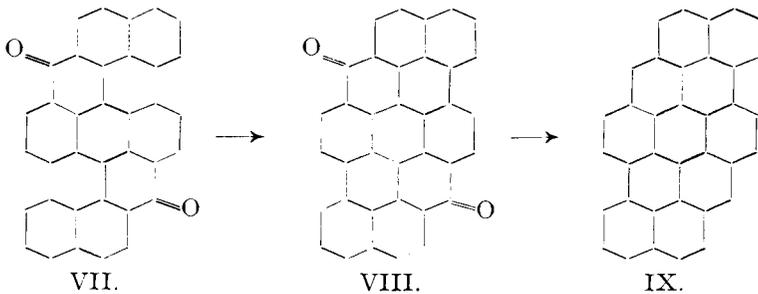
<sup>19)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 185 221 [1904], 194 252 [1906]; Zinke, B. 58, 323, 799, 2222 [1925]. Weitere Literatur bei Houben: „Das Anthracen und die Anthrachinone“, S. 774 ff.

<sup>20)</sup> A. 494, 220 [1932].

<sup>21)</sup> vergl. Rubicen, B. 65, 926 [1932].

## 1.2.3, 7.8.9-Dinaphtho-coronen (IX).

Neben 9.10-Di- $\alpha$ -naphthyl-9.10-dioxy-9.10-dihydro-anthracen-1.5-dicarbon-säure-dilacton<sup>20)</sup> entsteht aus Anthrachinon-1.5-dicarbon-säure-dichlorid, Naphthalin und Aluminiumchlorid in Nitro-benzol bei steigender Temperatur in zunehmender Menge ein Farbstoff, der nach Entstehung, Zusammensetzung und Eigenschaften als 1.2, 7.8-Dinaphtho-perylenchinon-(3.9) (VII) anzusprechen ist, bei erhöhter Reaktions-Temperatur vergesellschaftet mit 1.2.3, 7.8.9-Dinaphtho-coronen-chinon-(4.10) (VIII). Wir hielten abweichend von der seinerzeit ge-ggebenen Vorschrift<sup>20)</sup> die Temperatur statt bei 0° 2 Stdn. bei 100°, erhitzen den durch Ausküpen von Dilacton getrennten Farbstoff noch-mals mit AlCl<sub>3</sub> 1 Stde. auf 130° — wobei anscheinend keine wesentliche



Veränderung eintrat und reduzierten das so erhaltene Farbprodukt (1 g) mit Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.7$ ) (20 ccm) und rotem Phosphor (0.5 g) 5 Stdn. bei 180–190°. Erhitzt man die dabei gebildete (von uns nicht näher untersuchte) Hydroverbindung wie üblich mit 10 Tln. Kupfer-Pulver im 1-mm-Wasserstoff-Vakuum auf 500°, so entsteht ein rotes Sublimat von Dinaphtho-coronen, das aus Xylol in feinen kastanienbraunen Nadeln krystallisierte. Für die Analyse wurde nochmals im 1-mm-Vakuum bei 500° umsublimiert.

4.181 mg Sbst.: 14.745 mg CO<sub>2</sub>, 1.400 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>36</sub>H<sub>16</sub> (448.13). Ber. C 96.40, H 3.60. Gef. C 96.18, H 3.75.

Der Kohlenwasserstoff löst sich in organischen Mitteln recht schwer, rot mit lebhafter grüner Fluorescenz. Die Lösungen scheiden beim Einfließen von Bromdampf ein dunkelblaues Bromid aus wie 2.3, 4.5-Dibenz-coronen, Iso-violanthren (s. o.) u. a.

Hrn. Dr. Max Boëtius sei für die Ausführung der Mikro-analysen auch an dieser Stelle bestens gedankt.