

241. Roland Scholl und Kurt Meyer: Der blaue aromatische Grundkohlenwasserstoff des *meso*-Naphtho-dianthrons und seine Überführung durch Maleinsäure-anhydrid in Anthro-dianthren.

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

(Eingegangen am 15. Juni 1934.)

Wir haben den aromatischen Grundkohlenwasserstoff (I) des von Scholl und Mansfeld aufgefundenen *meso*-Naphtho-dianthrons¹⁾ bereitet, indem wir dieses nach dem in der voranstehenden Mitteilung benutzten Verfahren zur Bereitung hoch-anellierter aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zum Hexahydro-*meso*-naphtho-dianthren reduzierten und dieses zu I dehydrierten. Die Dehydrierung erfolgt schon beim bloßen Erhitzen, besonders glatt (mit 80% Ausbeute, ber. auf Naphtho-dianthron) beim Sublimieren durch Kupfer im Wasserstoff-Vakuum bei etwa 500°.

meso-Naphtho-dianthren bildet, durch Sublimieren oder Umkrystallisieren aus Nitro-benzol bereitet, derbe, dunkelblaue Krystallnadeln mit violetterm Oberflächenglanz und löst sich in den gebräuchlichen organischen Mitteln recht schwer mit rein blauer Farbe²⁾, die Lösungen in Xylol zeigen an der Quarzlampe lebhafte violettblaue Fluoreszenz. In konz. Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen über grün blauviolett. Wasser fällt aus dieser Lösung einen grünen Niederschlag, der, wenn man Bichromat zusetzt und kocht, gelb wird unter Rückbildung von *meso*-Naphtho-dianthron.

Über die Feinstruktur (Valenz-Verteilung, Elektronen-Konfiguration) des *meso*-Naphtho-dianthrens lassen sich mangels sicherer Unterlagen ebenso wenig bestimmte Angaben machen, wie bei den in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen aromatischen Grundkohlenwasserstoffen. Gegenüber CrO₃ reagiert es, wie erwähnt, zuerst mit den zentrisch-symmetrischen C-Atomen 10 bzw. 10'³⁾, mit Maleinsäure-anhydrid dagegen zuerst mit einem der paarweise zentrisch-symmetrischen C-Atome 2.7' bzw. 7.2' (s. u.). Auf Grund seiner tiefen Farbe oder anderer Eigenschaften einen biradikalischen Zustand anzunehmen, ist überflüssig⁴⁾.

¹⁾ B. **43**, 1734 [1910]; vergl. a. B. **52**, 1835 [1919].

²⁾ Das von Clar dargestellte blaue lineare Dibenz-anthracen (B. **62**, 3021 [1929]) gibt rotviolette, das von demselben Autor gewonnene 1.9.5.10-Di-*peri*-naphthylen-anthracen (B. **65**, 1525 [1932]) in dicker Schicht rote Lösungen.

³⁾ Bezifferung s. B. **43**, 1735, 1737 [1910].

⁴⁾ Zur Kennzeichnung des Wertes der Entgegnung von Erich Clar (B. **63**, 2973 [1930]) auf die Bemerkungen von Scholl und Böttger (ebenda, S. 2133) über sein vermeintliches 2.3.6.7-Dibenz-anthracen-9.10-diyl genügt es, einen einzigen Satz Clars wiederzugeben. Über die Farbvertiefung von gelb in violett beim Ersatz der Phenyle des Triphenyl-methyls durch Naphthyle erklärt er: „sie (die Farbvertiefung) kommt jedoch nicht durch Einführung größerer Aryle primär zu Stande, sondern durch die damit bekanntlich sekundär einhergehende größere Dissoziation“ — als ob die größere Konzentration des Triaryl-methyls gelb in violett verwandeln könnte. Trinaphthyl-methyl ist und bleibt auch bei ganz geringer Konzentration violett (vertikale Verschiebung der Absorptionsbanden). Clars eigenartige Angaben auf chemischem Gebiet reihen sich seinen aus den ultravioletten Absorptionskurven abgeleiteten „Gesetzmäßigkeiten“ an (vergl. voranstehende Mitteilung, Text zu Fußn. 6, S. 1231).

80 %, auf *meso*-Naphtho-dianthron berechnet. Zur Analyse wurde nochmals im Vakuum sublimiert. Die Eigenschaften finden sich im theoret. Teil.

3.951 mg Subst.: 13.925 mg CO₂, 1.565 mg H₂O.

C₂₈H₁₄ (350.1). Ber. C 95.97, H 4.03. Gef. H 96.12, H 4.43.

2.3, 4.5- oder *vic.-diperi*-Dibenz-coronen-9.10-dicarbonsäure-anhydrid (II).

0.1 g *meso*-Naphtho-dianthron wurde mit 0.1 g Maleinsäure-anhydrid in 200 ccm Nitro-benzol 10 Min. zum Sieden erhitzt. Die tiefblaue Lösung wird rasch rotviolett, und es tritt eine lebhaft, rotbraune Fluorescenz auf. Beim Erkalten krystallisieren dünne, blauviolette Nadeln, die sofort analysenrein sind. Ausbeute quantitativ. Sie lösen sich in heißer konz. Schwefelsäure blau.

3.407 mg Subst.: 10.790 mg CO₂, 0.915 mg H₂O.

C₃₂H₁₂O₃ (444.1). Ber. C 86.47, H 2.73. Gef. C 86.37, H 3.01.

2.3, 4.5-Dibenz-coronen-chinon-(1.6)-9.10-dicarbonsäure anhydrid oder

meso-Anthro-dianthron-dicarbonsäure-anhydrid (III).

Wir lösten 0.3 g Dibenz-coronen-dicarbonsäure-anhydrid in 30 ccm heißer konz. Schwefelsäure, gossen die Lösung in 200 ccm Wasser und versetzten mit 0.5 g CrO₃. Der blauviolette Niederschlag wird schon nach kurzem Sieden braun. Aus Nitro-benzol (1:4000) erhält man die Verbindung in dünnen, rotbraunen Nadeln.

5.169 mg Subst.: 15.235 mg CO₂, 1.075 mg H₂O.

C₃₂H₁₀O₅ (474). Ber. C 81.00, H 2.11. Gef. C 80.38, H 2.33.

In organischen Mitteln löst sich das Anhydrid äußerst schwer: gelb mit gelber Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure violett ohne Fluorescenz. Es ist mit tiefblauer Farbe verküppbar.

2.3, 4.5-Dibenz-coronen oder *meso*-Anthro-dianthron
(Formel II der voranstehenden Mittel.).

0.5 g mit Natronkalk innig verriebenes Dibenz-coronen-dicarbonsäure-anhydrid wurden im 1-mm-Wasserstoff-Vakuum auf 500° erhitzt. Am kalten Rohrteil sublimierten derbe, blaurote Krystalle an (Ausbeute 50 %). Durch Umkrystallisieren aus Xylol (1:1000) wurden feine, braunrote Nadeln erhalten.

3.648 mg Subst.: 12.890 mg CO₂, 1.265 mg H₂O.

C₃₀H₁₄ (374.1). Ber. C 96.23, H 3.77. Gef. C 96.37, H 3.88.

Der Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen aromatischen Grundkohlenwasserstoff des *meso*-Anthro-dianthrons. Er löst sich in Xylol gelbrot mit lebhafter grüner Fluorescenz, in siedendem Nitro-benzol verhältnismäßig leicht (tiefrot). In konz. Schwefelsäure entsteht beim gelinden Erwärmen eine rotviolette, bei stärkerem Erwärmen eine sattgrüne Lösung. Wasser fällt daraus einen violettblauen Niederschlag, der beim Kochen mit etwas Chromsäure gelbbraun wird. In Alkalien unlöslich, ist dieser mit violettblauer Farbe leicht verküppbar und identisch mit *meso*-Anthro-dianthron. Die Ausbeute ist quantitativ.

Hrn. Privatdoz. Dr. Max Boëtius sei für die Ausführung der Mikroanalysen bestens gedankt.