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 violettem 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 Fluorescenz. 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 ebensowenig 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).

Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid.

meso-Naphtho-dianthren reagiert im Gegensatz zu den in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen aromatischen Grundkohlenwasserstoffen in seiner blauen, siedenden Lösung in Nitro-benzol mit Maleinsäure-anhydrid mit großer Geschwindigkeit in derselben Weise, wie es E. Clar⁵) für Perylen angenommen hat, unter Anlagerung des Anhydrides an die C-Atome 2.2' und folgender Abgabe von 4 H. Beim Erkalten krystallisiert in quantitativer Ausbeute ein blauviolettes Dicarbonsäure-anhydrid des meso-Anthro-dianthrens oder 2.3, 4.5-(vic.-diperi)-Dibenz-coronens (II), was wir dadurch bewiesen haben, daß es einerseits durch CrO3 zu einem Chinon — offenbar dem Dicarbonsäure-anhydrid des meso-Anthro-dianthrons oder 2.3, 4.5-(vic.-diperi)-Dibenz-coronenchinons-(1.6) (III) — oxydiert, andererseits durch Erhitzen mit Natronkalk im 1-mm-Wasserstoff-Vakuum auf 5000 durch Decarboxylierung in das in braunroten Nadeln sublimierende, in der voranstehenden Mitteilung beschriebene Anthro-dianthren oder 2.3, 4.5-Dibenz-coronen (a. a. O. Formel II) verwandelt wird, das bei der Oxydation in das bekannte (a. a. O.) Anthro-dianthron oder 2.3, 4.5-Dibenzcoronenchinon-(1.6) übergeht:

Beschreibung der Versuche.

Hexahydro-meso-naphtho-dianthren (Hexahydroderivat von I).

Man erhitzt I g meso-Naphtho-dianthron¹) mit 0.5 g rotem Phosphor und 20 ccm Jodwasserstoffsäure (d=1.7) 5 Stdn. auf 200°. Das hellgelbe Reaktionsprodukt wird aus Pyridin (etwa 1:100) umkrystallisiert. Goldgelbe, im Aussehen an Perylen erinnernde Plättchen. Öfteres Umkrystallisieren ist zu vermeiden, weil die Verbindung dabei zusehends dunkler wird.

3.990 mg Sbst.: 13.755 mg CO_2 , 2.005 mg H_2O . $C_{28}H_{20}$ (356.16). Ber. C 94.34, H 5.66. Gef. C 94.02, H 5.62.

In organischen Mitteln löst sie sich gelb mit blauer Fluorescenz, mit heißer konz. Schwefelsäure entsteht eine rotviolette Lösung.

meso-Naphtho-dianthren (I).

I g Hexahydro-meso-naphtho-dianthren wird im Wasserstoffstrom im 20-mm-Vakuum durch auf 5000 erhitztes Kupfer sublimiert. Am kalten Rohrteil setzt sich der dehydrierte Kohlenwasserstoff in dunkelblauen, derben Krystallen mit violettem Oberflächenglanz ab. Ausbeute

⁵) B. **65**, 846 [1932].

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

```
3.951 mg Sbst.: 13.925 mg CO<sub>2</sub>, 1.565 mg H<sub>2</sub>O. C_{28}H_{14}~(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-dicarbonsäureanhydrid (II).

o.i g meso-Naphtho-dianthren wurde mit o.i g Maleinsäureanhydrid in 200 ccm Nitro-benzol 10 Min. zum Sieden erhitzt. Die tiefblaue Lösung wird rasch rotviolett, und es tritt eine lebhafte, 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 Sbst.: 10.790 mg CO_2, 0.915 mg H_2O. C_{32}H_{12}O_3 (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 Sbst.: 15.235 mg CO<sub>2</sub>, 1.075 mg H<sub>2</sub>O. C_{32}H_{10}O_{5}~(474).~~\text{Ber. C 81.00, H 2.11.}~~\text{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 verküpbar.

```
2.3, 4.5-Dibenz-coronen oder meso-Anthro-dianthren (Formel II der voranstehenden Mitteil.).
```

0.5 g mit Natronkalk innig verriebenes Dibenz-coronen-dicarbon-säure-anhydrid wurden im 1-mm-Wasserstoff-Vakuum auf 5000 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 Sbst.: 12.890 mg CO<sub>2</sub>, 1.265 mg \rm H_2O. \rm C_{30}H_{14} (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-Anthrodianthrons. 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 verküpbar und identisch mit meso-Anthro-dianthron. Die Ausbeute ist quantitativ.

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