

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

1936, Nr. 1.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

8. Januar.

1. Kurt Brass und Karl Fanta: Molekülverbindungen polycyclischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Chinone mit Polynitroverbindungen und mit Metallsalzen.

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]
(Eingegangen am 11. November 1935.)

Perylen verbindet sich sowohl mit 1 Mol., als auch mit 2 Mol. Pikrinsäure. Es ist ferner beobachtet worden, daß sich das Perylen der Pikrinsäure (und auch einigen Metallsalzen) gegenüber ungesättigter verhält, als Perylenchinon¹⁾. Die weitere Untersuchung dieser beiden Tatsachen auf allgemeinerer Grundlage war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

Daß das dem Naphthalin-Pikrat 1 : 1²⁾ entsprechende Perylen-Pikrat 1 : 2 existieren würde, war zu erwarten, weil Perylen in seinem Aufbau 2 Naphthalin-Reste aufweist. Die gleiche Überlegung trifft nun auch zu für die Pikrate der Dinaphthyle, und in der Tat sind die Pikrinsäure-Verbindungen von α, α -Dinaphthyl³⁾ und von β, β -Dinaphthyl⁴⁾ im Verhältnis 1 : 2 aufgebaut, d. h. je 1 Naphthalin-Rest bindet 1 Mol. Pikrinsäure. Ein ebenso zusammengesetztes Pikrat des α, β -Dinaphthyls⁴⁾ sei außer Betracht gelassen, da es nicht sicher ist, ob R. Wegscheider α, β -Dinaphthyl in Händen hatte⁵⁾. Aromatische Kohlenwasserstoffe hat G. Bruni systematisch auf ihre Verbindungs-Möglichkeit mit Pikrylchlorid geprüft⁶⁾. Es addierten Dibenzyl, Stilben und Tolan je 2 Mol. Pikrylchlorid, während Triphenyl-methan 3 Mol. addierte. Er nimmt daher an, daß die Fähigkeit, Nitroverbindungen zu addieren, vom Benzolkern in erster Linie bedingt wird, und daß demnach die Zahl der Moleküle des addierten Nitrokörpers im Grenzfall gleich ist der Zahl der unabhängigen Benzolkerne, die der Kohlenwasserstoff enthält. Ferner meint Bruni,

¹⁾ K. Brass u. E. Tengler, B. **64**, 1650 [1931].

²⁾ A. Saposchnikow, Ztschr. physikal. Chem. **49**, 688 [1904]. — In den in unserer Abhandlung aufgeführten Verhältnissen bezieht sich immer die erste Zahl auf den Kohlenwasserstoff oder auf das Chinon.

³⁾ H. Walder, B. **15**, 2171 [1882].

⁴⁾ P. Ferko, B. **20**, 662 [1887]. Es ist ein Irrtum, wenn R. Wegscheider, B. **23**, 3199 [1890], behauptete, daß zur Zeit seiner Veröffentlichung [1890] von den Pikrinsäure-Verbindungen der Dinaphthyle nur die des α, α -Dinaphthyls bekannt war.

⁵⁾ H. Meyer u. A. Hofmann, Monatsh. Chem. **37**, 710 [1916].

⁶⁾ Chem.-Ztg. **30**, 568 [1906]; s. dort auch weitere Veröffentlichungen zu diesem Gegenstand.

daß Kohlenwasserstoffe mit mehrkernigen, kondensierten Molekülen nur 1 Mol. Nitrokörper zu addieren scheinen.

Daraus kann man folgern, daß in solchen Additionsverbindungen mehrkernige Kohlenwasserstoffe gleichwertig sind dem einkernigen Benzol. Die Pikrate der bekanntesten Kohlenwasserstoffe⁷⁾ Naphthalin, Anthracen⁸⁾, Phenanthren usw. ebenso, wie diejenigen der selteneren Kohlenwasserstoffe⁷⁾ Chrysen, Pyren, Fluoranthren, Acenaphthen, Fluoren usw., die alle im Verhältnis 1 : 1, also so wie das Benzol-Pikrat⁹⁾, aufgebaut sind, bestätigen dies. Auch das Perylen-Pikrat 1 : 1 und die Pikrate der Dinaphthyle 1 : 2 zählen hierher. Eine Ausnahme aber macht das Diphenyl, das seinem Aufbau nach den Dinaphthylen so nahe steht, sich aber nur mit 1 Mol. Pikrylchlorid⁶⁾ verbindet. Und unter den zahllosen bekannten Pikraten von Kohlenwasserstoffen entdeckt man leicht weitere Fälle, die sich der obigen Annahme nicht anpassen. So besitzen z. B. das Styphnat von 1-Benzyl-naphthalin und das Pikrat von 1.4-Dibenzyl-naphthalin die Zusammensetzung 1 : 1¹⁰⁾. Nach Bruni sollte aber Benzyl-naphthalin-Pikrat 1 : 2 und Dibenzyl-naphthalin-Pikrat 1 : 3 aufgebaut sein.

Es gibt aber noch andere Ausnahmen, wie dies auch J. J. Sudborough in einer Veröffentlichung über die Additionsverbindungen des Trinitrobenzols zum Ausdruck bringt¹¹⁾. Wir finden zwar Übereinstimmung in dem Verhältnis der Addenden der Trinitrobenzol-Verbindungen und der entsprechenden Pikrylchlorid-Verbindungen und von einigen Pikrinsäure-Verbindungen, dagegen ist es bemerkenswert, daß keine Additionsverbindung von Diphenyl-methan mit Trinitrobenzol isoliert werden konnte, während nach Bruni Diphenyl-methan 1 Mol. Pikrylchlorid addiert. Weiterhin fällt auf, daß die Additionsverbindung des Fluorens im Verhältnis 2 : 3 zusammengesetzt ist, während sein Pikrat⁷⁾ und seine Verbindung mit Pikrylchlorid¹²⁾ 1 : 1 aufgebaut sind.

Vergleichen wir jetzt diese Erscheinungen mit den allgemeinen Grundregeln für die Molekülverbindungen von Kohlenwasserstoffen und Nitrokörpern¹³⁾: Wenn das gemeinschaftliche Affinitätsfeld der Nitrogruppen von dem Affinitätsfeld eines Teiles oder der Gesamtheit der ungesättigten Ringkohlenstoffatome abgesättigt wird, so folgt daraus, daß wir mit einer bestimmten Größe dieses Affinitäts-Betrages rechnen müssen. Es würde also der Gesamt-sättigungsgrad von 1 Mol. Benzol gleich sein demjenigen von 1 Mol. Pikrinsäure und weiter gleich sein dem von je 1 Mol. aller Kohlenwasserstoffe, die 1 Mol. Pikrinsäure binden. Auch Diphenyl, Diphenyl-methan, Benzyl-naphthalin und Dibenzyl-naphthalin müßten den gleichen Sättigungsgrad besitzen, denn sie addieren je 1 Mol. Pikrylchlorid bzw. 1 Mol. Pikrin-

⁷⁾ Beilstein, 4. Aufl., VI, 271 [1923], u. VI (Ergänz.), 132 [1931].

⁸⁾ Vom Anthracen ist auch ein Pikrat 1:2 bekannt; s. H. Limpricht, A. **189**, 309 [1866]; P. Sisley, Bull. Soc. chim. France [4] **8**, 919 [1908]; H. Sandqvist u. A. Hagelin, B. **51**, 1517 [1918], Fußnote.

⁹⁾ Das Benzol-Pikrat 1:1 ist allerdings äußerst labil und verliert an der Luft sofort Benzol: C. J. von Fritzsche, A. **109**, 247 [1859].

¹⁰⁾ K. Dziejowski, J. Moszew, St. Lepiankiewicz u. L. Sucheni, Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres **1929**, 650.

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London **109**, 1339 [1916].

¹²⁾ Beilstein, 4. Aufl., V, 627 [1922] u. V (Ergänz.), 300 [1930].

¹³⁾ P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1927, S. 338.

säure. Ferner müßten die Gesamt-sättigungsgrade von Dibenzyl, Stilben und Tolan untereinander gleich sein und weiter gleich sein dem Gesamt-sättigungsgrad von je 2 Mol. Trinitro-benzol oder 2 Mol. Pikrylchlorid, und außerdem müssten auch die Energien der Affinitätsfelder der beiden Nitroverbindungen untereinander gleich sein.

Diese Vorstellung fällt aber schwer, wenn man Bau und Molekülgröße der angeführten Kohlenwasserstoffe berücksichtigt, und zwar besonders in den Fällen, wo stark ungesättigte, aliphatische Brücken die Benzolkerne miteinander verbinden, wie in Stilben und Tolan. Die Pikrinsäure-Verbindungen 1 : 2 von Perylen und der Dinaphthyle bestärken diesen Zweifel, denn ihre Zusammensetzung besagt, daß der Gesamt-sättigungsgrad von Perylen gleich ist jenem der Dinaphthyle. In den letzteren aber sind 2 Naphthalin-Reste einfach, im Perylen jedoch 2 Naphthalin-Reste an 2 Stellen miteinander verknüpft, was nicht ohne Einfluß bleiben kann auf den Gesamt-sättigungsgrad der beiden Kohlenwasserstoffe.

Wir haben von Perylen-Abkömmlingen und von anderen polycyclischen Kohlenwasserstoffen einige neue Pikrate bzw. Styphnate, sowie Metallsalz-Verbindungen dargestellt und untersucht. 1.12-Benzperylen (I)¹⁴ gab mit Pikrinsäure und Styphninsäure Additionsverbindungen 1 : 1. Das Pikrat und das Styphnat von 2.3,10.11-Dibenzperylen (II)¹⁴ zeigten dagegen die Zusammensetzung 1 : 2. Nach den Auftau-Schmelzdiagrammen der Kohlenwasserstoffe I und II in Mischung mit Pikrinsäure sind die Zusammensetzungen gesichert. Man fragt sich auch hier, ob tatsächlich der Gesamtbetrag an freier Valenz von I gleich ist jenem von Benzol und aller Kohlenwasserstoffe, die 1 Mol. Pikrinsäure addieren, bzw. ob der Gesamtbetrag an freier Valenz von II der gleiche ist, wie jener des Perylens, der Dinaphthyle und auch z. B. der Dibenzanthracene^{15) 16)} (1.2,5.6 und 1.2,7.8) oder des Naphtho-2'.3',1.2-anthracens¹⁷⁾, die alle 2 Mol. Pikrinsäure addieren¹⁸⁾.

I und II wurden auch in ihrem Verhalten gegenüber Antimonpentachlorid geprüft: Es wird 1 Mol. SbCl₅ von 2 Mol. Benzperylen (I), aber schon von 1 Mol. Dibenzperylen (II) addiert. Das entspricht vollkommen den Pikraten der beiden Kohlenwasserstoffe, die 1 : 1 bzw. 1 : 2 aufgebaut sind und aus deren Zusammensetzung man folgert, daß II mehr freie Valenz besitzt als I. Die Zusammensetzung der Antimonpentachlorid-Salze bestätigt diese Folgerung. Gerade umgekehrt liegen die Verhältnisse bei den Verbindungen der beiden Perylene mit Zinn(IV)-chlorid: I gab die Verbindung 1 : 2, II die Verbindung 1 : 1, woraus zu folgern wäre, daß I ungesättigter ist als II.

Weiterhin sind untersucht worden das zuerst von K. Elbs dargestellte¹⁹⁾ 1.2-Benzanthracen (III) und das von S. Gabriel und E. Leupold entdeckte²⁰⁾ 2.3-Benzanthracen (IV). Das Pikrat von III beschreibt Elbs

¹⁴⁾ E. Clar, B. **65**, 846 [1932].

¹⁵⁾ R. Weitzenböck u. A. Klinger, Monatsh. Chem. **89**, 315 [1918].

¹⁶⁾ E. Clar, B. **62**, 350 [1929].

¹⁷⁾ E. Clar u. Fr. John, B. **64**, 981 [1931].

¹⁸⁾ Im Zusammenhang mit der hier behandelten Frage ist es wissenswert, daß 1.2,3,4-Dibenzanthracen nur 1 Mol. Pikrinsäure addiert (Fußnote ¹⁶⁾).

¹⁹⁾ B. **19**, 2209 [1886]; s. a. Beilstein, 4. Aufl., V, 718 [1922].

²⁰⁾ B. **81**, 1272 [1898]; s. a. Beilstein, 4. Aufl., V, 718 [1922].

mit dem Schmp. 133° und der Zusammensetzung 1 : 2. Spätere Angaben²¹⁾ über Schmp. und Zusammensetzung dieses Pikrates, sowie über den Schmp. des angewandten Benzantracens weichen jedoch, z. T. sehr erheblich, voneinander ab. Deshalb haben wir es aus einem 1.2-Benzanthracen vom Schmp. 159° noch einmal in Eisessig dargestellt und mittels Xylols gereinigt. Es bildet rote Nadeln, die unabänderlich bei 141.5—142.5° schmelzen, was in Übereinstimmung steht mit Cook, sowie mit Haworth und Mavin. Es ist 1 : 1 zusammengesetzt, so wie es Cook angibt. Dieses Verhältnis wird sowohl durch das Auftau-Schmelzdiagramm als auch durch die Zusammensetzung 1 : 1 des neu hergestellten Styphnats von III bestätigt. Somit sind das Pikrat 1 : 2 von Elbs und Absatz 3 von S. 586 in J. Houben, Anthracen und Anthrachinone [1929] zu streichen.

Über ein Pikrat von IV ist trotz des hohen Alters des Kohlenwasserstoffes bis jetzt nichts bekannt. Wir versuchten also, die Verbindung herzustellen, hatten aber damit keinen Erfolg. Selbst Halochromie blieb aus, und auch im Auftau-Schmelzdiagramm war ihre Existenz nicht nachzuweisen. Dieses bemerkenswerte Ergebnis kann mit der Vorstellung von Affinitäts-Beträgen der Addenden, die sich gegenseitig absättigen, nicht erklärt werden. Es ist nicht einzusehen, warum von den beiden Benzantracenen nur das angulare (III) Pikrinsäure addiert. Es hat den Anschein, als ob das Additionsvermögen dieser Anthracen-Kohlenwasserstoffe gegenüber Pikrinsäure sich mit steigender Reaktionsfähigkeit, d. h. mit der Fähigkeit, in den sog. Diyl-Zustand²²⁾ überzugehen, also auch mit steigender Adsorptions-Affinität gegenüber aktivem Aluminiumoxyd²³⁾, verringern würde. Denn bei den linear gebauten tetracyclischen Kohlenwasserstoffen, zu denen 2.3-Benzanthracen zählt, ist dieser Zustand besonders stark ausgeprägt. Der Kohlenwasserstoff wird auch im Chromatogramm stärker festgehalten als alle anderen tetracyclischen Kohlenwasserstoffe (Pyren, Chrysen), die ihrerseits wieder, zum Unterschied von 2.3-Benzanthracen, Pikrinsäure addieren. Auf diese merkwürdige Beobachtung soll in einer späteren Abhandlung eingegangen werden.

Gegenüber Antimonpentachlorid verhalten sich die beiden Benzantracene III und IV völlig gleich²⁴⁾. Sie geben beide mit ihm die Verbindungen 2 : 1. Ein Unterschied macht sich dagegen mit Zinn(IV)-chlorid bemerkbar, indem das 1.2-Derivat (III) nur schwache Halochromie zeigt, während das 2.3-Derivat (IV) Zinn(IV)-chlorid im Verhältnis 1 : 2 addiert.

Schließlich untersuchten wir 9.9'-Dianthryl (V)²⁵⁾ hinsichtlich seines Additionsvermögens. Es zeigte eine schwache Reaktionsfähigkeit. Mit Pikrinsäure, Dibrom-pikrinsäure und mit Styphninsäure reagierte es nur unter Halochromie. Additionsverbindungen waren nicht zu fassen. Aber mit

²¹⁾ I.-G. Farbenindustrie A.-G., C. 1928 II, 1821; J. W. Cook, Journ. chem. Soc. London 1931, 2524; R. D. Haworth u. C. R. Mavin, Journ. chem. Soc. London 1933, 1012.

²²⁾ E. Clar, B. 63, 2967 [1930], 64, 981, 1676, 2194 [1931], 65, 503, 846, 1411, 1420, 1521 [1932], 66, 202 [1933].

²³⁾ A. Winterstein u. K. Schön, Ztschr. physiol. Chem. 230, 146 [1934].

²⁴⁾ Die Antimonpentachlorid-Verbindungen der Kohlenwasserstoffe sind stets grün, die der entsprechenden Chinone immer violett.

²⁵⁾ J. Houben, Anthracen u. Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 173; s. a. E. Clar, B. 65, 503 [1932].

Antimonpentachlorid gab V eine Molekülverbindung 1 : 1, während es mit Zinn(IV)-chlorid schwach halochrom reagierte.

Merkwürdigerweise hat Dipikrinsäure als Addend gegenüber den hier näher untersuchten Kohlenwasserstoffen vollkommen versagt. Nicht einen davon, auch nicht Naphthalin, Anthracen oder Perylen, vermag Dipikrinsäure zu addieren; nicht einmal Halochromie konnten wir beobachten. Das ist umso eigenartiger, als man bekanntlich annimmt, daß die Nitrogruppen die Affinitätsbeträge der ungesättigten Kohlenstoffatome absättigen. Daß die große Zahl der Nitrogruppen die Additionsfähigkeit herabsetzt, ist nicht anzunehmen, da auch Molekülverbindungen von Tetranitroverbindungen²⁶⁾ und eine solche des Hexanitro-äthans mit Naphthalin²⁷⁾ bekannt sind.

Wie verhalten sich nun die den Kohlenwasserstoffen entsprechenden Chinone²⁸⁾ gegenüber den angewandten Addenden? 1.2-Benzanthrachinon (VI)²⁹⁾, 2.3-Benzanthrachinon (VII)³⁰⁾ und 9.9-Dianthranlylchinon (VIII)³¹⁾ haben mit Pikrinsäure, Dibrom-pikrinsäure und Styphninsäure nicht reagiert, auch Halochromie ist nicht beobachtet worden. Von 1.2-Benzanthrachinon hat schon Elbs dieses Versagen erwähnt, während er ursprünglich vermutete, daß es mit Pikrinsäure reagieren würde, „weil das Naphthalin sehr leicht mit Pikrinsäure eine krystallisierte Verbindung liefert“.

Mit Antimonpentachlorid bzw. Zinn(IV)-chlorid reagieren VI und VII jedoch ohne weiteres. So addiert VI das Antimonpentachlorid im Verhältnis 1 : 1, Zinn(IV)-chlorid im Verhältnis 2 : 1. Das Chinon VII gibt mit den beiden Metallsalzen die Additionsprodukte 1 : 2. Die beiden Chinone, in ihrem Verhalten gegenüber Metallsalzen untereinander verglichen, ergeben nunmehr das folgende Bild: VII, jenes Chinon, das sich von dem linearen Benzanthracen ableitet, das Pikrinsäure usw. unter keinen Umständen addiert, dieses Chinon erscheint den Metallsalzen gegenüber reaktionsfähiger als VI, das sich von dem angularen Benzanthracen ableitet, das Pikrinsäure usw. addiert.

Vergleicht man jetzt noch die Chinone VI und VII mit ihren Kohlenwasserstoffen III und IV auf Grund der Zusammensetzung der beiderseitigen Metallsalz-Verbindungen, so stellt man fest, daß die beiden Chinone ungesättigter erscheinen als die Kohlenwasserstoffe. Denn während 2 Mol. der Kohlenwasserstoffe nur je 1 Mol. Antimonpentachlorid zu binden vermögen, addiert schon 1 Mol. 1.2-Benzanthrachinon 1 Mol. Antimonpentachlorid und 1 Mol. 2.3-Benzanthrachinon sogar 2 Mol. Antimonpentachlorid. Und Zinn(IV)-chlorid, das mit III kein Addukt gibt, wird von VI im Verhältnis 2 : 1 glatt addiert. Dem anderen Paar gegenüber verhält es sich merkwürdigerweise gleich: Kohlenwasserstoff (IV) wie Chinon (VII) addieren es im Verhältnis 1 : 2.

Dianthranlylchinon (VIII) addiert sowohl Antimonpentachlorid als auch Zinn(IV)-chlorid im Verhältnis 1 : 2, erscheint also ebenfalls den Metallsalzen gegenüber ungesättigter als der ihm entsprechende Kohlenwasserstoff V, während im Verhalten zu den Polynitroverbindungen sich der Kohlenwasserstoff ungesättigter zeigt als sein Chinon.

²⁶⁾ P. Pfeiffer, loc. cit., S. 371.

²⁷⁾ H. Will, B. 47, 964 [1914].

²⁸⁾ Chinone von 1.12-Benzperylen und von 2.3.10.11-Dibenzperylen sind bisher nicht bekannt.

²⁹⁾ s. Fußnote ¹⁹⁾ u. Beilstein, 4. Aufl., VII, 826 [1925].

³⁰⁾ s. Fußnote ²⁰⁾ u. Beilstein, 4. Aufl., VII, 826 [1925].

³¹⁾ J. Houben, loc. cit., S. 180.

In ihrem Additionsvermögen gegenüber Pikrinsäure sind auch einige homologe 1.2-Benzanthracinone geprüft worden, die sich von den von J. W. Cook synthetisierten Benzantracenen³²⁾ ableiten. Obzwar die entsprechenden 1.2-Benzanthracene nach Cook wohldefinierte, kristallisierte Pikrate 1 : 1 geben, reagieren die Chinone nicht mit Pikrinsäure.

Als letztes Beispiel der Eigenartigkeit der Addition von Pikrinsäure an Kohlenwasserstoffe und dazu gehörige Chinone wurden 2.2'-Dinaphthyl-1.4,1'.4'-dichinon³³⁾ und 1.1'-Dinaphthyl-3.4,3'.4'-dichinon³⁴⁾ untersucht: Keines der beiden Dichinone vermag Pikrinsäure zu addieren, während die entsprechenden Kohlenwasserstoffe α,α -Dinaphthyl und β,β -Dinaphthyl sich mit Pikrinsäure im Verhältnis 1 : 2 verbinden³⁾ 4).

Die früher schon¹⁾ aufgefundene Erscheinung, daß ein Kohlenwasserstoff in seinem Verhalten gegenüber Polynitroverbindungen (und z. T. auch gegenüber Metallsalzen) ungesättigter auftritt als das entsprechende Chinon, findet also im zweiten Teil unserer Untersuchung ihre volle Bestätigung. Auch auf diesen Umstand soll in einer späteren Abhandlung weiter eingegangen werden.

Beschreibung der Versuche³⁵⁾.

Die Darstellung der Molekülverbindungen erfolgte wie in den früheren Arbeiten³⁶⁾. Pikrinsäure und Styphninsäure wurden mit $n/_{10}$ -Kalilauge titriert³⁷⁾, der Stickstoff aber auch durch Verbrennung bestimmt. Die Auftau-Schmelzdiagramme sind nach der Methode von H. Rheinboldt aufgenommen worden³⁸⁾.

Styphninsäure, hergestellt nach V. Merz und G. Zetter³⁹⁾, umkristallisiert aus Eisessig, zeigte den unabänderlichen Schmp. 178⁰. Häufig wird 175⁰ mitgeteilt⁴⁰⁾, und nur für eine im Hochvakuum sublimierte Styphninsäure wird der Schmp. 179—180⁰ angegeben⁴¹⁾. Dipikrinsäure gewannen wir aus Benzidin-disulfonsäure⁴²⁾ nach W. Borsche⁴³⁾, wobei wir aber die Alkalischmelze der Diphenyl-*m,m*-disulfonsäure nach G. Schultz und W. Kohlhaus⁴⁴⁾ ausführten und die Dipikrinsäure so reinigten, wie L. Mascarelli und B. Visintin⁴⁵⁾ es angeben. Schwach gelbe Nadeln. Schmp. 311⁰.

³²⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, 456, 1933, 1592.

³³⁾ O. N. Witt u. J. Dedichen, B. 30, 2655 [1897]; s. a. Beilstein, 4. Aufl., VII, 902 [1925].

³⁴⁾ J. Stenhouse u. Ch. E. Groves, A. 194, 205 [1878]; F. Straus, O. Bernouilly u. P. Mautner, A. 444, 165 [1925]; s. a. Beilstein, 4. Aufl., VII, 901 [1925].

³⁵⁾ Näheres über die Versuche, weiteres Analysenmaterial und die Kurvenbilder finden sich in der Dissertat. K. Fanta, Prag, Dtsch. Techn. Hochschule 1935.

³⁶⁾ K. Brass u. E. Tengler, B. 64, 1654 [1931]; K. Brass u. H. Eichler, B. 67, 779 [1934].

³⁷⁾ F. W. Küster, B. 27, 1102 [1894].

³⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 111, 242 [1925], 112, 187 [1926], 113, 199, 348 [1926].

³⁹⁾ B. 12, 2037 [1879].

⁴⁰⁾ St. von Kostanecki u. B. Feinstein, B. 21, 3122 [1888]; W. Borsche u. E. Feske, B. 61, 690 [1928]; u. a. m.

⁴¹⁾ E. Späth u. O. Schmidt, Monatsh. Chem. 53/54, 467 [1929].

⁴²⁾ Die Säure ist in entgegenkommendster Weise von der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen und vom Verein für chemische u. metallurgische Produktion in Aussig (Böhmen) überlassen worden, wofür auch hier der beste Dank ausgesprochen wird.

⁴³⁾ B. 50, 827 [1917].

⁴⁴⁾ B. 39, 3343 [1906].

⁴⁵⁾ Atti R. Accad. Science Torino, 67, 74 [1932].

Läßt sich wie Pikrinsäure titrieren³⁷⁾. Die verwendete krystallisierte Dibrom-pikrinsäure⁴⁶⁾ schmolz bei 165°. Auch sie läßt sich wie Pikrinsäure titrimetrisch bestimmen.

Perylen.

Der verwendete krystallisierte Kohlenwasserstoff schmolz bei 264⁰⁴⁷⁾. Er addiert nicht Dipikrinsäure, wohl aber Styphninsäure; letztere jedoch nur im Verhältnis 1 : 1, während eine Additionsverbindung 1 : 2 (entsprechend Perylen-Pikrinsäure 1 : 2) nicht gefaßt werden konnte.

Perylen-Styphninsäure, $C_{20}H_{12}, C_6H_3O_8N_3$: Die Verbindung entsteht dann in bester Ausbeute, wenn man in gesättigter Eisessig-Lösung auf 1 Mol. Perylen 9 Mol. Styphninsäure zur Einwirkung bringt. Sie läßt sich aus Eisessig, dem etwas Styphninsäure zugegeben wurde, umkrystallisieren. Feine, braune Nadeln. Schmp. 211⁰. Sehr beständig.

0.1097 g Sbst.: 0.0558 g Perylen, 3.74 ccm n_{10}^2 -KOH = 0.0546 g Styphninsäure.
 $C_{20}H_{12}, C_6H_3O_8N_3$. Ber. Perylen 50.71, Styphninsäure 49.29.
 Gef. „ 50.87, „ 49.77.

2,3,10,11-Dibenzperylen.

Der Kohlenwasserstoff⁴⁸⁾, lange, goldgelbe Nadeln, schmolz bei 343⁰. Lösung in Xylol rotbraun mit blauer Fluorescenz.

Dibenzperylen-Pikrinsäure, $C_{28}H_{16}, 2 C_6H_3O_7N_3$: Die Bildung des Pikrates wurde bereits von E. Clar erwähnt, seine Zusammensetzung aber nicht ermittelt¹⁴⁾. Siedende Xylol-Lösungen der Komponenten zusammenbringen. Schwache Halochromie. Nach längerem Stehen krystallisieren tiefbraune Nadeln. Umkrystallisiert aus einer ganz verdünnten Lösung von Pikrinsäure in Xylol. Schmilzt unt. Zers. bei 240⁰. Sehr beständig. Löslich in Chloroform und Toluol. Lösung in Xylol ist gelb mit grüner Fluorescenz.

0.0954 g Sbst.: 0.0416 g Dibenzperylen, 1.97 ccm n_{10}^2 -KOH = 0.0540 g Pikrinsäure.
 — 0.127 g Sbst.: 11.3 ccm N (15.4⁰, 750 mm).

$C_{28}H_{16}, 2 C_6H_3O_7N_3$. Ber. Dibenzperylen 43.46, Pikrinsäure 56.54, N 10.37.
 Gef. „ 43.61, „ 56.71, „ 10.88.

Auftau-Kurve, Gew.-% Dibenzperylen: 0, 1.52, 14.58, 27.75, 39.70, 43.46, 50.59, 60.58, 69.74, 77.71, 86.02 99.35, 100.

Auftau-Punkte: 122.5, 119, 119, 119, 176, 240, 201, 192, 192, 192, 192, 306, 343.

Dibenzperylen-Styphninsäure, $C_{28}H_{16}, 2 C_6H_3O_8N_3$:] Die Xylol-Lösung des Kohlenwasserstoffs wurde zum Sieden erhitzt und kryst. Styphninsäure zugegeben. Die Molekülverbindung kommt in ziegelroten Drusen schnell heraus. Umkrystallisiert aus einer verd. Xylol-Lösung von Styphninsäure. Zersetzung bei 236⁰. Löslich in Toluol, Chloroform, unlöslich in Eisessig und Aceton.

⁴⁶⁾ Hr. Willstaedt hatte die Liebenswürdigkeit, die Dibrom-pikrinsäure zur Verfügung zu stellen. J. J. Blanksma, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **27**, 37 [1908], der sie als Erster darstellte, gibt den Schmp. 173⁰ an; s. a. H. Willstaedt u. F. Reuter, Journ. prakt. Chem. [2] **185**, 211 [1932].

⁴⁷⁾ Durch Zersetzung des Pikrates erhielten G. T. Morgan u. J. G. Mitchell, Journ. chem. Soc. London **1924**, 536, das Perylen vom Schmp. 273—274⁰; s. a. R. Scholl, Chr. Seer u. R. Weitzenböck, B. **48**, 2205 [1910].

⁴⁸⁾ Für die Überlassung dieses und anderer Kohlenwasserstoffe sei Hrn. Clar der beste Dank ausgesprochen.

0.0943 g Sbst.: 0.0396 g Dibenzperylen, 9 ccm n_{15} -KOH = 0.0545 g Styphninsäure.
 $C_{28}H_{16}$, 2 $C_6H_3O_8N_3$. Ber. Dibenzperylen 41.81, Styphninsäure 58.19.
 Gef. „ 41.99, „ 50.84.

Dibenzperylen-Antimonpentachlorid, $C_{28}H_{16}$, $SbCl_5$: In Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt. Schwarzgrüne, feine Nadeln. Im evakuierten Exsiccator ziemlich beständig. Der zurückgewonnene Kohlenwasserstoff enthielt Spuren von Chlor.

0.1008 g Sbst.: 0.0544 g Dibenzperylen, 0.1087 g $AgCl$ = 0.0451 g $SbCl_5$.
 $C_{28}H_{16}$, $SbCl_5$. Ber. Dibenzperylen 54.21, $SbCl_5$ 45.79.
 Gef. „ 53.97, „ 44.76.

Dibenzperylen-Zinn(IV)-chlorid, $C_{28}H_{16}$, $SnCl_4$: In Xylol bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt. Schillernde, dunkelgrüne Blättchen. An der Luft haltbar. Die gelbe Xylol-Lösung fluoresciert blau.

0.1257 g Sbst.: 0.0721 g Dibenzperylen, 0.1153 g $AgCl$ = 0.0524 g $SnCl_4$.
 $C_{28}H_{16}$, $SnCl_4$. Ber. Dibenzperylen 57.48, $SnCl_4$ 42.52.
 Gef. „ 57.36, „ 41.68.

1.12-Benzperylen⁴⁶⁾.

Gelbgrüne Krystallblättchen. Schmp. 273⁰. Seine Lösungen fluorescieren blau. Dipikrinsäure wird nicht addiert.

1.12-Benzperylen-Pikrinsäure, $C_{22}H_{12}$, $C_6H_3O_7N_3$: Clar hat das Pikrat erwähnt, jedoch nicht näher untersucht¹⁴⁾. Vereinigt man die siedenden Xylol-Lösungen der Komponenten, so tritt schon bei Zugabe des ersten Tropfens Pikrinsäure-Lösung eine blutrote Farbe auf. Nach kurzer Zeit scheiden sich bordeauxrote Nadeln ab. Umkrystallisiert aus einer verd. benzolischen Lösung von Pikrinsäure. Schmp. 267⁰.

0.1022 g Sbst.: 0.0556 g Benzperylen, 1.8 ccm n_{10} -KOH = 0.0462 g Pikrinsäure.
 $C_{22}H_{12}$, $C_6H_3O_7N_3$. Ber. Benzperylen 54.73, Pikrinsäure 45.27.
 Gef. „ 54.40, „ 45.21.

Auftau-Kurve, Gew.-% Benzperylen: 0, 1.30, 11.84, 23.21, 34.13, 41.50, 53.50, 54.72, 57.60, 64.46, 73.83, 83.18, 95.82, 99.17, 100.

Auftau-Funkte: 122.5, 119.5, 119, 120, 121, 155, 260, 267, 242, 232, 232, 232, 233, 273.

Benzperylen-Styphninsäure, $C_{22}H_{12}$, $C_6H_3O_8N_3$: Die heiße Benzol-Lösung des Kohlenwasserstoffs mit fester Styphninsäure versetzen. Nach kurzem Stehen krystallisieren weinrote Nadeln aus. Aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 234⁰.

0.1174 g Sbst.: 0.0625 g Benzperylen, 4.2 ccm n_{10} -KOH = 0.0545 g Styphninsäure.
 $C_{22}H_{12}$, $C_6H_3O_8N_3$. Ber. Benzperylen 53.06, Styphninsäure 46.94.
 Gef. „ 53.24, „ 46.42.

Benzperylen-Antimonpentachlorid, 2 $C_{22}H_{12}$, $SbCl_5$: In Chloroform in der Kälte dargestellt. Unter Luft-Abschluß abgesaugt. Tief dunkelgrünes Pulver. Der zurückgewonnene Kohlenwasserstoff enthält Spuren von Chlor.

0.1366 g Sbst.: 0.0884 g Benzperylen, 0.0245 g Sb_2O_4 = 0.0477 g $SbCl_5$.
 2 $C_{22}H_{12}$, $SbCl_5$. Ber. Benzperylen 64.94, $SbCl_5$ 35.06.
 Gef. „ 64.72, „ 34.88.

Benzperylen-Zinn(IV)-chlorid, $C_{22}H_{12}$, 2 $SnCl_4$: In Chloroform dargestellt. Nach 6—7 Stdn. fällt ein hellgrüner Niederschlag aus.

0.0960 g Sbst.: 0.0337 g Benzperylen, 0.1356 g $AgCl$ = 0.0616 g $SnCl_4$.
 $C_{22}H_{12}$, 2 $SnCl_4$. Ber. Benzperylen 34.71, $SnCl_4$ 65.29.
 Gef. „ 35.11, „ 64.18.

2.3-Benzanthracen.

Wir erhielten den Kohlenwasserstoff nach dem von Clar empfohlenen Verfahren⁴⁹⁾ und nach Umkrystallisieren aus Xylol in bronzegelben, glänzenden Blättchen. Schmp. 341°. Pikrinsäure, Dibrom-pikrinsäure, Dipikrinsäure und Styphninsäure werden nicht addiert.

2.3-Benzanthracen-Antimonpentachlorid, $2 C_{18}H_{12}, SbCl_5$: In Chloroform in der Kälte dargestellt. Die Verbindung ist dunkelgrün und beständig. Der durch Zersetzung erhaltene Kohlenwasserstoff ist ziegelrot und enthält etwas Chlor.

0.0817 g Sbst.: 0.0487 g Benzantracen, 0.0761 g AgCl = 0.0318 g SbCl₅.
 $2 C_{18}H_{12}, SbCl_5$. Ber. Benzantracen 60.40, SbCl₅ 39.60.
 Gef. „ 59.61, „ 38.87.

2.3-Benzanthracen-Zinn(IV)-chlorid, $C_{18}H_{12}, 2 SnCl_4$: Dargestellt in Chloroform. Grün und an der Luft beständig.

0.1281 g Sbst.: 0.0383 g Benzantracen, 0.1923 g AgCl = 0.0874 g SnCl₄.
 $C_{18}H_{12}, 2 SnCl_4$. Ber. Benzantracen 30.45, SnCl₄ 69.55.
 Gef. „ 29.90, „ 68.21.

2.3-Benzanthrachinon.

Das Chinon stellten wir dar nach Clar⁴⁹⁾ durch Bestrahlung mit ultravioletttem Licht der xylolischen Lösung von 2.3-Benzanthracen. Aus Eisessig gelbe Nadeln. Schmp. 294°. Pikrinsäure, Dibrom-pikrinsäure, Dipikrinsäure und Styphninsäure werden nicht addiert.

2.3-Benzanthrachinon-Antimonpentachlorid, $C_{18}H_{10}O_2, 2 SbCl_5$: In Chloroform unter Eis-Kühlung dargestellt. Nach längerem Stehen in Eis schieden sich glitzernde, violette Kryställchen aus. Zersetzt sich sofort an der Luft. Infolgedessen stimmen die Analysen nicht gut, führen aber sicher zur Zusammensetzung 1 : 2 (1 : 1 würde 46.42% Chinon und 53.58% Antimonpentachlorid verlangen).

0.1516 g Sbst.: 0.0444 g Benzantrachinon, 0.2418 g AgCl = 0.1009 g SbCl₅.
 $C_{18}H_{10}O_2, 2 SbCl_5$. Ber. Benzantrachinon 30.14, SbCl₅ 69.86.
 Gef. „ 29.29, „ 66.56.

2.3-Benzanthrachinon-Zinn(IV)-chlorid, $C_{18}H_{10}O_2, 2 SnCl_4$: Hergestellt in Chloroform. Gelb, an der Luft zersetzlich.

0.1019 g Sbst.: 0.0336 g Benzantrachinon, 0.1528 g AgCl = 0.0694 g SnCl₄.
 $C_{18}H_{10}O_2, 2 SnCl_4$. Ber. Benzantrachinon 33.12, SnCl₄ 66.88.
 Gef. „ 32.97, „ 68.14.

1.2-Benzanthracen.

Den Kohlenwasserstoff stellten wir dar nach K. Elbs¹⁹⁾ durch Reduktion des 1.2-Benzanthrachinons⁵⁰⁾, reinigten ihn über sein Pikrat und krystallisierten ihn um aus Eisessig-Alkohol. Farnkraut-artige, hellgelbe, grün fluoreszierende

⁴⁹⁾ B. 65, 503 [1932]. Für die Zwischenprodukte der Darstellung s. G. Schroeter, B. 54, 2242 [1921], sowie E. de Barry Barnett u. R. A. Lowry, B. 65, 1649 [1932].

⁵⁰⁾ Das Präparat ist in liebenswürdiger Weise von der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Hauptlaboratorium, Ludwigshafen a. Rh. zur Verfügung gestellt worden.

Blättchen. Schmp. 159° (letzterer wird sehr verschieden angegeben⁵¹). Dipikrinsäure, sowie Zinn-(IV)chlorid werden nicht addiert.

1.2-Benzanthracen-Pikrinsäure, $C_{18}H_{12}, C_6H_3O_7N_3$: In Eisessig dargestellt. Aus Xylol umkrystallisiert. Prachtige rote Nadeln. Schmp. 141.5—142.5°. Ziemlich haltbar.

0.0395 g Sbst.: 0.0194 g Benzantracen, 0.79 ccm n_{10} -KOH = 0.0203 g Pikrinsäure.
 $C_{18}H_{12}, C_6H_3O_7N_3$. Ber. Benzantracen 49.90, Pikrinsäure 50.10.
 Gef. „ 49.11, „ 51.28.

Auftau-Kurve, Gew.-%, Benzantracen: 0, 0.55, 9.96, 19.93, 29.91, 39.89, 47.80, 49.89, 51.90, 59.89, 69.91, 79.93, 89.96, 98.99, 100.

Auftau-Punkte: 122.5, 117, 111, 111, 111, 111, 111, 129, 142, 134, 127, 127, 127, 129, 134, 159.

1.2-Benzanthracen-Styphninsäure, $C_{18}H_{12}, C_6H_3O_8N_3$: Aus Eisessig oder Xylol dunkelrote Nadeln. Schmp. 153°.

0.1999 g Sbst.: 0.0962 g Benzantracen, 8 ccm n_{10} -KOH = 0.1039 g Styphninsäure.
 $C_{18}H_{12}, C_6H_3O_8N_3$. Ber. Benzantracen 48.21, Styphninsäure 51.79.
 Gef. „ 48.13, „ 51.97.

1.2-Benzanthracen-Antimonpentachlorid, $2C_{18}H_{12}, SbCl_5$: Festes 1.2-Benzanthracen wird im Glasfilter-Tiegel mit einer Lösung von Antimonpentachlorid in Chloroform übergossen. Die grüne Verbindung ist sehr leicht löslich in Chloroform und an der Luft zersetzlich. Der zurückgewonnene Kohlenwasserstoff ist braun und enthält Chlor-Spuren.

0.1072 g Sbst.: 0.0654 g Benzantracen, 0.0995 g AgCl = 0.0415 g $SbCl_5$.
 $2C_{18}H_{12}, SbCl_5$. Ber. Benzantracen 60.40, $SbCl_5$ 39.60.
 Gef. „ 61.01, „ 38.74.

1.2-Benzanthrachinon.

Das technische Präparat⁵⁰) schmolz bei 168° und änderte auch nach dem Umkrystallisieren aus Aceton seinen Schmelzpunkt nicht. Pikrinsäure, Dibrom-pikrinsäure, Dipikrinsäure und Styphninsäure werden nicht addiert. Auch homologe 1.2-Benzanthrachinone³²), 3-Isopropyl-—: Gelbe Nadeln, Schmp. 154—155°; 7-Isopropyl-—: Goldgelbe Nadeln, Schmp. 114°; 4-Methyl-—: Gelbe Nadeln, Schmp. 168—169°; 5-Methyl-—: Orangegelbe Nadeln, Schmp. 173.5—174.5°; 6-Methyl-—: Orangegelbe Nadeln, Schmp. 174°⁵²) gaben mit Pikrinsäure weder eine Molekülverbindung noch Halochromie.

1.2-Benzanthrachinon-Antimonpentachlorid, $C_{18}H_{10}O_2, SbCl_5$: Darstellung wie beim 1.2-Benzanthracen. Dunkelbraun, an der Luft beständig, sehr leicht löslich in Chloroform.

0.2114 g Sbst.: 0.0978 g Benzantrachinon, 0.0586 g Sb_2O_4 = 0.1140 g $SbCl_5$.
 $C_{18}H_{10}O_2, SbCl_5$. Ber. Benzantrachinon 46.42, $SbCl_5$ 53.58.
 Gef. „ 46.26, „ 53.93.

⁵¹) Nach Elbs 139° und 141°. In Dtsch. Reichs-Pat. 486766 u. 481819 der I.-G. Farbenindustrie A.-G. (O. Nicodemus) findet man 167°; s. a. Fußnote ²¹). Nahe an 159° liegende Schmp. geben an E. de Barry Barnett u. M. A. Matthews, Chem. News 180, 339; K. Dziewonski u. E. Ritt, Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres 1927, 181; L. F. Fieser u. E. M. Dietz, B. 62, 1827 [1929].

⁵²) Hr. Cook hatte die große Freundlichkeit, diese Chinone zur Verfügung zu stellen, wofür wir ihm auch hier bestens danken.

1.2-Benzanthrachinon-Zinn(IV)-chlorid, $2\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2$, SnCl_4 , CHCl_3 : Aus Chloroform hellrote, glitzernde Krystalle. Aus Benzol dunkelrote Krystalldrusen. Zersetzt sich an der Luft sofort.

0.3739 g Sbst.: 0.2191 g Benzantrachinon, 0.2564 g AgCl = 0.1165 g SnCl_4 .
 $2\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2$, SnCl_4 , CHCl_3 . Ber. Benzantrachinon 57.60, SnCl_4 29.08.
 Gef. „ 58.60, „ 31.16.

9.9'-Dianthryl²⁵⁾.

Der Kohlenwasserstoff⁵³⁾ bildet schwach gelbe, derbe Krystalle. Schmp. 308—310°. Reagiert mit Pikrinsäure, Dibrom-pikrinsäure und Styphninsäure in Toluol oder Xylol derart, daß die violette Fluoreszenz der farblosen Lösung sofort verschwindet und die Lösung rot wird. Additionsverbindungen konnten nicht isoliert werden. Zinn(IV)-chlorid führt zu braungelber Halochromie.

Dianthryl-Antimonpentachlorid, $\text{C}_{28}\text{H}_{18}$, SbCl_5 : Aus Chloroform als dunkelgrünes Pulver erhältlich. An der Luft tritt Zersetzung ein. Der zurückgewonnene Kohlenwasserstoff enthält Spuren von Chlor.

0.3870 g Sbst.: 0.2028 g Dianthryl, 0.4371 g AgCl = 0.1824 g SbCl_5 .
 $\text{C}_{28}\text{H}_{18}$, SbCl_5 . Ber. Dianthryl 54.21, SbCl_5 45.79.
 Gef. „ 52.40, „ 47.14.

9.9'-Dianthranylchinon⁵¹⁾.

Wir erhielten das Chinon nach dem Verfahren von E. de Barry Barnett und M. A. Matthews⁵⁴⁾. Das Rohprodukt ergab nach dem Umkrystallisieren aus Trichlor-benzol ein derbes, citronengelbes Krystallpulver. Eigenschaften wie in der Literatur beschrieben. Pikrinsäure usw. werden nicht addiert.

Dianthranylchinon-Antimonpentachlorid, $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 2SbCl_5 : Die in Chloroform dargestellte amorphe, violette Molekülverbindung ist ziemlich haltbar. Das zurückgewonnene Chinon ist rot und enthält noch Spuren von Chlor.

0.4959 g Sbst.: 0.1927 g Dianthranylchinon, 0.7242 g AgCl = 0.3022 g SbCl_5 .
 $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 2SbCl_5 . Ber. Dianthranylchinon 39.10, SbCl_5 60.90.
 Gef. „ 38.86, „ 60.95.

Dianthranylchinon-Zinn(IV)-chlorid, $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 2SnCl_4 : In Chloroform erhält man rotbraune, kleine Krystalle. Sehr unbeständig. Die Analysen stimmen infolgedessen nicht gut, weisen aber auf das Verhältnis 1 : 2. Die Zusammensetzung 1 : 1 würde 59.58% Chinon und 40.42% Zinn(IV)-chlorid verlangen. Das zurückgewonnene Chinon ist frei von Chlor.

0.1150 g Sbst.: 0.0475 g Dianthranylchinon, 0.1326 g AgCl = 0.0603 g SnCl_4 .
 $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 2SnCl_4 . Ber. Dianthranylchinon 42.44, SnCl_4 67.56.
 Gef. „ 41.30, „ 52.39.

⁵³⁾ Präparat von Hrn. Clar.

⁵⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 128, 380 [1923].