

279. Julius v. Braun und Gottfried Manz: Fluoranthen und seine Derivate (VI. Mitteil.¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M. und d. Laborat. von J. v. Braun, Heidelberg.]

(Eingegangen am 21. Juni 1937.)

Die nachfolgend beschriebenen Versuche, die in überraschend einfacher Weise zu einem durch seinen komplizierten polycyclischen Bau und durch seine prachtvolle Farbe ausgezeichneten Umformungsprodukt des Fluoranthens (I) führten, entsprangen dem Wunsch, in einfacherer Weise, als dies auf dem Wege der Nitrierung möglich ist, zum 4-Aminofluoranthen (IV, $X = NH_2$) zu gelangen; denn bei der Mono-Nitrierung des Fluoranthens wird die Nitro-Gruppe nicht nur nach 4, sondern z. Tl. auch nach 11 (bzw. 12) dirigiert, und die Herausarbeitung der reinen 4-Verbindung erweist sich als recht verlustreich²⁾. Wir griffen daher auf die schon geraume Zeit zurückliegenden Versuche von F. Sachs zurück³⁾, aus denen hervorgeht, daß Naphthalin einer α -Aminierung beim Erhitzen mit Natriumamid zugänglich ist, und untersuchten das Verhalten von Fluoranthen gegen $NaNH_2$, und zwar zunächst in Gegenwart von siedendem Xylol. Die Bildung eines basischen Fluoranthen-Umformungsproduktes konnten wir dabei nicht feststellen — der Ausgangskohlenwasserstoff konnte fast quantitativ zurückgewonnen werden —, wir beobachteten aber dabei in ganz geringem Maße (nicht ganz 0.5%) das Auftreten eines neutralen, in Xylol, Äther usw. unlöslichen, tief roten Stoffes, dessen Analysen mit größter Wahrscheinlichkeit darauf hinwiesen, daß er nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt ist. Durch stufenweise Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte seine Bildung gefördert werden, und als wir schließlich zum Dekalin als einem Verdünnungsmittel übergangen, das eine Reaktionstemperatur von 200° gestattet, ließ sich die neue Verbindung in einer zur Untersuchung ausreichenden Menge fassen. Durch Arbeiten unter passenden Bedingungen im Autoklaven unter Rühren konnten wir später die Darstellung so verbessern, daß sich der Stoff mit über 50% Ausb., bezogen auf das angewandte Fluoranthen, rein fassen ließ.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{32}H_{16}$, er entsteht also aus dem Fluoranthen durch einen bimolekularen Dehydrierungsprozeß ($2 \cdot C_{16}H_{10} - 4 H = C_{32}H_{16}$), und unter Berücksichtigung der Reaktionsfähigkeit der α -Wasserstoffatome des Naphthalins ergibt sich für ihn von vornherein die Formel II eines Di-*peri*-benzoperylens als die allerwahrscheinlichste, ja wohl als die einzig mögliche.

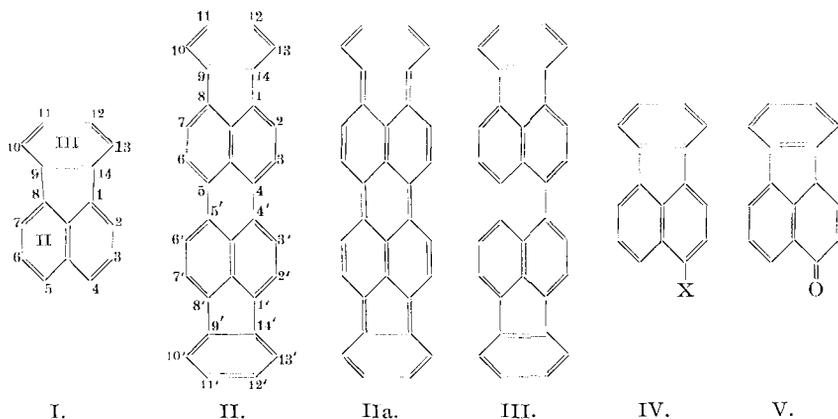
Wir konnten sie — soweit die Bildungsbedingungen in Frage kommen — durch zwei Feststellungen stützen: einmal dadurch, daß sich die Verbindung recht glatt bildet, wenn man das 4.4'-Difluoranthyl (III), das man aus 4-Bromfluoranthen (IV, $X = Br$) mit Cu gewinnen kann, der Dehydrierung mit $NaNH_2$ unterwirft und zweitens dadurch, daß die in 4-Stellung methylierten oder phenylierten Fluoranthenkohlenwasserstoffe IV, ($X = CH_3$ oder C_6H_5), die wir aus dem Tetrahydrofluoranthenketon V nach Grignard synthetisieren konnten, den Übergang in II nicht zeigen. Gestützt wird diese Formel ferner durch das unten beschriebene Verhalten bei der Hy-

¹⁾ V. Mitteil.: B. 67, 1051 [1934].

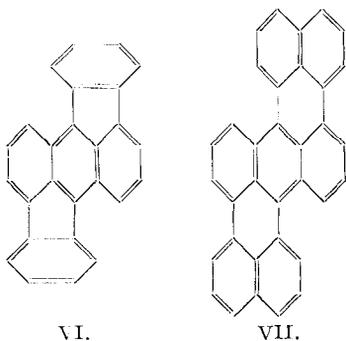
²⁾ J. v. Braun u. G. Manz, A. 488, 111 [1931].

³⁾ B. 39, 3023 [1906].

drierung, und vor allem durch die Farbe des neuen Kohlenwasserstoffs: jede andere Verknüpfung zweier Fluoranthren-Moleküle, etwa in Stellung 11.12 oder 2.3, müßte nach allem, was wir wissen, die Farbigkeit des Fluoranthrens kaum oder nur wenig erhöhen, abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit der Bildung



eines C-Vierringes, der bei einem solchen Prozeß entstehen müßte. In Wirklichkeit ist die Farbvertiefung beim Übergang von I in II eine gewaltige: der neue Kohlenwasserstoff ist noch tiefer rot als das Rubicen(VI) gefärbt und wird, wenn man ihn aus Trichlorbenzol fein verteilt sich ausscheiden läßt, in einer Form erhalten, die in prachtvollster Weise den Eindruck von Kupferbronze macht. Es mag sein, daß diese intensive Farbe durch eine Verteilung der Doppelbindungen, wie sie Formel IIa zum Ausdruck bringt, bedingt wird; für unbedingt notwendig halten wir aber diese Annahme nicht, mit Rücksicht auf die Tieffarbigkeit einmal des Rubicens (VI) und zweitens des 1.9.5.10 - Di - *peri* - naphthylenanthracens (VII) ⁴⁾, bei denen eine ähnliche Ausbildung einer chinoiden Struktur nicht möglich ist: die innige Verschmelzung einer größeren Zahl von Ringen miteinander (III ist nur ganz schwach farbig) dürfte für die Lichtabsorption genügen. — Die Namen



„Di-*peri*-fluoranthren“ oder „Di-*peri*-benzo-*perylene*“ erscheinen uns für die Verbindung, die vermöge ihrer Leichtzugänglichkeit den Ausgangspunkt für manche Untersuchungen bilden dürfte, zu schleppend: wir schlagen vor, sie kurz als „Periflanthen“ zu bezeichnen und die Kohlenstoffatome wie bei Formel II zu beziffern.

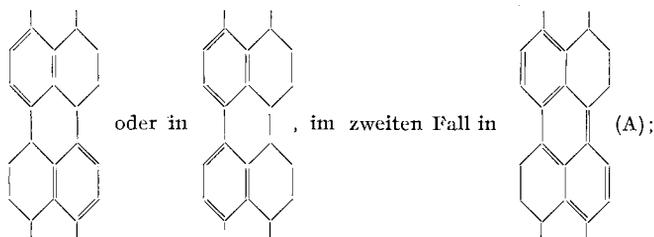
Die Bildung des Periflanthens hat sich bis jetzt interessanterweise mit keinem anderen Mittel außer mit Natriumamid durchführen lassen: weder mit Anilinnatrium noch mit Aluminiumchlorid, auch nicht mit Schwefel oder Selen. Die Reaktion mit NaNH_2 ist zweifellos so zu deuten, daß die im Fluor-

⁴⁾ vergl. Clar, B. **65**, 1521 [1932].

anthen recht locker gebundenen H-Atome 4 und 5 vom NaNH_2 als Acceptor unter Freiwerden von NH_3 geschluckt werden. Vielleicht wird es auch bei anderen Kohlenwasserstoffen noch gelingen, Analoges festzustellen: einstweilen haben unsere Tastversuche noch nichts Positives nach dieser Richtung ergeben, auch nicht beim Acenaphthen und Acenaphthylen, die dem Fluoranthen in mancher Beziehung nahestehen.

Das Periflanthen, das sich erwartungsgemäß durch große Schwerlöslichkeit auszeichnet, ist sehr beständig und gegen Oxydationsmittel widerstandsfähig. Wir haben einstweilen das Studium seiner Veränderungen bei der Oxydation und seiner Substitutionsprodukte zurückgestellt und uns mit seiner Reduktion mit Hilfe von katalytisch angeregtem Wasserstoff befaßt.

Je nachdem, ob man das Periflanthen mehr als Abkömmling des Fluoranthens oder des Perylens betrachtet, sollte man für die Primär-Aufnahme von Wasserstoff erwarten: im ersteren Fall Übergang des mittleren Teils des Moleküls in



denn im Fluoranthen wird katalytisch erst Ring I (Formel I) tetrahydriert, dann folgt Hexahydrierung des Ringes III und zuletzt Hexahydrierung des Ringes II⁵⁾. Beim Perylen dagegen wird, wie früher schon A. Zinke und O. Benndorf mit $\text{Pd} + \text{H}_2$ gezeigt haben⁶⁾, und wie wir kürzlich mit $\text{Ni} + \text{H}_2$ bei höherer Temperatur fanden⁷⁾, zunächst unter Aufnahme von sechs H-Atomen die Gruppierung A gebildet. Wir fanden nun, daß, wenn man dem Periflanthen etwas über 16 Mol. H_2 zuführt, man einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{32}\text{H}_{36}$ erhält, der aber unscharf schmilzt und augenscheinlich aus den zwei Isomeren VIII und IX besteht, den einzigen, die der Zusammensetzung $\text{C}_{32}\text{H}_{36}$ entsprechen.

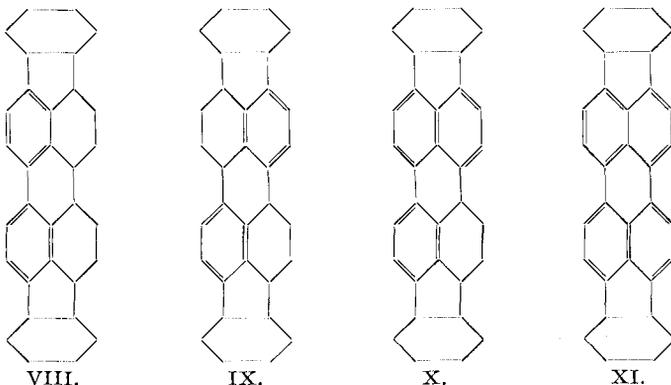
Der Weg, auf welchem dieses Isomerenpaar gebildet wird, konnte durch das Verhalten bei etwas weniger weitgehender Wasserstoff-Aufnahme bis zum gewissen Grade geklärt werden: es gelang uns dabei einmal, ein Produkt von der Zusammensetzung $\text{C}_{32}\text{H}_{28}$ zu fassen, welches wohl der Formel XI entspricht und ferner — und zwar in viel größerer Menge und viel regelmäßiger als XI —, einen Kohlenwasserstoff zu isolieren, der die Zusammensetzung $\text{C}_{32}\text{H}_{32}$ besitzt und zweifellos der Formel X entsprechen muß. Die verschieden hoch hydrierten Periflanthen-Derivate sind durch Übergänge miteinander verbunden: das Gemisch von VIII und IX verwandelt sich beim häufigen Umkrystallisieren aus Benzol unter Zutritt von

⁵⁾ J. v. Braun u. G. Manz, B. **63**, 2608 [1930].

⁶⁾ Monatsh. Chem. **59**, 241 [1932].

⁷⁾ Unsere Versuche über die katalytische Perylenhydrierung werden wir demnächst in anderem Zusammenhang veröffentlichen.

Luft allmählich in X; X, das viel widerstandsfähiger ist, geht mit Hilfe von Selen in XI über. — Die Fragen nach dem Bildungsprozeß von VIII und IX und ebenso nach der Analogie des Periflanthens mit dem Perylen bzw. dem Fluoranthen bei der Hydrierung lassen sich also wohl dahin beantworten, daß sich primär XI bildet und über X in VIII und IX übergeht, d. h. daß die



Verhältnisse hier anders als beim Perylen und Fluoranthen liegen: die seitlich angegliederten Benzolkerne sind leichter angreifbar als das kompakte Mittelstück des Moleküls. Unsere weiteren Aufgaben werden vor allem in einem Erfassen von XI in reichlicherer Menge als bisher und einer nach Möglichkeit sauberen Trennung von VIII und IX, weiterhin in einem Studium der Substitutionsverhältnisse beim Periflanthen, die wir bisher nur oberflächlich geprüft haben (vergl. Versuchsteil), bestehen.

Beschreibung der Versuche.

Wird Fluoranthen in der doppelten Menge trocknen Xylols gelöst, mit etwas mehr als 2 Mol. pulverförmigen Natriumamids versetzt und 12 Stdn. zum Sieden erhitzt, so färbt sich die Lösung, in der dunkle Flocken suspendiert erscheinen, dunkelgrün. Man kühlt ab, setzt vorsichtig etwas Methanol zu, wobei Erwärmung und Gasentwicklung erfolgt, verdünnt mit Äther und schüttelt mit verd. HCl durch. Die gelbliche HCl-Lösung scheidet beim Alkalisich-machen nur einige wenige braune Flocken ab. In der Xylol-Äther-Lösung findet sich wenig eines pulverigen rotbraunen Niederschlags (A) suspendiert; das abfiltrierte Lösungsmittel enthält fast das gesamte angewandte Fluoranthen, das durch Destillation gewonnen werden kann. A schmilzt bis 350° nicht, ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich und liefert durch Sublimation im Vakuum in winziger Menge das nachfolgend beschriebene Periflanthen. Etwas besser wird die Ausbeute, wenn man das Xylol durch Cumol oder Butylbenzol ersetzt; präparativ sehr befriedigend ist sie, wenn man als Lösungsmittel Dekalin verwendet, wobei man im offenen Gefäß oder — noch besser — im Autoklaven unter Rühren arbeiten kann⁸⁾.

⁸⁾ vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 595024 der I.-G. Farbenindustrie A.-G. (C. 1936 I, 2214).

a) 1 Teil Fluoranthen, 2 Teile Dekalin und 2.4 Mol. gepulvertes NaNH_2 werden langsam zum Sieden erhitzt (Temperatur 200°), wobei sich das NaNH_2 in eine dunkle bröcklige Masse verwandelt, und 6 Stdn. bei 200° gehalten. Nach dem Erkalten wird die dunkle, von Dekalin durchfeuchtete Masse in der etwa 10-fachen Menge Äther suspendiert, stark abgekühlt und mit viel festem Kohlendioxyd versetzt. Beim Filtrieren erhält man eine nur Fluoranthen (etwa 40% der angewandten Menge) enthaltende Lösung und ein rotes, nach Ammoniak riechendes Pulver, das nach dem Auswaschen mit Essigsäure und heißem Wasser etwa 50% des angewandten Fluoranthens entspricht, noch N- und Asche-haltig ist und sich am schnellsten durch Sublimation unter 0.2 mm (Temperatur um 500°) reinigen läßt. Während ein kleiner, dunkler, kohligter Rückstand zurückbleibt, sublimieren $\frac{4}{5}$ in Form von dunkelroten Blättchen, die fast rein sind, aber noch ein wenig Stickstoff enthalten. Ein analysenreines Präparat⁹⁾ gewinnt man durch einmaliges Umkrystallisieren aus Trichlorbenzol.

b) Wird Fluoranthen mit Dekalin und NaNH_2 im oben angegebenen Verhältnis im Rührautoklaven langsam angewärmt, so beobachtet man um $150\text{--}160^\circ$ den Eintritt einer exothermen Reaktion (Temperaturanstieg bis über 200° bei Anwendung von 200 g Fluoranthen) und eine starke Druckerhöhung. Der Autoklaveninhalt wird sehr zäh. Man bleibt noch 3 Stdn. bei 200° , läßt erkalten und dann die entwickelten Gase (Wasserstoff und etwas Ammoniak) austreten. Sodann füllt man unter Druck mit CO_2 , läßt kurze Zeit einwirken, saugt Holzgeist ein und rührt einige Stunden unter Erwärmen auf 100° . Nach dem Erkalten erhält man beim Entleeren des Autoklaven eine grün fluoreszierende Flüssigkeit (A) mit einem darin suspendierten roten Pulver (B), das sich leicht absaugen läßt. Aus A können 15—20% des angewandten Fluoranthens zurückgewonnen werden; B, dessen Menge sehr bedeutend ist (z. B. 140 bis 150 g aus 200 g Fluoranthen) stellt das rohe Periflanthen dar. Die Hochvakuum-Sublimation so großer Mengen ist in einem wissenschaftlichen Laboratorium schwer durchführbar; ein so gut wie reines Präparat erhält man aber durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Trichlorbenzol; für 50 g ist allerdings über 1 l Lösungsmittel erforderlich; beim Erkalten scheiden sich davon etwa 30 g, beim Einengen der Mutterlauge im Vak. weitere 10 g ab.

Das Periflanthen, dessen tiefrote Farbe beim Sublimieren und Umkrystallisieren bestehen bleibt, die zweifellos also seine Eigenfarbe darstellt, schmilzt bis 360° nicht, ist kaum löslich in Chlor- und Brombenzol, Phenol usw., wird aber von geschmolzenem Naphthalin und Fluoranthen (nicht aber Campher) aufgenommen; beim Erkalten scheidet es sich aber zuerst ab, sodaß die Schmelzen für Mol.-Bestimmungen nicht verwendet werden können.

0.1096 g Sbst.: 0.3855 g CO_2 , 0.0418 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{16}$. Ber. C 96.00, H 4.00. Gef. C 95.93, H 4.27.

Unsere Versuche, das polycyclische Periflanthen-Molekül abzubauen und aus den Abbauprodukten eine Bestätigung für die Konstitutionsformel II zu entnehmen, waren bis jetzt erfolglos: mit verd. HNO_3 im Rohr erhält man uneinheitliche dunkle, kaum zu reinigende Flocken und eine gelbe Lösung, in der in geringer Menge eine N-haltige amorphe Säure enthalten ist; mit CrO_3 findet nur ein sehr geringer Angriff statt, stundenlanges Durchleiten von Sauerstoff durch die siedende Trichlorbenzol-Lösung läßt den

⁹⁾ vergl. die Analyse weiter unten.

Kohlenwasserstoff unverändert. Ebenso unwirksam sind die meisten Reduktionsmittel. Einwirkung von Hyposulfit, von Metallen und Säuren, von Natrium und Amylalkohol bringen nicht die geringste Veränderung hervor.

Eine Hydrierung kann verhältnismäßig leicht mit $\text{Ni} + \text{H}_2$ unter Druck erreicht werden.

Die H-Aufnahme, für die wir eine Suspension des Kohlenwasserstoffs in der dreifachen Menge Dekalin anwandten, ist bis 250° unter 250 Atm. H_2 -Druck nicht merklich, bei 270° erfolgt sie recht flott und führt in kurzer Zeit zum Verschwinden von 16 Mol. H_2 , worauf die Aufnahme stockt. Die nunmehr kein Periflanthen mehr enthaltende Flüssigkeit, die nur Ni-Pulver als feste Phase enthält, wird mit Äther verdünnt, wobei sie klar bleibt, filtriert und vom Lösungsmittel — zuletzt durch Erwärmen im Vakuum bis 250° — befreit: es hinterbleibt ein schwach gefärbtes Glas, das unter 0.3 mm oberhalb von 320° unzersetzt destilliert, beim Erkalten aber auch zu einem Glas erstarrt. Es ist leicht löslich in Chloroform, kaum löslich in Alkohol und wird durch Aufnehmen in wenig CHCl_3 und Fällen mit Alkohol als farbloses, fein krystallines Pulver erhalten, das nach gutem Trocknen von 150° ab sintert und bei 169° schmilzt.

0.1027 g Sbst.: 0.3428 g CO_2 , 0.0774 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{36}$. Ber. C 91.43, H 8.57. Gef. C 91.03, H 8.43.

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}$. Ber. C 91.87, H 8.13.

Durch Oxydation mit verd. HNO_3 konnten wir bislang noch keine wohldefinierten Produkte erhalten, vielleicht weil gleichzeitig mit dem oxydativen Abbau eine Dehydrierung eintritt. Sie findet schon beim Umkrystallisieren aus Benzol (worin sich die Verbindung in der Wärme leicht löst) statt, und der Schmp. steigt allmählich über 175° auf $190\text{--}200^\circ$, $216\text{--}220^\circ$, schließlich bis auf $235\text{--}238^\circ$: dabei tritt ein Verlust von 4 H-Atomen ein (A).

0.0252 g Sbst.: 0.0852 g CO_2 , 0.0174 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}$. Ber. C 92.30, H 7.70. Gef. C 92.21, H 7.72.

Dehydriert man die Substanz A mit Schwefel (8—9 Atome) bei 200° und extrahiert nach beendeter H_2S -Entwicklung mit Trichlorbenzol, so läßt sich unschwer Periflanthen fassen.

Bei einer Hydrierung, bei der wir etwas weniger Wasserstoff zuführten, erhielten wir, als der Autoklaveninhalt mit CH_2Cl_2 verdünnt, das CH_2Cl_2 nach dem Abfiltrieren des Nickels abdestilliert und der dekalinhaltige Rückstand sich selber überlassen wurde, eine erhebliche (35% des Periflanthens betragende) Krystallisation; nach dem Auswaschen mit Methanol schmolzen die Krystalle bei $190\text{--}227^\circ$, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol erhöhte sich der Schmp. auf $237\text{--}238^\circ$ und die Substanz erwies sich als identisch mit A.

0.0312 g Sbst.: 0.1055 g CO_2 , 0.0222 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}$. Ber. C 92.30, H 7.70. Gef. C 92.22, H 7.96.

Auch hier war es uns bislang nicht möglich, sei es mit Chromsäure, sei es mit Salpetersäure, ein einheitliches und wohldefiniertes Abbauprodukt zu bekommen, wohl aber machten wir die nicht unwichtige Beobachtung, daß mit 2 Atomen Selen bei 300° vier Atome Wasserstoff entfernt werden können: man kocht mit Benzol aus, filtriert und läßt erkalten; dabei scheidet sich ein rötlich gefärbter Krystallbrei ab; die Krystalle fangen etwas über 300° an zu sintern, bei 314° schmelzen sie.

Die Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel $C_{32}H_{28}$. Die Isolierung der Verbindung aus dem Hydriergut mißglückte uns bei zahlreichen Versuchen; nur einmal konnten wir das Produkt fassen, als wir die oben erwähnte Krystallmasse vom Schmp. $190-227^{\circ}$ aus nicht zu wenig Benzol krystallisierten. Die Ausbeute war äußerst gering, und trotz des scharfen Schmelzpunktes ($312-313^{\circ}$) ist es nicht ganz ausgeschlossen, daß hier ein Gemisch vorliegt. Wir werden versuchen, den Stoff in größerer Menge herzustellen, da er eine wichtige Stufe zwischen Periflanthen zu X und IX bzw. VIII darstellt. Er ist an sich kaum farbig, ergibt aber eine tiefrote Schmelze.

Die Überführung des Fluoranthens in Periflanthen ist uns mit anderen Mitteln als mit Natriumamid nicht gelungen; mit Anilinnatrium trat bei 200° in Dekalinlösung keine Umsetzung ein; unwirksam erwies sich das Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Dekalin auf 200° und das Verbacken mit $AlCl_3 + NaCl$, endlich auch das Erhitzen mit Schwefel und mit Selen¹⁰⁾.

Nur über das 4,4'-Difluoranthyl (III) ließ sich noch die Synthese durchführen.

Man erhält dieses, wenn man 4-Bromfluoranthen mit der gleichen Gewichtsmenge Naturkupfer C und einer Spur NaJ in einer Stickstoffatmosphäre 5 Stdn. auf 300° erhitzt, die erkaltete Schmelze mit Brombenzol erschöpfend auszieht, die rote Lösung einengt, mit Äther versetzt und das abgeschiedene braune Pulver der Vakuumsublimation unterwirft: man erhält eine schwach rosa gefärbte Krystallmasse, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzol fast farblos wird und bei $327-329^{\circ}$ schmilzt. Sie ist in Alkohol und Äther kaum, in Eisessig schwer und mit blauerer Fluoreszenz löslich.

4.480 mg Sbst.: 15.67 mg CO_2 , 1.87 mg H_2O .

$C_{32}H_{18}$. Ber. C 95.48, H 4.52. Gef. C 95.39, H 4.55.

Erhitzt man das Difluoranthyl mit Natriumamid in Dekalin auf 200° , so treten die gleichen Erscheinungen wie beim Fluoranthen (vergl. S. 1607) auf. Verfährt man weiter in ganz gleicher Weise, so läßt sich mühelos reines Periflanthen fassen.

$C_{32}H_{16}$. Ber. C 96.00, H 4.00. Gef. C 96.30, H 4.20.

Nicht fassen läßt sich Periflanthen, auch nicht in kleinster Menge, wenn man Natriumamid auf 4-Methyl- und 4-Phenyl-fluoranthen einwirken läßt.

Zur Darstellung der 4-Methylverbindung des Fluoranthens¹¹⁾ wurde das 4-Ketotetrahydrofluoranthen (V) mit Magnesiumjodmethyl umgesetzt, das in der üblichen Weise isolierte feste Umsetzungsprodukt mit etwas Toluol verflüssigt und mit 20-proz. H_2SO_4 6 Stdn. gekocht. Die durch Wasserabspaltung gebildete 4-Methyl-dihydrofluoranthenverbindung destillierte unter 0.2 mm¹ bei $160-170^{\circ}$, erstarrte bald und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei $127-128^{\circ}$.

0.0310 g Sbst.: 0.1060 g CO_2 , 0.0178 g H_2O .

$C_{17}H_{14}$. Ber. C 93.53, H 6.47. Gef. C 93.26, H 6.43.

¹⁰⁾ Mit Schwefel bei 300° erhält man eine gelbe schwefelhaltige Masse, der mit Brombenzol ein unscharf zwischen $230-320^{\circ}$ sich zersetzendes Gemisch von S-haltigen Verbindungen mit 22% Schwefel entzogen werden kann.

¹¹⁾ Dargestellt von Hrn. Dr. G. Cramer.

Beim Erhitzen mit Schwefel auf 220° verwandelte sie sich in das bei ähnlicher Temperatur siedende Fluoranthren-Derivat, das nach 3-maligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol analysenrein war. Gelbliche Krystalschuppen vom Schmp. 66° .

0.0278 g Sbst.: 0.0961 g CO_2 , 0.0140 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}$. Ber. C 94.44, H 5.56. Gef. C 94.37, H 5.61.

In alkohol. Lösung erhält man ein orangegelbes Pikrat vom Schmp. 172° (Ber. N 9.44. Gef. N 9.58).

Mit Magnesiumbrombenzol statt Magnesiumjodmethyl erhält man aus dem Keton der Tetrahydrofluoranthren-Reihe unter ganz gleichen Bedingungen das phenylierte Dihydrofluoranthren: es geht unter $0,3$ mm bei 220 — 230° als langsam krystallisierendes, zähes Öl über und läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren. Gelbes Krystallpulver vom Schmp. 148° .

0.0300 g Sbst.: 0.1040 g CO_2 , 0.0151 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}$. Ber. C 94.28, H 5.72. Gef. C 94.55, H 5.63.

Zur Dehydrierung leitet man am besten die Substanz bei nahezu 600° im H_2 -Strom über Cu-Späne. Das gelbe Destillat erstarrt schnell, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 144° (Mischprobe mit der Dihydroverbindung 127 — 142°), stellt gelbe, grün fluoreszierende Blättchen dar und zeigt in Lösung starke blaugüne Fluoreszenz.

0.0320 g Sbst.: 0.1117 g CO_2 , 0.0146 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$. Ber. C 94.96, H 5.04. Gef. C 95.24, H 5.10.

Beide Fluoranthren-Derivate werden beim Erhitzen mit Natriumamid unter Dunkelfärbung etwas angegriffen, geben aber kein Periflanthen.

Dasselbe gilt auch für Acenaphthen und Acenaphthylen, während Tetralin stark angegriffen wird und weitgehend verharzt, und Stilben in größerem Umfang in *sym*-Diphenyl-äthan (nicht aber etwa in Phenanthren) übergeht.

Substitutionsreaktionen des Periflanthens: Beim Eintragen in rauchende HNO_3 bei -2° geht Periflanthen mit dunkler Farbe in Lösung; durch Wasser wird eine amorphe, beim Erhitzen lebhaft verpuffende Nitroverbindung gefällt. Es löst sich in konz. H_2SO_4 bei 100° mit blauer Farbe; Wasser scheidet aus dieser Lösung eine in mehr Wasser mit roter Farbe lösliche Sulfonsäure ab, die rasch mit bordeauxroter Farbe auf Wolle, mit kupferroter auf Seide zieht. Mit Maleinsäureanhydrid tritt scheinbar keine Umsetzung ein; dagegen reagiert Periflanthen mit Phthalsäureanhydrid unter dem Einfluß von $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ lebhaft, es entsteht ein dunkelviolett, mit Hyposulfit leicht verküpfbares Pulver. Diese und andere Umsetzungen des Periflanthens und seiner Hydrierungsprodukte bedürfen noch einer systematischen Bearbeitung.