

filtriert und mit 20-proz. Salzsäure kongosauer gemacht. Die Cinchoninsäure fiel in fleischfarbenen, schillernden Blättchen. Ausbeute nach dem Trocknen bei 105—110°: 1.32 g. Schmp. 256° (korr.). Die Mutterlauge lieferte durch Ausäthern weitere 0.35 g schwachgefärbte, wasserfreie Säure. Schmp. 253—254° (korr.). Gesamtausbeute 96.5% d. Th.

9) Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf das Kondensationsprodukt aus Oxalester und Acetanilid.

Analog 1) wurden 20.1 g Acetanilid ($\frac{3}{20}$ Mol) mit Oxalester kondensiert und der Sirup in konz. Schwefelsäure eingetragen. Die entstandene gelbe Lösung wurde in Eis eingerührt, wobei sich gelbe Flocken ausschieden, die nach 12 Stdn. abfiltriert wurden. Rohausbeute 11.0 g vom Rohschmp. unscharf bei 150° unter Schäumen.

Obige 11.0 g wurden aus 150 ccm 96-proz. Alkohol umkrystallisiert (ungelöst blieben 1.2 g gelbes Pulver. Schmp. 265—268°):

1. Kryst. 1.3 g hellbraune Krystalle. Schmp. 208—209 (korr.). Es handelte sich um den erwarteten Äthylester der 2-Oxy-cinchoninsäure.

2. Kryst. (aus 40 ccm) 0.4 g braunes Pulver. Schmp. 197—199° (korr.).

Aus den schwefelsauren Mutterlaugen wurden 3.1 g Acetanilid (Schmp. 114—115°) zurückgewonnen. Außerdem wurden 0.8 g eines hellgelben Pulvers (Schmp. 232—233°) isoliert, das nicht näher untersucht wurde.

66. Roland Scholl: *Berichtigungen zu Angaben von Karl Lauer und Erich Clar über Benzanthron.*

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

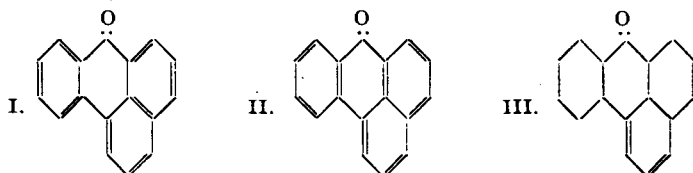
(Eingegangen am 11. Januar 1938.)

Karl Lauer¹⁾ gibt in einer mit Kei-ichi Atarashi veröffentlichten Arbeit über Benzanthron an, daß E. C. C. Baly und ich auf Grund optischer Untersuchungen für Benzanthron die Formel I aufgestellt hätten, nach der ein System mit 3 aromatischen Ringen vorliege, von denen einer ein Benzolring, die beiden anderen ein Naphthalinring sein sollen, und glaubt demgegenüber dem Benzanthron wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit die Formel II zuteilen zu sollen. Zu diesen Angaben ist folgendes zu bemerken. Erstens ist die von Lauer und Atarashi herangezogene Arbeit nicht von E. C. C. Baly und mir, sondern von Oscar Bally und mir²⁾ ausgeführt und veröffentlicht worden. Zweitens haben weder Bally und ich, noch hat E. C. C. Baly optische Untersuchungen mit Benzanthron ausgeführt. Drittens haben wir für Benzanthron niemals die Formel I aufgestellt, vielmehr, falls die Valenzverteilung überhaupt angedeutet wurde, die Formel III benützt, also nur im angegliederten Benzringe zwei doppelte Bindungen eingezeichnet,

¹⁾ B. **68**, 1373 [1935].

²⁾ O. Bally u. R. Scholl, B. **44**, 1656 [1911]; vergl. R. Scholl, B. **69**, 154 [1936]. Oscar Bally hat übrigens nicht, wie Elisa Ghigi (B. **70**, 2469 [1937]) in einer beachtenswerten Arbeit über das „Benzanthron von Liebermann“ annimmt, unter meiner Leitung gearbeitet, wenn auch die zur Entdeckung des Benzanthrons führenden Versuche von mir angeregt worden sind. Er war damals Chemiker in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh., ich a. o. Professor an der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.

weil die Verteilung der übrigen Valenzen entspr. Formel II als das Gegebene betrachtet wurde, einer Formel, die übrigens von den Bearbeitern des Benzanthrons seit 30 Jahren gebraucht worden ist³⁾. Es lag daher für Lauer und Atarashi nicht die geringste Veranlassung vor, zu glauben, die Formel II gegen uns verteidigen zu müssen.



Erich Clar beschäftigt sich in einer mit Fr. Furnari ausgeführten Arbeit⁴⁾ mit meinen vor über 20 Jahren mit G. Lentz⁵⁾ veröffentlichten Angaben über Reduktionsprodukte des Benzanthrons. Seine Feststellungen, daß chemisch reines Benzanthron und Dihydro-benzanthron, abweichend von unseren, übrigens an Hand von analysen- und schmelzpunktreinen Präparaten gemachten Angaben, nicht schwach gelb (eine erst am Lichte auftretende Färbung), sondern farblos seien, daß die Lösungen infolgedessen keine grüne, sondern schwach violettblaue Fluoreszenz zeigen, und daß das von uns geübte Arbeiten unter Kohlendioxyd überflüssig sei, sind willkommene Berichtigungen, betreffen aber Dinge von nebensächlicher Bedeutung. Daß Benzanthron im Dunkeln luftempfindlich sei, ist von uns nicht behauptet worden.

Den Kernpunkt von Clars Berichtigungen bildet das „bemerkenswerte Ergebnis“, daß unsere Angaben über die Entstehung eines luftempfindlichen Dihydro-benzanthrons bei der Reduktion des Benzanthrons mit alkalischen Mitteln (alkalischem Hydrosulfit, Zinkstaub und Natronlauge) unzutreffend seien, daß vielmehr bei dieser Reduktion als erstes faßbares Produkt ein luftunempfindliches Tetrahydro-benzanthron (1.10-Trimethylen-9-oxy-phenanthren) entstehe. Meine unrichtigen Angaben seien darauf zurückzuführen, daß wir offenbar nicht versucht hätten, die Identität des aus der alkalischen Lösung erhaltenen Niederschlages mit Benzanthron nachzuweisen. Clar hat seine, offensichtlich ungläubwürdige und daher von mir einer Widerlegung nicht für wert gehaltene Behauptung in einer späteren Mitteilung⁶⁾ mit Nachdruck wiederholt, was mich zu folgenden Ausführungen veranlaßt. Es bedarf keiner ungewöhnlichen Beobachtungsgabe, um eine elementare Erscheinung, wie die Entstehung einer luftempfindlichen Küpe nicht zu übersehen. Aber es bedarf eines ungewöhnlichen Selbstvertrauens, um auf Grund von flüchtigen Beobachtungen abfällig zu urteilen und die bestimmten Angaben anderer Autoren widerlegen zu wollen. Ich habe selber meine damaligen Angaben nachgeprüft und von anderer Seite nachprüfen lassen und — wie nicht anders zu erwarten — bestätigt gefunden.

Benzanthron gehört, wie schon in der ersten Mitteilung⁵⁾ angegeben, zu den schwer verküperbaren Substanzen. In kristallisierter Form wird es sehr

³⁾ s. z. B. C. Liebermann u. K. Roka, B. **41**, 1423 [1908]; von Braun u. Bayer, B. **58**, 2673 [1925]; Clar, B. **65**, 853 [1932]; Clar u. Furnari, B. **65**, 1422 [1932]; C. F. H. Allen u. S. C. Overbaugh, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 740 [1935].

⁴⁾ B. **65**, 1420 [1932].

⁵⁾ B. **44**, 1666 [1911].

⁶⁾ B. **68**, 2066 [1935].

langsam, in amorpher Form je nach dem Dispersitätsgrade mehr oder weniger leicht verküpt. Fällt man es aus Eisessig oder Schwefelsäure mit Wasser aus, so wird es noch ziemlich langsam, fällt man es aus Pyridin mit Natronlauge oder Ammoniak in hochdispenser Form, so wird es ziemlich rasch verküpt. Mit einer solchen mit Pyridin erhaltenen Suspension in 1-proz. Natronlauge erhält man durch 15 Min. langes Kochen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ eine gelbe luftempfindliche Küpe, aus der über 80% des angewandten Benzanthrone in reiner Form durch Luft wieder ausgeblasen werden können (Vers. 1). Die Luftempfindlichkeit der Küpe ist etwas geringer als bei den gewöhnlichen Anthrachinonküpen. Die Ausscheidung von Benzanthron beginnt aber nach Verbrauch des Hydrosulfits sofort. Tetrahydro-benzanthron (1.10-Trimethylen-9-oxy-phenanthren nach Clar) in gleicher alkalischer Lösung scheidet auch bei vielstündigem Einleiten von Luft kein Benzanthron aus, was sich mit den Clarschen Angaben deckt. Die ausgeblasenen 80% können also nur aus Dihydro-benzanthron entstanden sein. Tetrahydro-benzanthron konnte unter den Reaktionsprodukten nicht nachgewiesen werden.

Es ist eine wohlbekannte Tatsache, daß beim Verküpen von Anthrachinonkörpern durch Verschärfen der Reaktionsbedingungen „Überreduktion“ eintreten kann. Das ist schon vor 30 Jahren am Indanthren beobachtet worden, das beim Erhöhen der üblichen Temperatur seiner Hydrosulfitküpe (etwa 60°) auf $80\text{--}90^{\circ}$ unter Aufnahme von 8 H quantitativ zu unlöslichen und nicht mehr luftempfindlichen Verbindungen der Anthranonstufe reduziert wird⁷⁾. Ähnliches ist beim Benzanthron zu beobachten. Erhitzt man wie oben Benzanthron mit Hydrosulfit, aber unter Verwendung von 10-proz. Natronlauge — eine beim Verküpen nicht übliche Konzentration —, dann erhält man neben Dihydro- auch Tetrahydro-benzanthron, doch können bei genügend kurzer Reaktionsdauer immer noch erheblich über 50% der angewandten Substanz aus der Küpe wieder ausgeblasen werden (Vers. 2, 3). Kocht man mit 10-proz. Lauge statt 10—15 Min. 2 Stdn. (aus Schwefelsäure durch Wasser gefälltes Benzanthron), dann erhält man fast ausschließlich Tetrahydro-benzanthron (Vers. 4). Dieses kann in allen Fällen wenigstens zum Teil durch Disproportionierung von Dihydro-benzanthron entstanden sein (s. unten), was im Grunde auch auf „Überréduktion“ hinausläuft, wobei das Dihydro-benzanthron selbst als Reduktionsmittel auftritt⁸⁾.

Auch die Reduktion des Benzanthrone mit Zinkstaub und Natronlauge nimmt unter üblichen Bedingungen einen durchaus normalen, durchsichtigen Verlauf. Bei viertelstündigem Kochen mit Zinkstaub und

⁷⁾ Scholl u. Stegmüller, B. 40, 924 [1907]; Joachim Müller, Melliands Textilber. 1932, 439—440, 488—492.

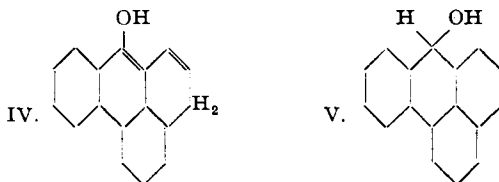
⁸⁾ Von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und siedendem Ammoniak wird Benzanthron auch in hochdispenser Form langsam reduziert. Das gebildete Dihydro-benzanthron (angewandt 1 g Benzanthron in 10 g Pyridin, 250 ccm 10-proz. Ammoniak, 6 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 15 Min. Kochen unter Rückfluß) wird aber, weil nur in kaltem und nicht zu verdünntem Ammoniak leicht löslich (s. unten), zum größten Teil ausgeschieden und anscheinend zum Teil, wenigstens solange genügend unverändertes Benzanthron vorhanden, in das von Clar⁶⁾ aus Benzanthron und Dihydro-benzanthron in Eisessig oder aus Benzanthron in Pyridin mit Zinkstaub und etwas Eisessig erhaltene orangefarbene Chinhydrone verwandelt. Das Produkt bildete orangefarbene, derbe, zusammengeballte, harte Krystalle von ganz unscharfem Schmelzpunkt, insgesamt fast 100% vom Gewicht des angewandten Benzanthrone. Das Filtrat enthielt keine wägbaren Mengen Substanz.

3-proz. Natronlauge werden etwa 30% des Benzanthrons verküpt und als Dihydro-benzanthron in gelbe Lösung genommen und können durch Luft in Form von fast reinem Benzanthron wieder ausgeblasen werden. Tetrahydro-benzanthron kann nur in Spuren entstanden sein. Bei Verwendung von 10-proz. Natronlauge verschiebt sich auch hier das Verhältnis zu Gunsten des Tetrahydro-benzanthrons, das neben Dihydro-benzanthron als Hauptprodukt entsteht (Vers. 5).

Clar hat unsere Angabe⁵⁾, daß Benzanthron auch durch Zinkstaub und Ammoniak verküpt werde, nicht ausdrücklich als unrichtig bezeichnet. Aus seiner Behauptung⁶⁾, daß Dihydro-benzanthron schon beim Lösen in kaltem Ammoniak zu Benzanthron und Tetrahydro-benzanthron disproportioniert werde, muß aber der Leser den Schluß ziehen, daß unsere Angabe nicht zu Recht bestehe. Auch hier hat die Nachprüfung die Richtigkeit unserer Beobachtungen erwiesen. Benzanthron wird durch Ammoniak und Zinkstaub verhältnismäßig leicht verküpt. Schon der Reagensglasversuch läßt das deutlich erkennen (Vers. 6). Bei größeren Ansätzen und entsprechend längerer Reaktionsdauer ist folgendes zu beachten. Dihydro-benzanthron ist in krystallisierter Form, ebenso wie Tetrahydro-benzanthron, praktisch unlöslich in Ammoniak. Aus Eisessig durch Wasser gefällt, wird es schwer (vergl. unten das Verhalten gegen Natronlauge), aus luftfreiem Pyridin gefällt, durch konzentriertes kaltes sauerstoff-freies Ammoniak leicht zu einer höchst luftempfindlichen Lösung klar gelöst, etwas leichter als das schwächer saure Tetrahydro-benzanthron. Beim Kochen der ammoniakalischen Lösungen beginnen beide, selbst bei noch hoher Ammoniakkonzentration, sich alsbald wieder auszuschcheiden, gehen aber bei Zugabe von kaltem konz. Ammoniak sofort wieder in Lösung. Danach ergeben die Reduktionsversuche folgendes: Erhitzt man aus Pyridin durch Wasser amorph gefälltes Benzanthron mit Zinkstaub und 10-proz. Ammoniak zu ganz gelindem Sieden (etwa 70°) am Rückflußkühler, so ist es schon nach 10 Min. zum größten Teil reduziert. Die dabei zu beobachtenden Erscheinungen sind stark abhängig von der Geschwindigkeit des Anheizens, der Stärke und Dauer des Erhitzens. Gegen 60% sind als Dihydro-benzanthron z. Tl. in der luftempfindlichen gelben Lösung, z. Tl. ungelöst in Schwebelose und im Zinkstaub, gegen 40% können als Tetrahydro-benzanthron aus der Lösung und dem Zinkstaub gewonnen werden. Durchsichtiger werden die Erscheinungen beim Tieferhalten der Temperatur und Verwendung von konzentriertem Ammoniak unter Bedingungen, unter denen die Reduktion nicht über Dihydro-benzanthron hinausgeht. Das wird z. B. erreicht durch Erhitzen des konz. Ammoniaks (300 ccm) bis zur beginnenden Gasblasenentwicklung, Abstellen der Wärmezufuhr, Eintragen des Zinkstaubs und des Benzanthrons, Schütteln bis zum Abkühlen auf Raumtemperatur und Filtrieren, alles unter Ausschaltung des Luftsauerstoffs. Auf dem Filter befindet sich ziemlich viel unangegriffenes Benzanthron. Das Filtrat hat typische Kúpeneigenschaften und gibt beim Ausblasen mit Luft etwa 35% der angewandten Substanz in Form von nahezu reinem Benzanthron. Es enthält kein Tetrahydro-benzanthron und bleibt bei 24-stdg. Verweilen unter Stickstoff im Dunkeln unverändert (Vers. 7).

Diese Versuche beweisen die Richtigkeit der vor 27 Jahren gemachten Angaben von mir und Lentz⁵⁾ über die Verküpbarkeit des Benzanthrons in alkalischer und ammoniakalischer Lösung und widerlegen die Behauptungen von Clar, daß unsere Angaben auf fehlerhaften Beobachtungen beruhen.

Clar hat die Untersuchung der Reduktionsprodukte des Benzanthrone aufgenommen zur Prüfung seiner Vorstellungen über „Diyl-Formen“ bzw. „Diyl-Zustände“ bei reaktionsfähigen Anthracenderivaten, da durch seine Arbeiten „derartige Überlegungen aus dem Stadium des zweifelhaften spekulativen Wertes herausgekommen seien“. Die auf meine und Böttgers⁹⁾ ablehnende Bemerkungen zu dieser Hypothese von ihm gegebene Antwort¹⁰⁾ ist von mir schon früher¹¹⁾ ihrem Gehalte entsprechend bewertet worden. Die von Clar¹²⁾ zur Stütze seiner Ansichten herangezogenen, aus den ultravioletten Absorptionskurven abgeleiteten „Gesetzmäßigkeiten“, sind von dem zu früh dahingegangenen Conrad-Billroth¹³⁾ als Folgen einer „physikalisch sinnwidrigen Darstellung“ einer „allen Spektroskopikern wohlbekannten Tatsache“ gekennzeichnet worden. Endlich haben Eugen Müller, Ilse Müller-Rodloff und Mitarbeiter¹⁴⁾ seine Hypothese vom „Diyl-Zustand“, mit deren Hilfe nur es angeblich „möglich war, Ordnung in die Chemie der kondensierten Ringsysteme zu bringen“¹⁵⁾, durch ihre magnetochemischen Untersuchungen endgültig widerlegt. Für das Konstitutionsproblem des Benzanthrone und des von Clar⁶⁾ aus diesem mit Eisessig und Zinkstaub erhaltenen Dihydro-benzanthrone ist die Hypothese nach wie vor ohne Bedeutung. Die Frage, ob diesem Dihydro-benzanthron die von Clar bevorzugte Formel IV zukommt, die in dem von G. Charrier und E. Ghigi¹⁶⁾, sowie von C. F. H. Allen und S. C. Overbaugh¹⁷⁾ geführten Nachweis eine besondere Stütze finden soll, daß bei der Grignardierung des Benzanthrone u. a. 4-substituierte Benzanthrone entstehen, muß auch nach den von Clar angeführten Argumenten schon im Hinblick auf das proteusartige Verhalten des Benzanthrone offen bleiben. Er selbst hat sich auf diese Formel nicht festgelegt und u. a. auch die desmotrope pseudoacide Carbinolformel V nicht für ausgeschlossen gehalten.



Ein Wort ist noch zu sagen über das Verhalten des Dihydro-benzanthrone gegen alkalische Mittel. Clar⁶⁾ gibt an, daß sein aus Benzanthron mit Zinkstaub und Eisessig erhaltenes luftempfindliches Dihydro-benzanthron durch Natronlauge und schwache Basen, kaltes Ammoniak (schon beim Lösen), Piperidin, zu Benzanthron und Tetrahydro-benzanthron disproportioniert werde. Voraussetzung für eine solche alkalische Disproportionierung ist, daß es von dem alkalischen Mittel zunächst in Lösung genommen werde. Es müßte,

⁹⁾ B. **63**, 2133 [1930].

¹⁰⁾ B. **63**, 2973 [1930].

¹¹⁾ Scholl u. Kurt Meyer, B. **67**, 1236 [1934], Fußnote 4.

¹²⁾ B. **66**, 202 [1933].

¹³⁾ B. **66**, 639 [1933].

¹⁴⁾ E. Müller u. I. Müller-Rodloff, A. **517**, 144 [1935]; E. Müller u. W. Bunge, B. **69**, 2170 [1936]; E. Müller u. W. Wiesemann, B. **69**, 2173 [1936].

¹⁵⁾ E. Clar, B. **69**, 1674 [1936].

¹⁶⁾ Gazz. chim. Ital. **62**, 1928 [1932] (C. **1933** I, 1778).

¹⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 740 [1935] (C. **1935** II, 1358); vergl. E. Clar, B. **65**, 853 [1932].

mit anderen Worten, in phenolischer, d. h. in derselben Form, disproportioniert werden, in der es in den Küpen enthalten ist. Falls Clars Angabe von der Disproportionierung des Dihydro-benzanthrons schon beim Lösen in kaltem Ammoniak richtig wäre, würde es somit in der Tat, was er fälschlicherweise angenommen hat, unmöglich sein, Benzanthron mit Zinkstaub und Ammoniak zu verküpen, am allerwenigsten mit siedendem Ammoniak (Versuche 6 u. 7). Die von uns festgestellte Verküppbarkeit beweist also die Unrichtigkeit seiner Angabe. Der Beweis ist aber auch auf kurzem Wege leicht zu führen. Das Clarsche Dihydro-benzanthron ist, wie schon oben ausgeführt, in kristallisierter Form in Ammoniak praktisch unlöslich; aus Pyridin durch Wasser gefällt, wird es dagegen von konzentriertem Ammoniak leicht gelöst. In diesen Lösungen tritt beim Kochen Dissoziation ein, das Dihydro-benzanthron scheidet sich aus, löst sich aber bei Zugabe von konzentriertem kaltem Ammoniak wieder auf. Die ammoniakalischen Lösungen sind sehr luftempfindlich, bei Zutritt von Luft entsteht sofort ein Niederschlag von Benzanthron. Bleibt dagegen die klare Lösung unter Stickstoff verschlossen im Dunkeln stehen, so ist sie nach 24 Stdn. noch unverändert. Dihydro-benzanthron wird also beim Lösen in Ammoniak nicht disproportioniert¹⁸⁾. Clar ist auch hier einer Täuschung zum Opfer gefallen.

Zu Clars Angabe, daß Dihydro-benzanthron durch Natronlauge zu Benzanthron und Tetrahydro-benzanthron disproportioniert werde, ist folgendes zu bemerken. Diese Disproportionierung, für die Clar keine Bedingungen angibt, tritt in der Tat, aber nur bei erhöhter Temperatur und mit nicht zu verdünnter Lauge ein und ist demnach keine unerwartete Erscheinung. Man weiß seit 30 Jahren, daß das in der blauen Indanthren-Küpe enthaltene Dihydro-indanthren durch konz. Natronlauge bei 220—230° — wohl auch schon bei tieferer Temperatur — disproportioniert wird¹⁹⁾. Wie aus den Küpenversuchen hervorgeht, wird Dihydro-benzanthron durch 1-bis 3-proz. siedende Natronlauge innerhalb der Versuchszeit nicht nachweisbar disproportioniert (Versuche 1 u. 5), während 10-proz. Natronlauge beim Kochen langsam disproportionierend wirkt (Versuche 2, 4, 5). Auch hier gelangt man bei direkter Verwendung des Clarschen Dihydro-benzanthrons zu demselben Ergebnis. Dieses geht in kristallisierter Form in 2-proz. Natronlauge in der Kälte sehr langsam in Lösung²⁰⁾, beim Erhitzen rasch. Nach dem Ausblasen der klaren Lösung mit Luft und Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Benzanthron erhält man ein luftbeständiges Filtrat, das mit Säure keinen Niederschlag gibt, also kein Tetrahydro-benzanthron enthält. Mit kalter 10-proz. Natronlauge gibt Dihydro-benzanthron ein öliges Natriumsalz, das beim Erhitzen in Lösung geht. Nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen unter Stickstoff ist etwa $\frac{1}{3}$ unter Bildung von Benzanthron und Tetrahydro-benzanthron disproportioniert.

Clars Angabe, daß Dihydro-benzanthron durch Piperidin disproportioniert werde — er gibt auch hier keine Versuchsbedingungen an —, stimmt mit

¹⁸⁾ Ob bei längerem Kochen oder Erhitzen in geschlossenem Gefäß Disproportionierung erfolgt, wurde nicht untersucht. Solche Bedingungen hat Clar nicht im Auge gehabt.

¹⁹⁾ Scholl u. Stegmüller, B. 40, 925 [1907].

²⁰⁾ Vielleicht entspricht es in der aus Eisessig kristallisierten Form der Carbinolformel V und steht in nichtalkalischen Lösungsmitteln im Gleichgewicht mit der phenolischen Form (vergl. E. Clar, B. 68, 2068 [1935]). In starken alkalischen Mitteln ist die phenolische Form allein vertreten.

unseren Beobachtungen insofern überein, als wir die Disproportionierung in siedendem Piperidin festgestellt haben. Sie verläuft hierbei rascher als mit siedender 10-proz. Natronlauge.

Beschreibung der Versuche

Versuche mit Hydrosulfit.

Versuch 1: 0.5 g Benzanthron, in 5 ccm Pyridin²¹⁾ gelöst, in 150 ccm 1-proz. Natronlauge eintragen und mit 3 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (etwa für 16 H) unter Rückfluß zum Sieden erhitzen. Nach 15 Min. ist das Benzanthron bis auf 0.05 g in Lösung gegangen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtrieren. Filtrat bildet luftempfindliche Küpe, in dünner Schicht gelb, in dicker Schicht orangefarben. Bei 1-stdg. Durchblasen von Luft erfolgt Ausscheidung eines aus feinen mikroskopischen gelben Nadeln bestehenden Niederschlages in Ausbeute von über 80 % des angewandten Benzanthrone, der sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als reines Benzanthron erweist. Filtrat gibt beim Ansäuern nur geringe Trübung. Tetrahydro-benzanthron ist nicht nachweisbar.

Versuch 2: Vers. 1, mit 10-proz. Natronlauge ausgeführt, gibt beim Ausblasen mit Luft weniger Benzanthron, aber immer noch über 50 %, und nicht so rein, wahrscheinlich infolge mitgerissenen Tetrahydro-benzanthron-natriums, das durch heiße verd. Lauge entfernen ist. Filtrat gibt mit Salzsäure unscharf schmelzenden Niederschlag, in der Hauptsache wahrscheinlich Tetrahydro-benzanthron.

Versuch 3: Wie Vers. 1, aber mit 0.5 g aus Eisessig durch Wasser gefällttem Benzanthron, 240 g 3-proz. Natronlauge, 3 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 20 Min. gekocht. Gelbe luftempfindliche Küpe neben ziemlich viel unangegriffenem Benzanthron. Filtrat gibt bei 1-stdg.²²⁾ Einblasen von Luft gelben Niederschlag (etwa 30 Gew.-% der angewandten Substanz), durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (in beiden Fällen 168—169⁰) mit Benzanthron (Schmp. 170⁰) identifiziert, durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol vollkommen rein. Filtrat vom ausgeblasenen Benzanthron ist luftbeständig und gibt mit Salzsäure kaum wägbare Menge flockigen Niederschlages von ganz unscharfem Schmelzpunkt, so daß darin kein Tetrahydro-benzanthron nachweisbar ist.

Versuch 4: Wie Vers. 1, aber mit aus Schwefelsäure durch Wasser gefällttem Benzanthron, 10-proz. Lauge, 2-stdg. Kochen. Filtrat gibt beim Durchblasen von Luft nur geringfügige Ausflockung (wahrscheinlich durch Tetrahydro-benzanthron-natrium stark verunreinigtes Benzanthron). Das luftbeständige Filtrat enthält die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, das sich als Tetrahydro-benzanthron erweist.

Versuche mit Zinkstaub und Natronlauge.

Versuch 5: 1 g Benzanthron (aus Eisessig durch Wasser), 240 g 3-proz. Natronlauge, 2 g Zinkstaub (etwa 50-proz., entspr. 12 H), 15 Min. unter Rückfluß kräftig gekocht. Gelbe, luftempfindliche Küpe neben unangegriffenem Benzanthron. Unter Stickstoff filtriert, Filtrat 1 Stde. im Dunkeln mit kräftigem Luftstrom bearbeitet. Sofort Ausscheidung gelben Niederschlages (0.3 g, Schmp. 168—169⁰) von fast reinem Benzanthron. Filtrat davon gibt mit Salzsäure nur Spuren flockigen Niederschlages (für Schmelzpunktsbestimmung unzureichend), Tetrahydro-benzanthron nicht nachweisbar. Wird derselbe Versuch mit 1 g Benzanthron, 50 g 10-proz. Natronlauge und 2 g Zinkstaub ausgeführt, nach 15 Min. Kochen mit ausgekochtem siedendem Wasser auf etwa 3-proz. Natronlauge verdünnt, dann scheidet das Filtrat beim Einblasen von Luft nur geringe Mengen unreines Benzanthron aus, das luftbeständige Filtrat von diesem mit Salzsäure dagegen dicken weißen, am Licht rasch gelb werdenden Niederschlag von Tetrahydro-benzanthron (z. Tl. durch Überreduktion, z. Tl. durch Disproportionie-

²¹⁾ Das Pyridin beteiligt sich hier und bei den folgenden Versuchen an der Reaktion nicht. Indes scheidet es sich als gutes Lösungsmittel für Benzanthron und die Hydro-benzanthrone unter Umständen, z. B. bei Verwendung konzentrierter Lauge, in Form einer Lösung dieser Stoffe als Öl oder in feinen emulgierten Tröpfchen ab, eine Erscheinung, die zu Trugschlüssen führen kann.

²²⁾ Bei zu kurzem Ausblasen ist das Benzanthron mit etwas Kúpensalz behaftet.

rung von Dihydro-benzanthron). Verwendet man für den Versuch 15-proz. Natronlauge, so wird das Benzanthron beim Kochen rasch dunkel, bei Verwendung 25-proz. Lauge schmilzt es zu einem dunklen zähen Öl zusammen (Dihydro-benzanthron-natrium?).

Versuche mit Zinkstaub und Ammoniak.

Versuch 6: Schon der Reagensglasversuch erlaubt, die Vorgänge im wesentlichen festzustellen. Benzanthron, durch Eingießen seiner konzentriert pyridinischen Lösung in 10-proz. Ammoniak amorph gefällt und in dieser Aufschlammung mit Zinkstaub kurz gekocht, gibt gelbe Küpe (vom Zinkstaub unter Stickstoff abgegossen) von folgendem Verhalten: bleibt unter Stickstoff klar, scheidet beim Kochen im offenen Reagensglas in verd. Natronlauge klar lösliches Dihydro-benzanthron aus (Dissoziation), gibt mit Luft sofort gelbe Flocken von Benzanthron (in heißer Lauge unlöslich).

Versuch 7: Erhitzen von 300 ccm konz. Ammoniak bis zur beginnenden Gasblasenentwicklung (gegen 50°). Entfernen der Flamme, eintragen von 4 g Zinkstaub, verdrängen der Luft durch Stickstoff, eingießen von 2 g Benzanthron in 16 ccm Pyridin und 20 Min. umschwenken, wobei sich der Kolbeninhalt fast auf Raumtemperatur abkühlt. Alles unter Stickstoff bei abgeblendetem Licht. Zufügen von 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zur leichteren Bewahrung vor Oxydation (Benzanthron wird unter diesen Bedingungen durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und Ammoniak nicht verändert) und filtrieren in stickstoffgefüllten Kolben. Auf dem Filter ziemlich viel unangegriffenes Benzanthron. Filtrat rotgelb (vielleicht durch etwas kolloidal in Lösung befindliches Chinhydron des Benzanthrons⁶⁾) mit schwacher Trübung, die beim Erwärmen oder Zusatz von Natronlauge verschwindet. Reagensglasversuche: Die Lösung scheidet beim Kochen alsbald einen Niederschlag aus, der mit konz. Ammoniak wieder in Lösung geht (Dihydro-benzanthron), beim Durchschütteln mit Luft fast sofort Ausscheidung von Benzanthron. Nach 24-stdg. Verweilen unter Stickstoff im Dunkeln ist sie unverändert. Das Gesamtfiltrat wurde durch Zugabe von 9 g Ätznatron in wenig Wasser auf etwa 3% NaOH-Gehalt gebracht, um beim Durchblasen von Luft und dadurch Entfernen von Ammoniak die Ausscheidung von Dihydro-benzanthron (und etwa vorhandenem Tetrahydro-benzanthron) durch Dissoziation zu verhindern, und mehrere Stunden kohensäurefreie Luft durch die klare Lösung geblasen. 0.68 g (= 34%) gelber Niederschlag von Benzanthron, Schmp. 169—170°, nach Sintern von 164.5°. Das Filtrat davon bleibt, mit Luft geschüttelt, klar und gibt beim Ansäuern keinen Niederschlag. Tetrahydro-benzanthron war nicht entstanden.

Den HHrn. Dr. Kurt Meyer, Dr. Christian Seer und Dr. Oskar Böttger bin ich für ihre wertvolle Hilfe zu lebhaftem Dank verpflichtet.

67. Roland Scholl und Kurt Meyer: Nachträgliches über Coronen.

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

(Eingegangen am 4. Januar 1938.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung „Vom Pyren in das Gebiet höher anellierter Ringsysteme“ ist als wünschenswert bezeichnet worden¹⁾, daß Coronen²⁾ (Hexabenzobenzol), von dem das Gramm mit einigen tausend Mark zu bewerten sei, einen ähnlichen Preisrückgang durchmachen würde wie das jetzt technisch bereitete Pyren, von dem das Gramm vor 30 Jahren mit 4 Mark gehandelt wurde. Aus einem Engl. Patent der I.-G. Farbenindustrie A.-G.³⁾ haben wir erst nachträglich vor kurzem ersehen, daß Coronen jetzt auf hochinteressantem Wege, nämlich durch destruktive Hydrierung von Steinkohlen technisch gewonnen werden kann, neben 1.12-Benzperylen⁴⁾. Unser Wunsch war damit schon vor Abfassung der Abhandlung in Erfüllung gegangen.

1) R. Scholl, K. Meyer u. J. Donat, B. 70, 2180 [1937], Fußnote 3.

2) R. Scholl u. K. Meyer, B. 65, 902 [1932].

3) Engl. Pat. 470338 der I.-G. Farbenindustrie A.-G. (Werk Ludwigshafen a. Rh.), eingereicht 7. 2. und 4. 3. 1936, erteilt 9. 8. 1937. Erfinder M. Pier, L. Boente u. A. Eisenhut.

4) E. Clar, B. 65, 850 [1932].