

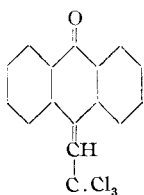
### 361. E. Clar: Kondensationsprodukte von Anthron mit Chloral (Mehrkernige Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate, XXV. Mittel.).

[Aus d. Privatlaborat. v. E. Clar, Herrnskretschen, Sudetenland.]

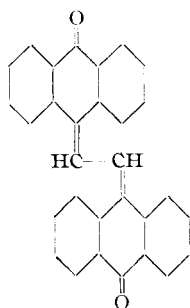
(Eingegangen am 18. November 1939.)

Die Kondensationen von Anthron mit Aldehyden erfolgen in der Regel so, daß die 2 H-Atome der meso-Stellung des Anthrons mit dem Carbonyl-O des Aldehyds unter Bildung von Wasser austreten und an ihrer Stelle eine neue Doppelbindung entsteht.

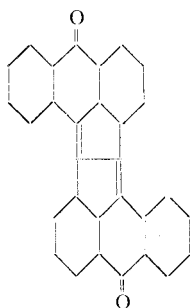
Somit wäre bei der Einwirkung von Chloral auf Anthron das Kondensationsprodukt der Formel I zu erwarten. Das ist jedoch nicht der Fall. Es bildet sich vielmehr auch unter milden Bedingungen  $\alpha,\beta$ -Bis-[9.9'-anthronyliden]-äthan (II), das aus 1 Mol. Chloral und 2 Mol. Anthron entstanden ist. Wenn es schon einigermaßen merkwürdig ist, daß sich auch bei Verwendung äquimolekularer Mengen der reagierenden Stoffe nur das Kondensationsprodukt mit 2 Mol. Anthron bildet, so ist es doch noch erstaunlicher, daß II nicht an der Doppelbindung noch ein Cl-Atom enthält. Die Aufklärung bringt die nähere Untersuchung der Reaktionsprodukte. Es bildet sich nämlich nicht nur II, sondern auch Dihydro-dianthron. Das letztere kann aber nur durch eine Oxydation von Anthron entstanden sein und dazu wird das Cl-Atom verbraucht.



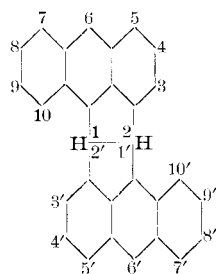
I.



II.



III.



IV.

Läßt man Chloral auf Anthron in siedendem Eisessig einwirken, so bildet sich unter HCl-Entwicklung das Kondensationsprodukt II und das leichter lösliche Dihydro-dianthron. Schneller verläuft die Reaktion, wenn Chlorzink zugesetzt wird; das Verhältnis der Reaktionsprodukte bleibt jedoch dasselbe. Am besten gelingt die Kondensation mit Zinnchlorür als Kondensationsmittel und einer Spur Kupferacetat. Durch die Reduktionswirkung des Zinnchlorürs wird die Bildung von Dihydro-dianthron vollständig unterdrückt und II entsteht in guter Ausbeute und einheitlich krystallisiert.

Führt man die Kondensation in Alkohol mit Hilfe von Piperidin aus, das sich bei ähnlichen Reaktionen sehr gut bewährt hat, so wird in hoher Ausbeute nur Dihydro-dianthron gebildet. Chloral wirkt also hier nur als Oxydationsmittel. Das gleiche Ergebnis liefert die Kondensation in konz. Schwefelsäure. In beiden Fällen deutet nur eine Gelbfärbung die Bildung von Spuren II an.

$\alpha,\beta$ -Bis-[9.9'-anthronyliden]-äthan, das schon durch Einwirkung von Glyoxal auf Anthron erhalten wurde<sup>1)</sup>, ist ein gelber Küpenfarbstoff mit roter Küpe, dessen Ausfärbungen von geringer Chlor-Echtheit sind, was bei dem Gefüge der Doppelbindungen in II nicht anders zu erwarten ist.

Es ist bekannt, daß II mit Aluminiumchlorid, gegebenenfalls in Gegenwart von Oxydations- und Verdünnungsmitteln, zu III weiterkondensiert werden kann<sup>2)</sup>. In dieser Arbeit wird nun gezeigt, daß diese Reaktion leichter und besser gelingt, wenn man II in Nitrobenzol-Lösung mit Säurechloriden, am einfachsten mit Benzoylchlorid, erhitzt. Die mit der Verwendung von Aluminiumchlorid verbundene Aufarbeitung erübrigt sich dann und man erhält sofort ein reines, krystallisiertes Produkt.

Aceanthrono-[2'.1':1.2]-aceanthron (III) ist ein rotbrauner Küpenfarbstoff mit gelblichbrauner Küpe. Der Konstitutionsbeweis für Formel III wurde durch die Oxydation mit Chromsäure in verd. schwefelsaurer Suspension erbracht, die Anthrachinon-carbonsäure-(1) ergab. Das ist nur möglich, wenn der Ringschluß nach der 1-Stellung stattgefunden hat. Der Körper II gibt unter denselben Bedingungen nur Anthachinon.

Aceanthreno-[2'.1':1.2]-aceanthren gibt bei der Reduktion nach der neuen einfachen Methode der Zinkstaubschmelze<sup>3)</sup> den Kohlenwasserstoff IV. Die Stellung der eingezeichneten H-Atome ist nicht bewiesen; sie könnten auch an den beiden freien meso-Stellungen der zwei Anthracen-Reste sitzen. Die schwach gelbgrüne Farbe und die blaue Fluoreszenz deuten jedoch auf unhydrierte Anthracen-Reste. Für die Leistungsfähigkeit der Zinkstaubschmelze spricht, daß sie auch bei diesem komplizierten Ringsystem mit zwei fünfgliedrigen Ringen gute Ergebnisse liefert. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß das einfachere und leichter flüchtige Aceanthron bei der gewöhnlichen Zinkstaubdestillation nicht ohne weiteres den Kohlenwasserstoff Aceanthren ergibt<sup>4)</sup>.

Aceanthreno-[2'.1':1.2]-aceanthren IV enthält noch zwei H-Atome, die dehydrierbar sein sollten. Der Dehydro-Kohlenwasserstoff müßte eine Doppelbindung zwischen den beiden fünfgliedrigen Ringen haben. Solche Verbindungen konnten aber bisher nicht erhalten werden und sind anscheinend nicht existenzfähig. So erklärt es sich, daß der Dehydro-Körper weder bei der Zinkstaubschmelze entsteht, noch durch Dehydrierung erhalten werden konnte.

Die Verfahren zur Darstellung von II und III bilden den Gegenstand zweier Patentanmeldungen.<sup>5)</sup>

### Beschreibung der Versuche.

#### $\alpha,\beta$ -Bis-[9.9'-anthronyliden]-äthan (II).

In eine siedende Lösung von 20 g Anthron und 15 g Zinnchlorür und einer Spur Kupferacetat in 150 ccm Eisessig läßt man im Verlauf einer Stde.

<sup>1)</sup> I.-G. Farbenindustrie, Dtsch. Reichs-Pat. 453768, Erfinder: R. Berliner, B. Stein u. W. Trautner.

<sup>2)</sup> I.-G. Farbenindustrie, Dtsch. Reichs-Pat. 576466, Erfinder: H. Scheyer.

<sup>3)</sup> E. Clar, B. **72**, 1645 [1939].

<sup>4)</sup> Liebermann u. Zsuffa, B. **44**, 852 [1911].

<sup>5)</sup> E. Clar, Tschechoslow. Patentanmeldungen P 264-35 u. P 4858-35 [1935], übertragen an d. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M.

eine Lösung von 8 g Chloral in 30 ccm Eisessig zutropfen. Die Lösung wird alsbald orangegelb, entwickelt HCl und läßt orangegelbe Krystalle ausfallen. Nachdem man solange zum Sieden erhitzt hat, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt (etwa 4—5 Stdn.), läßt man auf 70° abkühlen, filtriert und wäscht. Ausb. 60%. Anstelle von Chloral kann auch Chloralhydrat oder Chloralamid verwendet werden, statt Anthron ein in den Seitenkernen substituiertes Anthron. Die Reaktion verläuft weniger gut mit Chlorzink statt mit Zinnchlorür; es bildet sich dann auch Dihydro-dianthron. Auch ohne Kondensationsmittel geht sie langsam vor sich.

Aus einer Mischung von Nitrobenzol und Eisessig umkrystallisiert bildet  $\alpha,\beta$ -Bis-[9.9'-anthronyliden]-äthan schöne orangegelbe Nadeln, die bei 292° (unkorr.) schmelzen, sich in konz. Schwefelsäure intensiv smaragdgrün lösen und mit alkalischem Hydrosulfit eine rote Küpe geben, aus der Baumwolle wenig chlorecht gelb gefärbt wird.

21.06 mg Sbst.: 67.58 mg CO<sub>2</sub>, 8.23 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (410.14). Ber. C 87.77, H 4.42. Gef. C 87.52, H 4.37.

#### Aceanthrono-[2'.1':1.2]-aceanthron (III.).

20 g  $\alpha,\beta$ -Bis-[9.9'-anthronyliden]-äthan werden mit 200 ccm Nitrobenzol und einer Spur Jod unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man läßt 25 g Benzoylchlorid allmählich zufließen und erhitzt so lange zum Sieden als noch Chlorwasserstoff entweicht (etwa 2 Stdn.). Das in tiefbraunen, seidig glänzenden Nadeln krystallisierende Kondensationsprodukt fällt schon in der Hitze fast vollständig aus. Es wird abfiltriert, mit Nitrobenzol und Alkohol gewaschen. Aus viel Nitrobenzol umkrystallisiert bildet es tiefbraune Nadeln mit seidigem Glanz, die sehr schwer löslich sind, sich in konz. Schwefelsäure violett lösen und eine gelblichbraune Küpe liefern, aus der Baumwolle kräftig rotbraun angefärbt wird.

Statt Benzoylchlorid können bei der Kondensation auch andere Säurechloride wie: Acetylchlorid, Chloracetylchlorid, Phthalylchlorid u.a. verwendet werden. Das Lösungsmittel Nitrobenzol kann weggelassen werden und an seine Stelle ein hochsiedendes Säurechlorid selbst treten.

20.70 mg Sbst.: 67.18 mg CO<sub>2</sub>, 6.51 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (406.11). Ber. C 88.65, H 3.47. Gef. C 88.51, H 3.52.

#### Aceanthreno-[2'.1':1.2]-aceanthren (IV.).

1 Tl. Aceanthrono-aceanthron III, 1 Tl. Natriumchlorid, 6 Tle. schwach feuchtes Chlorzink und 1 Tl. Zinkstaub werden zusammen verrieben und bei 220° unter Rühren zum Schmelzen gebracht. Sodann wird innerhalb einiger Minuten bis auf 280° erhitzt. Die Schmelze ist erst braun, hellt sich aber bald stark auf. Nach dem Erkalten wird sie in verd. Salzsäure aufgelöst und der Rückstand im Vak. im CO<sub>2</sub>-Strom bei etwa 300° sublimiert. Man erhält schwach gelbgrüne zarte Nadeln, die noch aus viel Xylol umkrystallisiert werden können. Sie schmelzen bei 349° (unkorr.) unter Braunfärbung und Zersetzung und lösen sich in konz. Schwefelsäure langsam gelb mit grüner Fluoreszenz. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln zeigen eine prächtig blaue Fluoreszenz.

19.71 mg Sbst.: 68.69 mg CO<sub>2</sub>, 8.70 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub> (378.14). Ber. C 95.20, H 4.80. Gef. C 95.05, H 4.94.