

In gleicher Weise wurden erhalten:

27) *n*-Dodecyl-dimethylbenzylarsoniumjodid: Ausb. 90%. Aus Essigester Nadeln vom Schmp. 72°.

$C_{21}H_{38}AsJ$  (492.2). Ber. C 51.20, H 7.78. Gef. C 51.10, H 7.77.

28) *n*-Cetyl-dimethylbenzylarsoniumjodid: Aus 1-Jod-*n*-hexadecan. Ausb. 93%. Fettige Nadeln aus Alkohol. Schmp. 69°.

$C_{25}H_{46}AsJ$  (548.25). Ber. C 54.72, H 8.46. Gef. C 54.81, H 8.19.

29) Glykolyseversuche: Die Bestimmung der Hemmung der Glykolyse von Milchsäurebakterien wurde an Streptobakterium Orla Jensen 10 S in der von D. Jerchel<sup>1)</sup> genau beschriebenen Weise durchgeführt. In Tafel 3 sind die erhaltenen Werte zusammengestellt. Die Mittelwerte, welche sich aus diesen Zahlen ergeben, sind aus Abbild. 1 ersichtlich.

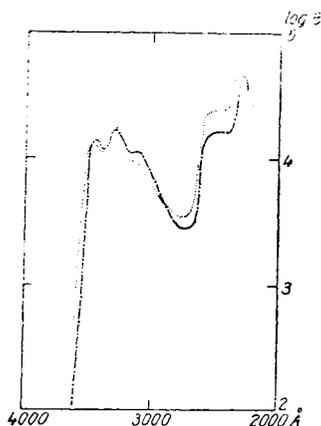
## 94. E. Clar: Neue Synthesen von Benzologen des Pyrens und Benzanthrens (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XLI. Mitteil.).

[Aus d. Privatlaborat. v. E. Clar, Herrnskretsch, Sudetenland.]  
(Eingegangen am 18. März 1943.)

### 1.2-Benz-pyren.

Wie bereits vor längerer Zeit festgestellt wurde, reagiert Benzanthren mit Maleinsäureanhydrid in siedendem Xylol<sup>1)</sup>. Für diese Reaktion wurde der Mechanismus der Diensynthese mit einer Addition in 8- und Bz-3-Stellung des Benzanthrens angenommen. Diese Annahme wurde durch das Absorptionsspektrum des Kondensationsproduktes gestützt, das dem des Pyrens nahestand. Es wurde nun gefunden, daß dieses Ergebnis durch die Einwirkung von Luftsauerstoff auf die alkalische Lösung des Produktes bewirkt wurde. Schließt man nämlich die Luft aus, so erhält man ein Absorptionsspektrum, das dem des Benzanthrens sehr nahe steht (Abbild. 1).

Abbild. 1. Absorptionsspektrum des Benzanthrens in Alkohol (—). Lage der Banden in Å: 3440, 3290, 3120; 2500; 2280. Absorptionsspektrum des Di-Na-Salzes der Benzanthrenyl-(10)-bernsteinsäure in Wasser (.....). Lage der Banden in Å: 3460, 3290, 3130; 2530. 2300.



Das Kondensationsprodukt kann daher nur unter Wasserstoffverschiebung entstanden sein<sup>2)</sup> (I—II), denn nur nach Formel III sind die Carboxyle durch die Methylen- und Methin-Gruppen so von den aromatischen Resten isoliert, daß sie kaum noch von Einfluß auf das Absorptionsspektrum sein können.

<sup>1)</sup> E. Clar, B. **65**, 1425 [1932].

<sup>2)</sup> E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Verlag Springer, Berlin 1941, S. 299.



pech entdeckt und synthetisiert und später noch von V. Weimayr<sup>4)</sup> und E. Ghigi<sup>5)</sup> auf anderen Wegen dargestellt worden ist, läßt sich nunmehr auch aus dem leicht zugänglichen Benzanthren<sup>6)</sup> bequem gewinnen.

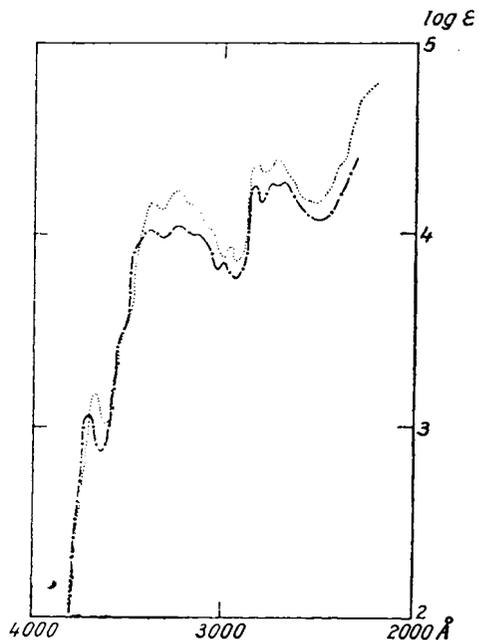
### 1.9, 2.3-Dibenz-anthren.

Oktahydrophenanthren läßt sich unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid leicht mit Benzoylchlorid zur Reaktion bringen. Das fast quantitativ entstandene 9-Benzoyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren (VI) kann in Gegenwart von 10% Kupferpulver durch Erhitzen auf 400° in guter Ausbeute zum 1.9, 2.3-Dibenz-anthren (VII) kondensiert und dehydriert werden.

Nachdem die Pyrolyse *o*-methylierter aromatischer Ketone in zahlreichen Fällen mit Erfolg erprobt worden ist und nachdem die *o*-Methylgruppe in einigen Fällen durch eine cyclische *o*-Methylengruppe ersetzt worden ist<sup>7)</sup>, dürfte auch diese neue Variante mit gleichzeitiger Dehydrierung vielfacher Anwendung fähig sein.

Das Absorptionsspektrum des farblosen 1.9, 2.3-Dibenz-anthrens (VII) ist in Abbild. 3 wiedergegeben. Es steht dem des Benzanthrens nahe und unterscheidet sich vom Spektrum des Phenanthrens in ähnlicher Weise wie das des Benzanthrens vom Naphthalin.

Die Konstitution des 1.9, 2.3-Dibenz-anthrens wurde aber auch noch durch den oxydativen Abbau bewiesen. In siedendem Eisessig mit Seleniger Säure erhält man aus 1.9, 2.3-Dibenz-anthren fast quantitativ 1.9, 2.3-Dibenz-anthron (VIII) (Absorptionsspektrum s. Abbild. 6), welches im Aussehen Benzanthron ähnelt und sich in Eisessig mit Chromsäureanhydrid zur Tetracenchinon-(5.12)-carbonsäure-(6) (IX) abbauen läßt. Letztere verliert beim Sublimieren im Vak. mit Kupferpulver CO<sub>2</sub> und gibt das bekannte Tetracenchinon-(5.12) (X).



Abbild. 3. Absorptionsspektrum des 1.9, 2.3-Dibenz-anthrens VII in Alkohol (—). Lage der Banden in Å: 3720; 3390, 3270, 3020; 2850, 2760, 2690.

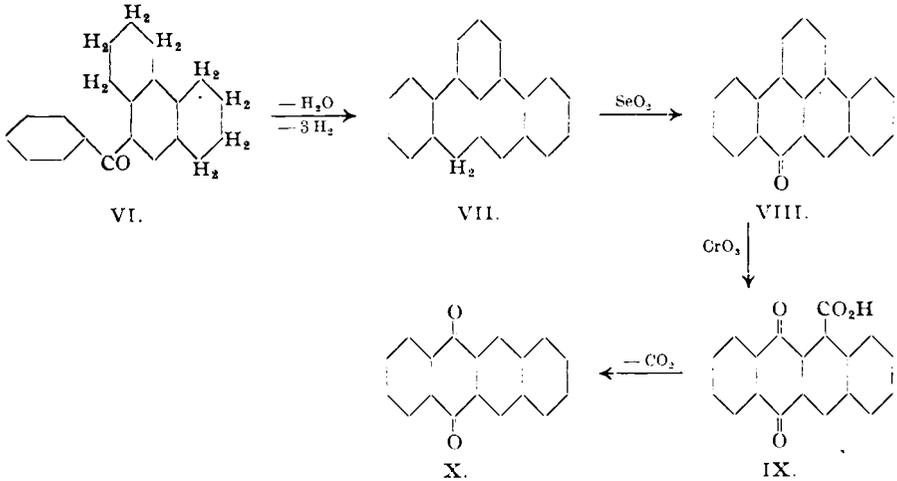
Absorptionsspektrum des Di-Na-Salzes der [1.9, 2.3-Dibenz-anthrenyl-(10-)]-bernsteinsäure in Wasser (-----). Lage der Banden in Å: 3680; 3380, 3240, 2990; 2830, 2730.

<sup>4)</sup> Amer. Pat. 2145905 [1937] (C. 1939 II, 230).

<sup>5)</sup> Atti X Congr. int. Chim., Roma 3, 178 [1938] (C. 1939 II, 3984).

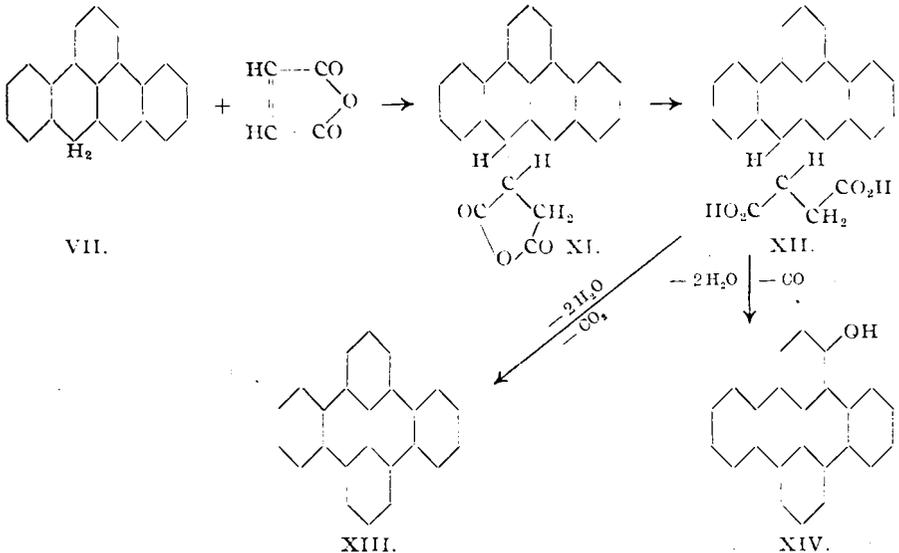
<sup>6)</sup> E. Clar u. Fr. Furnari, B. 65, 1420 [1932].

<sup>7)</sup> Übersicht s. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Verlag Springer, Berlin 1941, S. 80.



## 1,2,6,7-Dibenz-pyren (XIII).

Das im voranstehenden beschriebene 1,9,2,3-Dibenz-anthren (VII) läßt sich an seiner Methylengruppe mit Maleinsäureanhydrid zu dem Bernstein-säureanhydrid XI kondensieren. Diese Addition verläuft bemerkenswert glatt und ist nach 5 Stdn. in siedendem Xylol quantitativ.



Wird die Bernsteinsäure XII mit Natriumchlorid und Chlorzink verschmolzen, so wird leicht 1,2,6,7-Dibenz-pyren (XIII) erhalten. Dieser fast farblose, hochschmelzende Kohlenwasserstoff, der bereits von S. Sako<sup>6)</sup> auf kompliziertem Wege dargestellt worden ist, ist nun so bequem zugänglich.

<sup>6)</sup> Bull. chem. Soc. Japan 9, 55 [1934] (C. 1935 I, 1239).

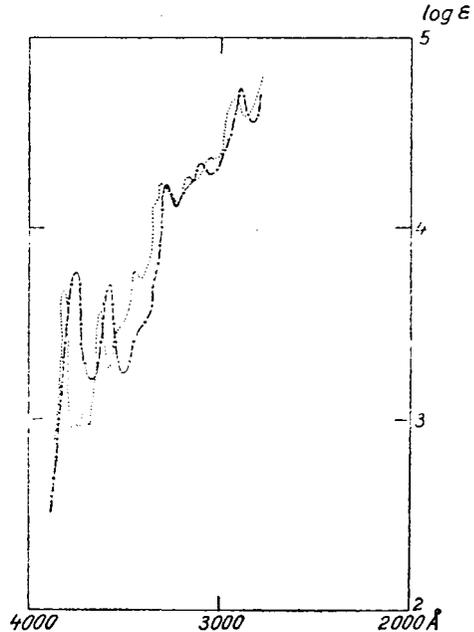
Neben dem 1,2,6,7-Dibenz-pyren (XIII) wird noch in wechselnden Mengen 3-Oxy-1,2,6,7-dibenz-pyren (XIV) erhalten. Letzteres dürfte demnach aus XII durch Abspaltung von CO und H<sub>2</sub>O entstanden sein. Diese Oxyverbindung wird vom 1,2,6,7-Dibenz-pyren durch ihre allerdings nur schwach phenolischen Eigenschaften abgetrennt. Sie löst sich erst in alkohol. Kali. Das Phenolat dissoziiert aber bereits beim Verdünnen mit Wasser.

In Abbild. 3 ist das Absorptionsspektrum des 1,9,2,3-Dibenz-anthrens neben dem des Di-Na-Salzes der [1,9,2,3-Dibenz-anthrenyl-(10)]-bernsteinsäure (XII) dargestellt. Das Spektrum der letzteren unterscheidet sich nur sehr wenig von dem des 1,9,2,3-Dibenz-anthrens (VII,) wodurch die Addition unter Wasserstoffverschiebung bewiesen und eine Dien-synthese ausgeschlossen wird.

Das Absorptionsspektrum des 1,2,6,7-Dibenz-pyrens (XIII) in Abbild. 4 ist bemerkenswerterweise von dem des 3-Oxyl-1,2,6,7-dibenz-pyrens nur wenig verschieden. Stark polare Gruppen wie das Hydroxyl pflegen sonst das Absorptionsspektrum eines aromatischen Kohlenwasserstoffes stark zu verändern und zu verwischen. Daß dies hier nicht der Fall ist, dürfte mit den anomal geringen phenolischen Eigenschaften des 3-Oxy-1,2,6,7-dibenz-pyrens im Zusammenhang stehen.

#### Naphtho-(1'.3':1.9)-anthren.

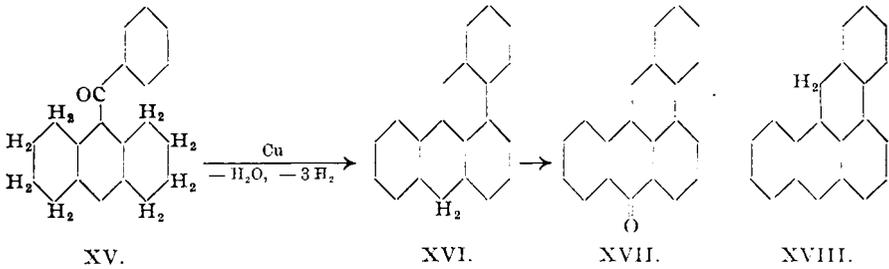
Läßt man auf 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken, so entsteht fast quantitativ 9-Benzoyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen (XV). Unter energischeren Bedingungen bildet sich das 9.10-Dibenzoyl-Derivat. Wird XV mit etwa 10% Kupferpulver der Pyrolyse bei 400° unterworfen, so bildet sich ein Kohlenwasserstoff-gemisch von unscharfem Schmelzpunkt, aus dem zunächst trotz aller Mühe nichts Reines erhalten werden konnte, bis es gelang, mit Maleinsäureanhydrid eine leichte Trennung herbeizuführen. Dabei zeigte sich, daß bei der Pyrolyse eine teilweise Umlagerung des Benzoyloktahydroanthracens XV in Benzoyloktahydrophenanthren VI stattfindet<sup>9)</sup>. Aus XV bildet sich Naphtho-(1'.3':1.9)-anthren (XVI), während VI 1,9,2,3-Dibenz-anthren (VII) liefert.



Abbild. 4. Absorptionsspektrum des 1,2,6,7-Dibenz-pyrens (XIII) in Benzol (—). Lage der Banden in Å: 3765, 3580; 3290, 3100; 2890.

Absorptionsspektrum des 3-Oxy-1,2,6,7-dibenz-pyrens (XIV) in Benzol (-----). Lage der Banden in Å: 3825, 3765, 3730, 3630, 3520, 3450; 3305, 3160, 3080; 2940.

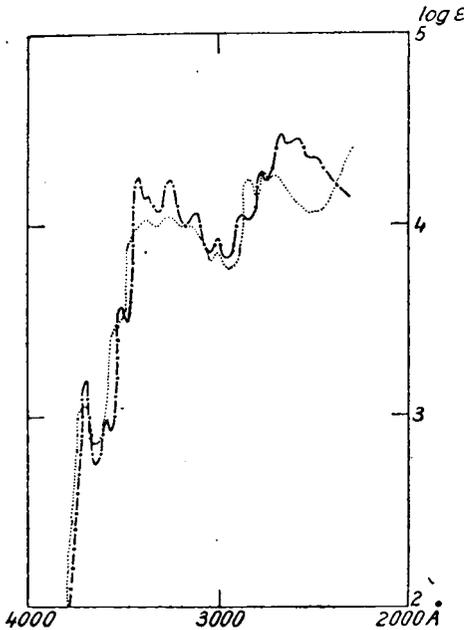
<sup>9)</sup> Vergl. die Umlagerung von Oktahydroanthracen in Oktahydrophenanthren sowie die der 9-Sulfonsäuren. G. Schroeter, B. **57**, 1990. 2003 [1924]; B. **60**, 2036 [1927].



Von diesen beiden Kohlenwasserstoffen reagiert das 1,9, 2,3-Dibenz-anthren (VII) leichter und quantitativ mit überschüssigem Maleinsäureanhydrid in siedendem Xylol. Da das Addukt in verd. Natronlauge löslich ist, läßt sich so leicht das Naphtho-(1'.3':1.9)-anthren (XVI) als Rückstand rein gewinnen. Sein Absorptionsspektrum (Abbild. 5) ist dem des 1,9, 2,3-Dibenz-anthrens ziemlich ähnlich, da ja beide Kohlenwasserstoffe Benzylphenanthrene sind.

Daraus ergibt sich auch, daß das Kondensationsprodukt nicht die an sich noch mögliche Formel des Anthracenderivates XVIII haben kann.

In siedendem Eisessig läßt sich Naphtho-(1'.3':1.9)-anthren mit Seleniger Säure fast quantitativ zu Naphtho-(1'.3':1.9)-anthron (XVII) oxydieren. Es ist dem 1,9, 2,3-Dibenz-anthron (VIII) recht ähnlich. Auch die in Abbild. 6 wiedergegebenen Absorptionsspektren der beiden Verbindungen stehen sich nahe und sind beide mit dem Spektrum des Benzanthrons<sup>10)</sup> verwandt.



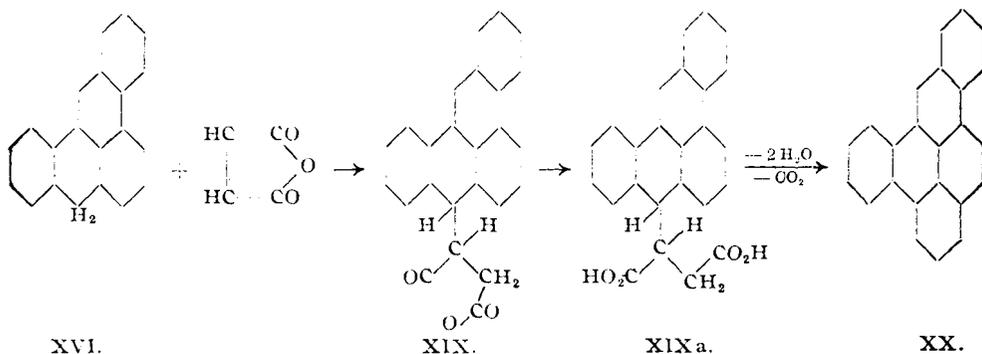
Abbild. 5. Absorptionsspektrum des Naphtho-(1'.3':1.9)-anthrens (XVI) in Alkohol (—). Lage der Banden in Å: 3695, 3590, 3500; 3410, 3250, 3110, 3010; 2870, 2760; 2660, 2580. Absorptionsspektrum des 1,9, 2,3-Dibenz-anthrens (VII) in Alkohol (.....). Lage der Banden in Å: 3720; 3390, 3270, 3020; 2850, 2760, 2690.

#### 1,2, 4,5-Dibenz-pyren.

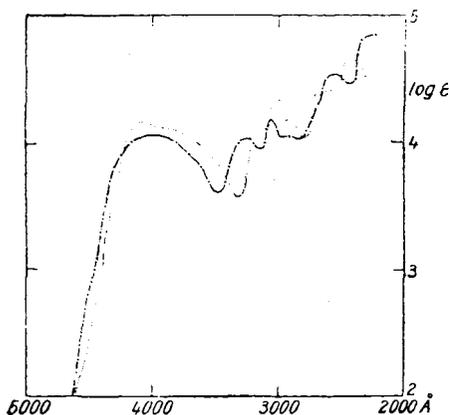
Läßt man, wie im vorangehenden Abschnitt beschrieben, auf das rohe Gemisch von 1,9, 2,3-Dibenz-anthren (VII) und Naphtho-(1'.3':1.9)-anthren (XVI) einen Überschuß von Maleinsäureanhydrid einwirken, so geht ersteres vollständig in Reaktion, während sich aus letzterem nur zu einem Teil das Bernsteinsäureanhydrid XIX bildet. Wird nun das Gemisch der beiden Bernsteinsäuren mit Natriumchlorid und Chlorzink verschmolzen, so ent-

<sup>10)</sup> E. Clar, B. 65, 852 [1932].

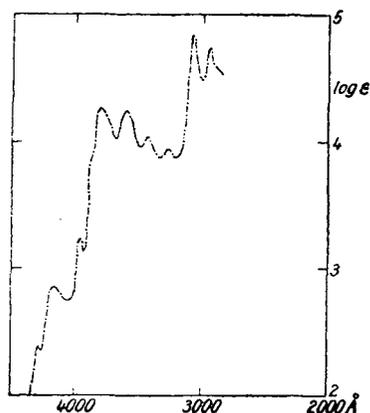
steht, wie bereits oben angegeben, aus [1,9, 2,3-Dibenz-anthrenyl-(10)]-bernsteinsäure (XII) 1,2, 6,7-Dibenz-pyren (XIII), während aus der Bernstein-säure XIXa 1,2, 4,5-Dibenz-pyren (XX) gebildet wird.



1,2,4,5-Dibenz-pyren (XX) läßt sich vom 1,2, 6,7-Dibenz-pyren (XIII) durch seine viel größere Löslichkeit in Xylol trennen und kann über das Pikrat weiter gereinigt werden.



Abbild. 6. Absorptionsspektrum des 1,9, 2,3-Dibenz-anthrons in Alkohol (—). Lage der Banden in Å: 4000, 3270, 3030, 2570. Absorptionsspektrum des Naphtho-(1'3': 1,9)-anthrons in Alkohol (.....). Lage der Banden in Å: 4040, 3180, 3030, 2900, 2410.



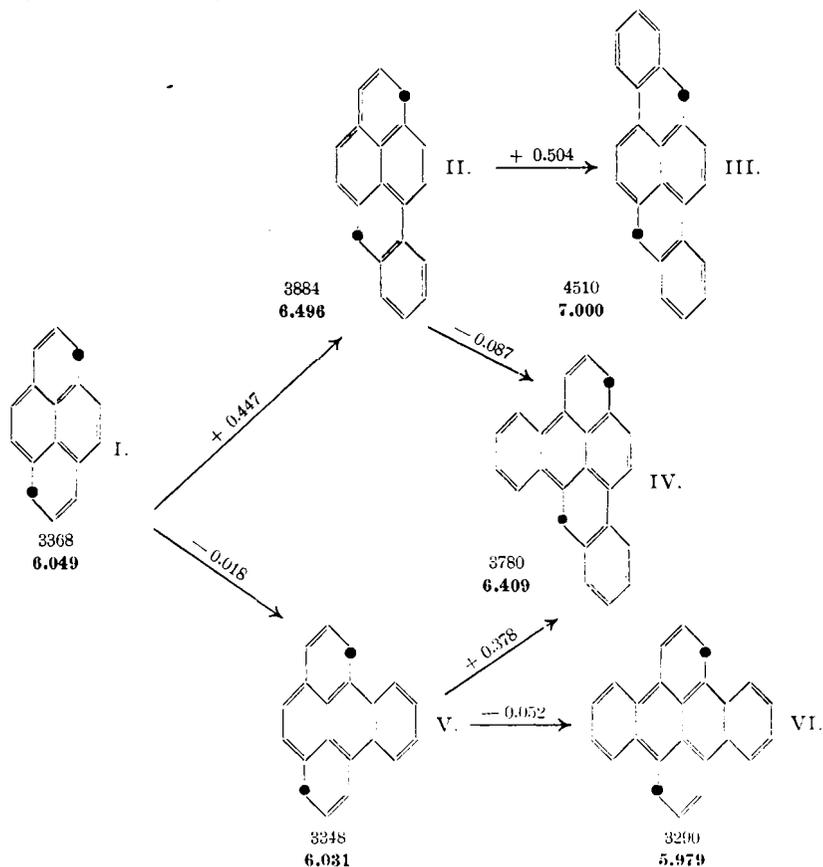
Abbild. 7. Absorptionsspektrum des 1,2, 4,5-Dibenz-pyrens in Benzol. Lage der Banden in Å: 4160, 3960; 3780, 3600, 3430, 3275; 3065, 2945.

Das Absorptionsspektrum des 1,2, 4,5-Dibenz-pyrens (XX), das wegen seiner Verwandtschaft mit 3,4- und 1,2, 3,4-Dibenz-pyren<sup>11)</sup> sehr wahrscheinlich cancerogene Eigenschaften haben dürfte, ist in Abbild. 7 wiedergegeben.

#### Der Anellierungseffekt der Pyrene.

Stellt man die *symm-pyr*-Formen der Benzologen der Pyrene einschließlich der bereits früher<sup>11)</sup> betrachteten Formen gegenüber, so erhält man folgendes Bild:

(Die erste Zahl ist die Wellenlänge ( $\lambda$ ) der ersten *symm-pyr*-Bande in Benzol, die zweite Zahl ist die Ordnungszahl der *symm-pyr*-Formen, die sich berechnet nach:  $K = \sqrt{R_{\text{symm-pyr}} \times \lambda}$ , worin  $R_{\text{symm-pyr}}$  die Konstante der *symm-pyr*-Reihe ist, welche  $1086500 \text{ cm}^{-1}$  beträgt und sich auf Benzol als Lösungsmittel bezieht.)



Vom Pyren (I) ausgehend kann man, wie bereits festgestellt<sup>11)</sup>, bei der Anellierung in 3,4- und 8,9-Stellung eine Zunahme der Ordnungszahl um je 0,5 KE (0,447 bzw. 0,504 KE) beobachten. Es ist dies die maximal wirkende, zum 3,4-Benz-pyren (II) und zum 3,4, 8,9-Dibenz-pyren (III) führende Anellierung. Sie entspricht der linearen Anellierung der *p*-Formen<sup>12)</sup>.

Im Gegensatz dazu ist der Anellierungseffekt in 1,2- und 6,7-Stellung nur gering und negativ. Auch hierin besteht Übereinstimmung mit den Beobachtungen in der *p*-Reihe<sup>12)</sup>. Der Übergang von Pyren (I) zum 1,2-Benz-pyren (V) und zum 1,2, 6,7-Dibenz-pyren bringt eine Abnahme der Ordnungszahl um  $-0,018$  bzw.  $-0,052$  KE. Diese Anellierungsrichtung ist die der minimalen Wirkung. Die Ungleichheit der beiden Effekte spricht für die

<sup>11)</sup> E. Clar, B. **68**, 1671 [1936].

<sup>12)</sup> E. Clar, B. **73**, 596 [1940].

unsymmetrische Verteilung der Doppelbindungen in den beiden horizontalen Ringen des Pyrens.

Beim 1.2, 4.5-Dibenz-pyren (IV) hat man nun eine Kombination der beiden Anellierungsrichtungen. So ist vom 3.4-Benz-pyren (II) her bei minimal wirkender Anellierung eine Abnahme der Ordnungszahl um  $-0.087$  KE und vom 1.2-Benz-pyren (V) her bei maximal wirkender Anellierung eine Zunahme der Ordnungszahl um  $0.378$  KE zu verzeichnen.

Durch diese Untersuchungen sind die Beobachtungen der Anellierungseffekte bei Pyrenen vervollständigt worden. Eine zusammenfassende Darstellung der Anellierungseffekte bei den *o*-Formen der Pyrene soll hier nicht gegeben werden, da dies bereits zum größten Teil früher geschehen ist<sup>13)</sup> und in manchen Fällen (z. B. beim 1.2, 6.7-Dibenz-pyren) keine übereinstimmenden *o*-Formen verglichen werden können.

### Beschreibung der Versuche.

1.2-Benz-pyren: 10 g der nach E. Clar<sup>1)</sup> aus Benzanthren und Maleinsäureanhydrid in siedendem Xylol dargestellten Benzanthrenyl-(10)-bernsteinsäure, 10 g Natriumchlorid und 50 g Chlorzink werden zusammen verrieben und unter Rühren innerhalb weniger Minuten auf  $300^{\circ}$  erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn die Schmelze nicht mehr schäumt. Nach dem Erkalten wird in verd. Salzsäure gelöst und der Rückstand nach dem Zerkleinern wiederholt mit verd. Natronlauge ausgekocht. Das Unlösliche sublimiert man im Vak. im  $\text{CO}_2$ -Strom bei etwa  $200-250^{\circ}$ . Das Sublimat krystallisiert man aus Alkohol, reinigt zur vollständigen Befreiung vom Perylen über das Pikrat und löst nochmals aus Alkohol und Benzol um. Aus Alkohol bei raschem Erkalten Prismen, bei langsamem Blättchen. Aus Benzol zentimetergroße 4-seitige Platten. Reines 1.2-Benz-pyren schmilzt in Übereinstimmung mit Cook u. Hewett<sup>3)</sup> bei  $178^{\circ}$  und löst sich in konz. Schwefelsäure ohne charakteristische Färbung. Perylenhaltiges 1.2-Benz-pyren löst sich langsam mit violetter Farbe. Dieselbe Lösungsfarbe gibt E. Ghigi<sup>5)</sup> für ihren Kohlenwasserstoff an.

9-Benzoyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren (VI): 62 g 1.2.3.4.5.6.7.8-Öktahydro-phenanthren<sup>14)</sup> und 50 g Benzoylchlorid werden in 300 ccm Benzol gelöst und unter Rühren mit 50 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Nachdem die lebhafte HCl-Entwicklung beendet ist, wird die orangerote Doppelverbindung mit verd. Salzsäure zerlegt und Dampf eingeleitet. Man kocht den Rückstand mit verd. Natronlauge aus und betupft das ungelöste Öl mit etwas Äther, wobei es zu einer fast farblosen Krystallmasse zerfällt. Aus Alkohol farblose Prismen, die bei  $92^{\circ}$  schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure gelb lösen.

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}$  (290.39). Ber. C 85.85, H 7.64. Gef. C 86.60, H 7.65.

1.9, 2.3-Dibenz-anthren (VII): 60 g des Ketons VI werden in einem Destillierkolben innerhalb von  $1\frac{1}{2}$  Stdn. mit 6 g Kupferpulver auf  $400^{\circ}$  erhitzt. Während des gelinden Siedens Abspaltung von Wasserstoff, Wasser und Benzaldehyd. Nach 28 g Vorlauf beginnt das Destillat im Ansatzrohr

<sup>13)</sup> E. Clar, B. **73**, 603 [1940].

<sup>14)</sup> Die Hydrierungen von Anthracen und Phenanthren wurden durch freundliche Vermittlung von Hrn. Dir. Dr. Hentrich ausgeführt, wofür auch hier bestens gedankt sei.

zu erstarren. Man destilliert nun aus der Destillationsapparatur nach Abkühlen bei 1 mm den Kohlenwasserstoff, der bei 290—310° übergeht. Nach nochmaligem Destillieren 25 g krystallin erstarrten Kohlenwasserstoffs. Aus Xylol feine, farblose Nadeln vom Schmp. 171—172.5° (evak. Röhrchen, unkor.), die sich in konz. Schwefelsäure rot mit roter Fluorescenz lösen. Wird insbesondere in feingepulverter Form durch Luft langsam oxydiert (C-Werte etwas zu niedrig).

$C_{21}H_{14}$  (266.32). Ber. C 94.70, H 5.30. Gef. C 94.02, H 5.01.

Pikrat: In siedendem Benzol gelöst, gibt der Kohlenwasserstoff mit überschüssiger Pikrinsäure ein Pikrat mit 2 Mol. Pikrinsäure. Nach den etwas zu niedrigen N-Werten scheint sich dieses schon beim Auswaschen mit Benzol etwas zu zersetzen. Schmp. 138 bis 139° (evak. Röhrchen).

$C_{33}H_{20}O_{14}N_6$  (724.54). Ber. N 11.60. Gef. N 10.83.

1,9,2,3-Dibenz-anthron (VIII): 5.3 g 1,9,2,3-Dibenz-anthron werden mit 3 g Seleniger Säure in 100 ccm Eisessig gekocht. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. filtriert man vom ausgeschiedenen Selen ab und läßt erkalten. Schöne lange, gelbe Nadeln, die zur Befreiung von Spuren Selen im Vak. im  $CO_2$ -Strom bei etwa 300° sublimiert werden. Das Sublimat liefert aus Xylol lange, gelbe Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure rot mit roter Fluorescenz lösen. Schmp. 215—216° (evak. Röhrchen, unkor.).

$C_{21}H_{12}O$  (280.31). Ber. C 89.98, H 4.32. Gef. C 90.01, H 4.36.

Oxydativer Abbau des 1,9,2,3-Dibenz-anthrons: 1,9,2,3-Dibenz-anthron wird in siedendem Eisessig gelöst, mit wenig Schwefelsäure und überschüssigem Chromsäureanhydrid in wenig Wasser versetzt. Man fällt das Oxydationsprodukt mit Wasser aus und extrahiert die Tetracenchinon-(5.12)-carbonsäure-(6) (IX) mit Natronlauge. Aus dem Filtrat wird sie mit Salzsäure gefällt und nach dem Trocknen mit Kupferpulver gemischt im Vak. im  $CO_2$ -Strom sublimiert. Aus Eisessig lange blaßgelbe Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure rotviolett lösen. Schmp. 281° (unkorr.). Der Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege erhaltenem Tetracenchinon X liegt entsprechend den Literaturangaben bei 281—282° (unkorr.).

[1,9,2,3-Dibenz-anthrenyl-(10)]-bernsteinsäureanhydrid (XII): 5 g 1,9,2,3-Dibenz-anthron und 5 g Maleinsäureanhydrid werden in 70 ccm Xylol 5 Stdn. gekocht. Man fügt dann verd. Natronlauge hinzu und treibt das Xylol mit Wasserdampf ab. Es wird bis auf eine geringe Trübung alles gelöst. Nach dem Filtrieren wird heiß mit Salzsäure versetzt. Die Bernsteinsäure fällt zunächst schmierig, alsbald aber krystallin aus. Ausb. 7.2 g. Zur Anhydrisierung wird sie 2-mal aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert. Farblose Nadeln oder Prismen, die bei 217—219° unter Braunwerden und Gasentwicklung schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst braun, dann violett lösen. Die freie Säure schmilzt bei 241—243° unter Gasentwicklung.

$C_{23}H_{16}O_3$  (364.38). Ber. C 82.40, H 4.43. Gef. C 82.44, H 4.35.

1,2,6,7-Dibenz-pyren (XIII): 2 g Dicarbonsäure XII, 2 g Natriumchlorid und 30 g Chlorzink werden unter Rühren auf 280° erhitzt. Die Schmelze ist erst rotbraun, wird dann heller und bildet zwei Schichten, in deren oberen der Kohlenwasserstoff bereits in der Hitze zu krystallisieren beginnt. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in verd. Salzsäure und

kocht den gepulverten Rückstand mit Natronlauge aus, wobei nur wenig in Lösung geht. Durch Sublimation im  $\text{CO}_2$ -Strom bei  $300^\circ$  1 mm lassen sich 0.5 g leichter flüchtiges, durch Spaltung entstandenes 1.9, 2.3-Dibenzanthren von 1 g einer schwerer flüchtigen, schön krystallisierten Fraktion trennen. Um dieses 1.2, 6.7-Dibenz-pyren von seiner 3-Oxy-Verbindung zu befreien, wird das gepulverte Sublimat 2-mal mit alkohol. Kalilauge ausgekocht. Man filtriert und sublimiert den Rückstand nochmals im Vak. im  $\text{CO}_2$ -Strom und krystallisiert schließlich aus Xylol. 1.2, 6.7-Dibenz-pyren bildet schöne farnkrautartige, blaßgelbe Blättchen, die bei  $340\text{--}342^\circ$  (evak. Röhrchen, unkor.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure langsam grün lösen. Schmp. nach Sako<sup>8)</sup>  $353\text{--}355^\circ$  (kor.)<sup>?)</sup>.

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}$  (302.35). Ber. C 95.33, H 4.67. Gef. C 95.39, H 4.70.

In siedendem Xylol bildet der schwerlösliche Kohlenwasserstoff mit überschüssiger Pikrinsäure versetzt nur teilweise ein in langen, roten, zersetzlichen Nadeln krystallisierendes Pikrat.

3-Oxy-1.2, 6.7-dibenz-pyren (XIV): Der, wie oben beschrieben, mit alkohol. Kalilauge erhaltene, filtrierte Auszug wird heiß mit Salzsäure versetzt, das Ausgeschiedene abfiltriert und bei 1 mm im  $\text{CO}_2$ -Strom bei etwa  $300^\circ$  sublimiert. Aus Xylol ganz blaßgelbe, kurze derbe Nadeln, die bei  $313$  bis  $316^\circ$  (evak. Röhrchen, unkor.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure langsam grün lösen.

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}$  (318.35). Ber. C 90.54, H 4.43. Gef. C 90.00, H 4.42.

Der Anteil an 3-Oxy-1.2, 6.7-dibenz-pyren in dem Produkt der Schmelze wechselt. Es wurden auch Natriumchlorid-Chlorzink-Schmelzen ausgeführt, die nur 1.2, 6.7-Dibenz-pyren ergaben.

9-Benzoyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen (XV): 90 g 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen<sup>14)</sup> und 70 g Benzoylchlorid in 300 ccm Benzol werden unter Kühlung und Rühren mit 70 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Nachdem bei Zimmertemperatur die HCl-Entwicklung aufgehört hat, wird die orangerote Doppelverbindung mit verd. Salzsäure zerlegt und Dampf eingeleitet. Den Rückstand kocht man mit verd. Natronlauge aus und bringt ihn, wenn nötig durch Betupfen mit Äther, zum krystallinen Erstarren. Ausbeute quantitativ. Aus Alkohol farblose Prismen, die bei  $114^\circ$  schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure orangegelb lösen.

$\text{C}_{31}\text{H}_{22}$  (290.39). Ber. C 86.85, H 7.64. Gef. C 87.09, H 7.86.

9.10-Dibenzoyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen: 29 g Benzoyloktahydroanthracen und 20 g Benzoylchlorid in 100 ccm Tetrachloräthen werden mit 30 g Aluminiumchlorid versetzt. Die träge Chlorwasserstoffabspaltung wird durch 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad beschleunigt. Nach dem Zerlegen und Einleiten von Dampf wird der Rückstand mit verd. Natronlauge behandelt und mit Äther verrieben. Nachdem man das Gemisch einige Zeit der Krystallisation überlassen hat, wird abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausb. 6 g.

Man kann auch so verfahren, daß man Oktahydroanthracen in Lösung von Schwefelkohlenstoff mit überschüss. Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid unter Erwärmen zur Reaktion bringt und in derselben Weise aufarbeitet. Das Rohprodukt ist aber eher weniger rein und die Ausbeute nicht besser.

Aus Xylol bildet das 9,10-Dibenzoyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen ganz blaßgelbe, derbe Krystalle, die bei 272—273° (evak. Röhrchen, unkor.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure gelb lösen.

$C_{28}H_{18}O_2$  (394.49). Ber. C 85.24, H 6.64. Gef. C 85.34, H 6.72.

Naphtho-(1'.3':1.9)-anthren (XVI): 130 g 9-Benzoyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen werden mit 13 g Kupferpulver in einem Destillierkolben zum gelinden Sieden erhitzt (etwa 400°). Es wird Wasser und ein nach Benzaldehyd riechender Vorlauf abgespalten. Nachdem ungefähr die ber. Menge Wasserstoff entwickelt worden ist, läßt man etwas erkalten und destilliert bei 1 mm das Kohlenwasserstoffgemisch. 80 g Destillat, das durch nochmalige Destillation bei 1 mm nochmals zerlegt wird: 1) Sdp.<sub>1</sub> 240—260°, 35 g, 2) Sdp.<sub>1</sub> 260—270°, 32 g.

Die höher siedende Fraktion wird mit 30 g Maleinsäureanhydrid in 100 ccm Xylol 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man mit verd. Natronlauge und treibt das Xylol mit Wasserdampf ab. Die alkal. Lösung wird abgetrennt und, wie weiter unten angegeben, auf 1,2, 4,5-Dibenz-pyren verarbeitet. Der Rückstand wird mit etwas Äther zur Krystallisation gebracht und mit Äther gewaschen. Aus Alkohol schöne, lange, farblose Nadeln (4 g), die bei 128—129° (evak. Röhrchen, unkor.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure rot mit roter Fluorescenz lösen. In dünner Schicht erscheint diese Lösung grün. Da das Naphtho-(1'.3':1.9)-anthren gegen Luft etwas empfindlich ist, muß man zu langes Stehenlassen der Lösungen vermeiden und die Krystalle am besten unter Vak. einschmelzen. Die Analysesubstanz war feingepulvert einige Tage der Luft ausgesetzt gewesen (zu niedriger C-Wert).

$C_{21}H_{14}$  (266.32). Ber. C 94.70, H 5.30. Gef. C 93.88, H 5.49.

Pikrat: In siedendem Benzol gelöst, gibt Naphtho-(1'.3':1.9)-anthren mit überschüssiger Pikrinsäure versetzt ein Pikrat mit 1 Mol. Säure.

$C_{27}H_{17}O_7N_3$  (495.43). Ber. N 8.48. Gef. N 8.55.

Naphtho-(1'.3':1.9)-anthron (XVII): 2 g Naphtho-[1'.3':1.9]-anthren werden in 100 ccm Eisessig gelöst und in der Hitze mit 1 g Seleniger Säure versetzt. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen wird vom abgeschiedenen Selen abfiltriert und krystallisieren gelassen. Die langen gelben Nadeln werden zur Abtrennung von noch anhaftendem Selen bei 1 mm im  $CO_2$ -Strom bei etwa 250° sublimiert. Das Sublimat löst man aus Eisessig um. Lange, gelbe Nadeln. In Eisessig grüne Fluorescenz. Schmp. 229° (evak. Röhrchen, unkor.). Lösung in konz. Schwefelsäure rot mit roter Fluorescenz.

$C_{21}H_{12}O$  (280.31). Ber. C 89.98, H 4.32. Gef. C 89.45, H 4.26.

1,2, 4,5-Dibenz-pyren (XX): Die alkalische Lösung von der Reaktion mit Maleinsäureanhydrid bei der Darstellung des Naphtho-(1'.3':1.9)-anthrens wird mit Salzsäure versetzt, wobei sich 27 g eines Gemisches von Bernsteinsäuren abscheiden. Diese werden mit 30 g Natriumchlorid und 150 g Chlorzink innerhalb  $\frac{1}{4}$  Stde. unter Rühren auf 290° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in verd. Salzsäure aufgelöst und der Rückstand feingepulvert wiederholt mit verd. Natronlauge ausgekocht. Der gewaschene Rückstand wird im  $CO_2$ -Strom bei 1 mm und etwa 280° sublimiert. Das Sublimat krystallisiert man fraktioniert aus Xylol um, wobei sich das viel schwerer lösliche 1,2, 6,7-Dibenz-pyren zuerst ausscheidet, während das 1,2, 4,5-Dibenz-

pyren in der Mutterlauge verbleibt. Der durch Einengen gewonnene Kohlenwasserstoff wird in Benzol in das in roten Nadeln kristallisierende Pikrat verwandelt, dieses mit Ammoniak zerlegt und der Kohlenwasserstoff nochmals aus wenig Xylol umkristallisiert. 1,2,4,5-Dibenz-pyren bildet blaßgelbe Krystalle, die bei 225° (evak. Röhrchen, unkorrt.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst rot, dann braun lösen.

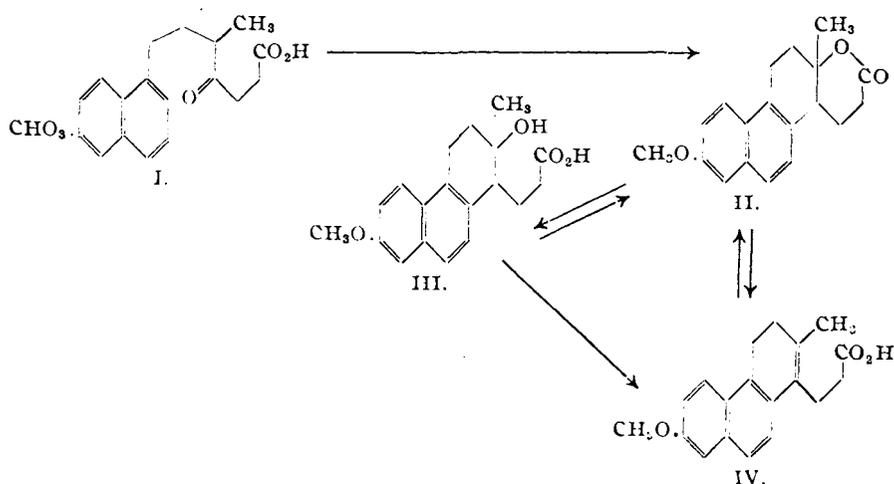
$C_{24}H_{14}$  (302.35). Ber. C 95.33, H 4.67. Gef. C 94.98, H 4.83.

### 95. Gerhardt Haberland: Versuche zur Synthese natürlicher Sterine, V. Mitteil.: 1.2.3.4.1'.2'-Hexahydro-4-oxo-6-methoxy-1'-methyl-benzanthren-(1.9).

(Eingegangen am 14. April 1943.)

In den letzten beiden Mitteilungen<sup>1)</sup> dieser Reihe war die Frage offen geblieben, ob die dort beschriebenen oestrogen stark wirksamen Oxyketone der Cyclopentenophenanthren- oder der Benzanthren-Reihe angehören. Es sollen zunächst noch zwei Angaben aus diesen Mitteilungen berichtigt werden. Dort sind insgesamt drei Lactone der Formel  $C_{19}H_{20}O_3$  beschrieben. Inzwischen hat sich herausgestellt, daß nur ein Stoff dieser Formel als Lacton angesehen werden kann, während die anderen beiden freie Säuren sind. Der Irrtum kam dadurch zustande, daß die Natriumsalze dieser Säuren auch in sehr verd. Sodalösung sehr schwer löslich sind. Prüft man aber die Löslichkeit in *n*-Ammoniak, so lösen sich die Säuren  $C_{19}H_{20}O_3$  glatt auf, während das Lacton ungelöst bleibt. Ein weiteres Argument ist die Umsetzung mit Diazomethan; die beiden Säuren werden verestert, das Lacton bleibt unangegriffen.

Die Gewinnung dieser Stoffe stellt sich nun folgendermaßen dar: Die aus Methoxynaphthylbuttersäure über das Diazoketon, Bromketon und Umsetzung mit Natriummalonester erhaltene Ketosäure I<sup>2)</sup> gibt mit konz. Schwefelsäure das Lacton II vom Schmp. 198°. Durch Auflösen des Lactons in siedender Alkalilauge und Ansäuern der stark verdünnten wäßrigen Lösung



<sup>1)</sup> B. 72, 1215, 1222 [1939].    <sup>2)</sup> B. 72, 1217 [1939].