

Wie die Analyse zeigt, wird durch das Lösen in *n* NaOH die Carbäthoxy-Gruppe verseift; es liegt das Oxim der dem Ester V entsprechenden Carbonsäure vor.

$C_{10}H_{12}O_3N_2$ (208.2) Ber. C 57.68 H 5.32 N 13.51
Gef. „ 57.70, 57.95 „ 5.54, 5.65 „ 13.61.

Aus dem wäbr.-alkohol. Filtrat der Oxim-Darstellung fällt beim Verdünnen mit Wasser das gesuchte Oxim des Esters als bald krystallisierendes Öl aus; aus verd. Methanol 0.15 g vom Schmp. 151–153°.

$C_{12}H_{16}O_3N_2$ (236.3) Ber. C 61.01 H 6.78 N 11.86 Gef. C 61.15 H 6.89 N 11.87.

2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (VII): 5 g. Aminomethylen-aceton werden unter Kühlung durch eine Kältemischung mit 9.2 g α -Äthyliden-acetessigester vermischt über Nacht in den Eisschrank gestellt. Am nächsten Morgen ist eine viscose Flüssigkeit entstanden, die nunmehr mehrere Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt wird. Nach dem Abkühlen tritt beim Verreiben mit Äther Krystallisation ein. Durch Umkrystallisieren aus Äther erhält man 3.4 g feiner, fast farbloser Kryställchen vom Schmp. 115°.

$C_{12}H_{17}O_3N$ (223.3) Ber. OC_2H_5 20.18 Gef. OC_2H_5 20.2.

8.5 g der Dihydroverbindung werden in 100 ccm 10-proz. Salzsäure suspendiert und allmählich unter Kühlung mit einer Lösung von 3 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser versetzt, wodurch alsbald völlige Lösung eintritt. Nach $\frac{1}{4}$ stdg. Stehenlassen erhält man in üblicher Weise aus dieser Lösung 7 g eines farblosen, bei 147°/4 Torr siedenden Öls, das leicht krystallisiert; zur Umwandlung in das Oxim wird die so erhaltene Verbindung VII in wäbr.-alkohol. Lösung mit 4.9 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 5.6 g Natriumacetat 3 Stdn. auf dem Wasserbad behandelt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein Öl aus, das leicht krystallisiert; aus verd. Methanol 3.5 g feine Kryställchen vom Schmp. 122–123°. Gibt mit dem Oxim von V (Schmp. 151–153°) starke Schmp.-Erniedrigung.

$C_{12}H_{16}O_3N_2$ (236.3) Ber. C 61.01 H 6.78 N 11.86
Gef. „ 61.34, 61.10 „ 7.02, 6.80 „ 12.16.

9. Erich Clar: Synthesen von Benzologen des Perylen und Bisanthens. (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XLVIII. Mittel.).

(Mitbearbeitet von H. Frömmel.)

[Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke A.G.]

(Eingegangen am 27. August 1947.)

1.2,7,8-Dibenz-perylen wird aus 1-Chlor-anthron-(10) dargestellt; 1.2,11,12-Dibenz-perylen wird durch Reduktion von 1.2,11,12-Dibenz-perylen-chinon-(3.10) gewonnen und mit Maleinsäureanhydrid zur Reaktion gebracht.

1.2,10,11-Dibenz-perylen läßt sich durch Kondensation von 10,10-Dichlor-anthron-(9) mit Phenanthren herstellen; wird bei dieser Synthese Naphthalin an Stelle von Phenanthren verwendet, so führt sie zum 1.2-Benz-perylen; ein Dibenz-terrylen-chinon wird als Nebenprodukt erhalten.

1.12,2,3,8,9-Tribenz-perylen wird durch Kondensation von 2,3,8,9-Dibenz-perylen mit Maleinsäureanhydrid und Chloranil als Oxydationsmittel dargestellt.

1.12,5,6,7,8-Tribenz-perylen, Bisanthen (*meso*-Naphtho-dianthren) und 1.14-Benz-bisanthen werden durch ein neues Reduktionsverfahren aus ihren Chinonen erhalten. Das letztgenannte reagiert einmal, Bisanthen zweimal mit Maleinsäureanhydrid in siedendem Nitrobenzol. Die erhaltenen Polycarbonsäuren lassen sich zu 1.14,7,8-Dibenz-bisanthen, genannt Ovalen, decarboxylieren.

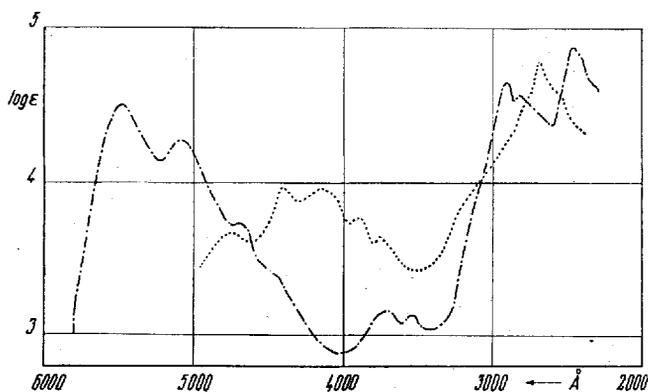
Die Absorptionspektren der Kohlenwasserstoffe werden wiedergegeben.

Im Verlauf meiner Untersuchungen über aromatische Kohlenwasserstoffe war es notwendig, den Anellierungseffekt in der Perylen- und Bisanthenreihe

zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden eine Anzahl neuer Benzologen dargestellt und ihre Absorptionsspektren aufgenommen. Die theoretischen Folgerungen werden in anderem Zusammenhang gebracht werden.

Nach den Angaben von R. Scholl, H. K. Meyer und W. Winkler¹⁾ sollte 1.2,7.8-Dibenz-perylen bereits bekannt sein. Die von diesen Autoren für den untersuchten Kohlenwasserstoff angegebenen Eigenschaften (dunkelgelbe Nadeln) schließen jedoch die ihm zugeschriebene Konstitution aus.

Wir haben den violetten, kupferglänzenden Kohlenwasserstoff durch Zinkstaubschmelze, oder noch besser nach einem Verfahren dargestellt, bei dem 1.2,7.8-Dibenz-perylen-chinon-(3.9) (II) mit feuchtem Pyridin, etwas Essigsäure und Zinkstaub zu einem noch nicht näher zu formulierenden Produkt reduziert wird, das beim Erhitzen Wasser abspaltet und in 1.2,7.8-Dibenz-perylen (III) übergeht. Dieses ist in seinen roten Lösungen sehr empfindlich gegen Luft und Licht, weshalb die Aufnahme seines Absorptionsspektrums mit Schwierigkeiten verbunden ist (Abbild. 1). Die Absorptionskurve des gelben



Abbild. 1. Absorptionsspektrum des 1.2,7.8-Dibenz-perylens in Methylalkohol ———. Lage der Banden in Å: 5460, 5050, 4680; 3710, 3530; 2900, 2820; 2450; Lage der Banden in Benzol: 5580, 5160, 4780; 3710, 3530. Absorptionsspektrum nach der Photooxydation in Methylalkohol ······. Lage der Banden in Å: 4780, 4380, 4130, 3930, 3750; 2680.

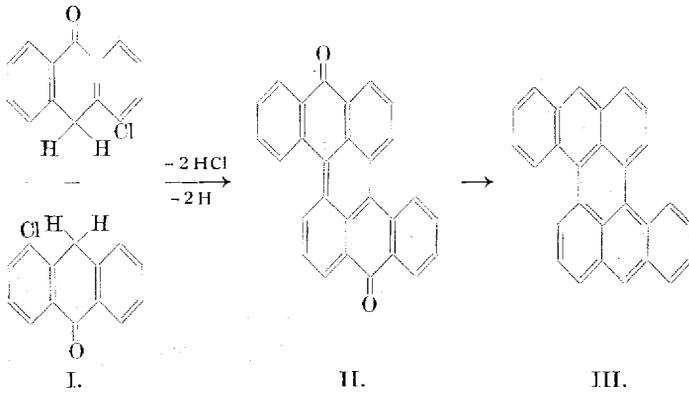
Produkts der Photooxydation ist ebenfalls in Abbild. 1 wiedergegeben. In Lösung wird 1.2,7.8-Dibenz-perylen auch durch Maleinsäureanhydrid leicht entfärbt.

Das bereits auf verschiedenen Wegen erhaltene^{1,2)}, auch als *hetero-Coer-*

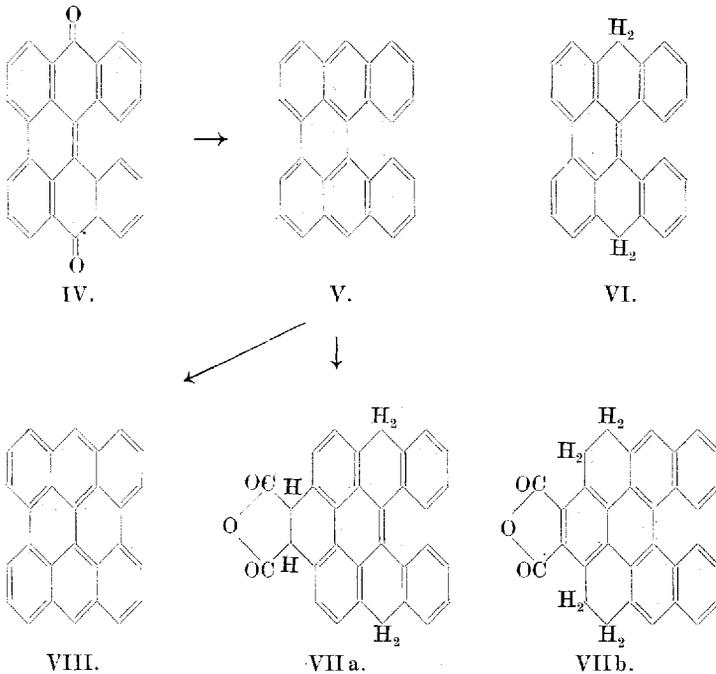
¹⁾ A. 494, 201 [1932]; vergl. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer-Verlag, 1941, S. 233.

²⁾ I. G. Farbenindustrie A.G., Dtsch. Reichs-Pat. 566 518 [1930]; 571 523, 568 034, 577 560, 580 010 (C. 1932 II, 1526, 3790; 1933 II, 620); E. I. du Pont de Nemours & Co., Amer. Pat. 1 991 687 [1933] (C. 1935 II, 2454).

anthron bezeichnete 1,2,7,8-Dibenz-perylen-chinon-(3,9) (II) wurde nach einem verbesserten Verfahren dargestellt:



1-Chlor-anthron-(10) (I) wurde nach E. de Barry Barnett und M. A. Matthews³⁾ gewonnen, wobei es sich aber empfiehlt, an Stelle des Zinns bei der Reduktion das leichter verfügbare Zink zu verwenden.



Nach einer Notiz von I. Heilbron in einer Arbeit von A. G. Perkin und N. H. Haddock⁴⁾ verwandelt sich Chloranthron beim Erhitzen auf 240° in

³⁾ Journ. chem. Soc. London **123**, 2549 [1923].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **1933** 1515.

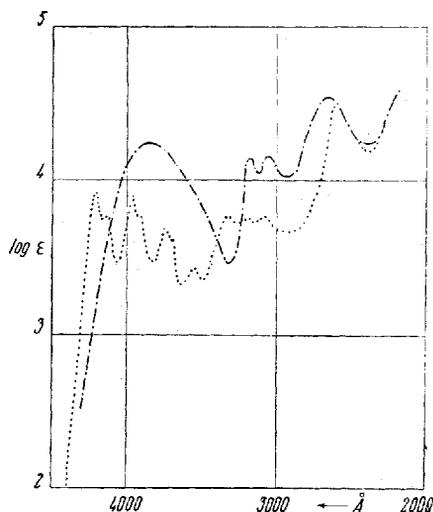
einen purpurnen Farbstoff, der nach dem Autor wahrscheinlich 1,2,7,8-Dibenz-perylen-chinon-(3.9) (II) sein soll. Wir haben gefunden, daß die Ausbeute an dieser Verbindung allerdings nur gering ist; gute Ausbeuten erhält man aber, wie wir schon früher fanden, in einer Schmelze von Chlorzink und Pyridin. Das dabei zunächst entstehende Hydrochinon wird bei der Aufarbeitung durch Luft oxydiert.

Das ebenfalls in der roten Lösung sehr licht- und luftempfindliche violette 1,2,11,12-Dibenz-perylen(V) hatten wir bereits einige Jahre, bevor es von H. Brockmann, Fr. Pohl, K. Maier und M. N. Hadschad beschrieben wurde⁵⁾, dargestellt⁶⁾. Es läßt sich genau wie 1,2,7,8-Dibenz-perylen durch Zinkstaubschmelze oder Pyridin-Zinkstaub-Essigsäure-Reduktion von Helianthron (IV) herstellen. Hinzuzufügen ist noch, daß — insbesondere, wenn die Reduktionen zu energisch ausgeführt werden — sich nebenher eine blaßgelbe schwerer lösliche Dihydroverbindung in beträchtlicher Menge bildet, für die man wohl die Formel VI annehmen darf, obwohl das eigenartig verschwommene Absorptionsspektrum (Abbild. 2) zur Konstitutionsermittlung nicht ohne weiteres verwendbar ist.

Das Dihydrodibenzperylen läßt sich durch Sublimieren im Vakuum im Kohlendioxid-Strom über Kupferpulver, zwar dehydrieren, doch entsteht neben V auch eine beträchtliche Menge Bisanthen (VIII).

1,2,11,12-Dibenz-perylen (V) reagiert sehr leicht mit Maleinsäureanhydrid. Man kann dazu auch die Dihydroverbindung verwenden, wenn man sie in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid in siedendem Xylol oder Essigsäureanhydrid mit Chloranil dehydriert.

Für das Addukt könnte man, da im Absorptionsspektrum (Abbild.2) eine oberflächliche Ähnlichkeit mit der Dihydroverbindung VI besteht, eine analoge Formulierung VIIa annehmen, doch hat die Formel VIIb den Vorteil, daß in ihr mehr rein aromatische Benzolkerne enthalten sind. Die Verbindung ist insofern von Interesse, als hier das erstmalig das primäre Addukt von Maleinsäureanhydrid an ein Perylen-Derivat gefaßt werden konnte, das sonst beim



Abbild. 2. Absorptionsspektrum von 3.10-Dihydro-1,2,11,12-dibenz-perylen (VI) in Alkohol — — —. Lage der Banden in Å: 3840; 3185, 3060; 2660; Lage der Banden in Benzol in Å: 3880; 3220, 3080. Absorptionsspektrum des Dinatriumsalzes der Tetrahydro-1,2-, 6,7,11,12-tribenz-perylen-dicarbonsäure-(1',2') von VIIa oder VIIb in 50-proz. Alkohol..... Lage der Banden in Å: 4210, 3970, 3760, 3560; 3340, 3220, 3110; 2620.

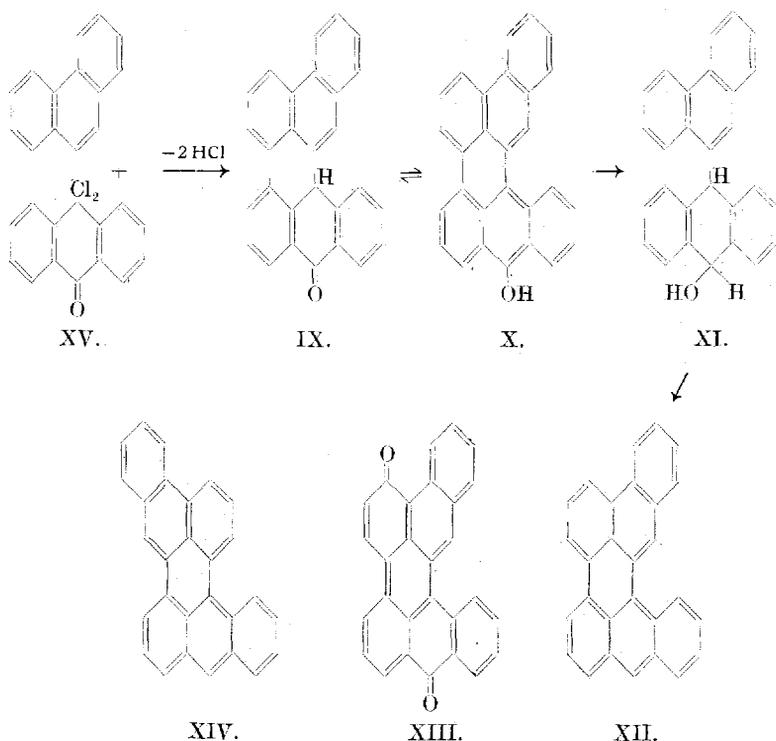
⁵⁾ A. 553, 14 [1942].

⁶⁾ E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer-Verlag, 1941, S. 235.

Arbeiten in siedendem Nitrobenzol mit oder ohne Dehydrierungsmittel dehydriert wird⁷⁾.

In früheren Arbeiten wurde festgestellt, daß sich Benzophenonchlorid nicht nur zu Friedel-Craftsschen Reaktionen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen verwenden läßt, sondern, daß es in geeigneten Fällen in derselben Reaktion auch Ringschlüsse gibt, die zu neuen kondensierten Kohlenwasserstoffen führen⁸⁾. Wie wir nun gefunden haben, läßt sich Benzophenonchlorid dabei auch durch 10.10-Dichlor-anthron-(9) (XV) ersetzen. Damit ergeben sich wieder eine Anzahl von Möglichkeiten zum Aufbau aromatischer Ringsysteme, von denen wir hier die Kondensation mit Phenanthren beschreiben.

Läßt man Dichloranthron (XV) in Benzol und in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Phenanthren wirken, so erhält man ein gelbbraunes Kondensationsprodukt, das nach dem Ergebnis der Elementaranalyse ein Atom Sauerstoff enthält. Erst nach dem Kochen mit Pyridin löst es sich in verd. Natronlauge



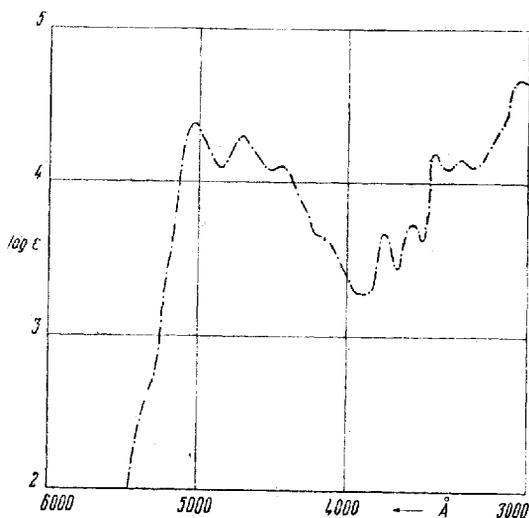
mit blaugrüner Farbe, die beim Schütteln mit Luft verschwindet und sich mit Natriumdithionit zurückrufen läßt. Mit alkohol. Kalilauge läßt sich infolge der Schwerlöslichkeit des Phenolats, insbesondere, wenn man ein umkrystallisiertes Produkt anwendet, keine vollständige Umwandlung erzielen; nach diesen Eigenschaften kann wohl kein Zweifel mehr bestehen, daß die

⁷⁾ E. Clar, B. **65**, 846 [1932].

⁸⁾ E. Clar, B. **63**, 512 [1930]; **69**, 1685 [1936]; **81**, 520 [1948].

Verbindung die Ketoform IX des 3-Oxy-1.2,10.11-dibenz-perylens (X) ist. Wird die rote Lösung von IX in Pyridin, die offenbar auch X enthält, unter Zusatz von Zinkstaub und schwach verdünnter Essigsäure reduziert, so wird sie nahezu farblos und läßt beim Verdünnen mit Wasser fast farblose, gegen Luft empfindliche Nadeln ausfallen, denen wahrscheinlich die Konstitution XI zukommt, da sie beim Sublimieren i. Vak. das ziegelrote 1.2,10.11-Dibenz-perylen (XII) ergeben. Da die Verbindung durch lineare und angulare Anellierung entstanden ist, zeigt sie die Empfindlichkeit gegen Luft und Licht, die große Löslichkeit und die geringe Krystallisationsfähigkeit nicht mehr in dem Maße wie die rein linearen Benzologen des Perylens.

Die Synthese schließt allerdings die Bildung des 1,2,8,9-Dibenz-perylens (XIV) nicht aus, doch ist diese unwahrscheinlich, da der Kohlenwasserstoff bei der Oxydation mit Selendioxyd in Eisessig ein violettes Chinon gibt, das also seiner Farbe nach dem violetten Perylenchinon-(3.9)⁹ näher steht als dem gelben Perylenchinon-(3.10)¹⁰. Auch das Ergebnis der Analyse des Absorptionsspektrums (Abbild. 3) spricht mehr für XII als für XIV.



Abbild. 3. Absorptionsspektrum des 1,2,10,11-Dibenz-perylens in Benzol.
Lage der Banden in Å: 5025, 4710, 4460; 3760, 3670; 3410, 3230, 2880.

Eine analoge Synthese wie die vorstehend beschriebene läßt sich auch mit Naphthalin an Stelle von Phenanthren ausführen. Die Einwirkung von *meso*-Dichloranthron (XV) auf Naphthalin in Benzol i. Ggw. von Aluminiumchlorid ergibt ein 3-Oxy-1.2-benz-perylen (XVI), das etwas stärker phenolische Eigenschaften hat als das Kondensationsprodukt der Synthese unter Verwendung von Phenanthren, da es sich bereits in verd. Natronlauge löst. Da die rote Oxyverbindung ebenso wie die anderen Verbindungen dieser Reihe nur geringe Neigung zur Krystallisation zeigt und außerdem recht empfindlich

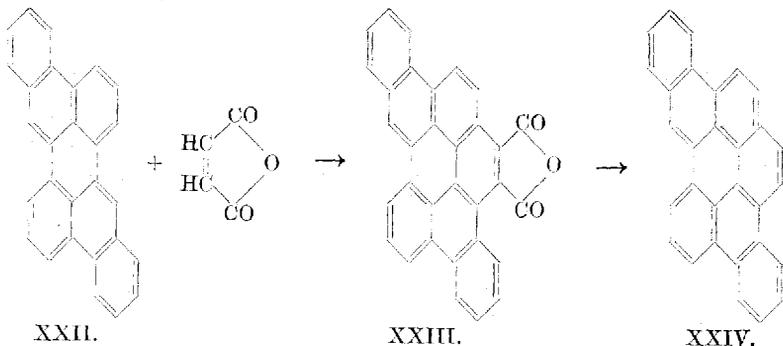
⁹) A. Zinke u. Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 40, 405 [1919]; 44, 365 [1923].

¹⁰) A. Zinke u. Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 52, 13 [1929]; B. 58, 2386 [1925].

geschmolzenen Sublimat, das nach den Absorptionsbanden bei 5110 und 4780 Å aus 1.2-Benz-perylen (XVIII) bestand. Es gelang uns bei den zur Verfügung stehenden Mengen, die wegen der Schwierigkeit der Reindarstellung des Benzperylenchinons nicht groß waren, und wegen der großen Löslichkeit und geringen Krystallisationsfähigkeit des 1.2-Benz-perylens nicht, den Kohlenwasserstoff in krystallisierter Form zu erhalten.

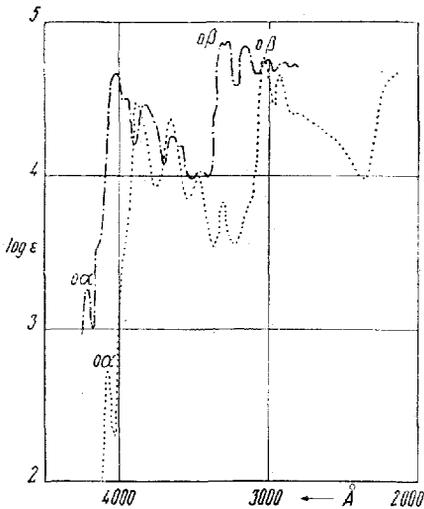
Neben dem 3-Oxy-1.2-benz-perylen (XVI) beobachtet man bei der Kondensation stets noch ein sehr schwerlösliches blaues, in Alkalilauge grün lösliches Produkt, das nach seinen Eigenschaften ein Hydrochinon darstellt. Es läßt sich in siedendem Nitrobenzol zu einem blauen, ebenfalls sehr schwer löslichen Chinon oxydieren. Wenn auch kein Zweifel bestehen kann, daß sich hier zwei Moleküle Dichloranthron mit einem Molekül Naphthalin kondensiert haben, so sind doch dabei zwei Möglichkeiten der Kondensation vorhanden, je nachdem, ob diese direkt zweimal an Naphthalin stattfindet, oder ob Dichloranthron auf bereits gebildetes 3-Oxy-1.2-benz-perylen (XVI) einwirkt. Im erstgenannten Fall wird die Kondensation in 1,5-Stellung des Naphthalins eintreten und zum 1.2,9,10-Dibenz-terrylenchinon-(3.11) (XIX) führen, im zweiten Fall durch Einwirkung auf die 9-Stellung von XVI zum 1.2,13,14-Dibenz-terrylenchinon-(3.12) (XX). Unter Berücksichtigung des Umstands, daß das schwerlösliche Kondensationsprodukt auch bei Anwendung eines Überschusses an Naphthalin entsteht und bei der hohen Reaktivität des 3-Oxy-1.2-benz-perylens scheint uns die letztgenannte Möglichkeit die größere Wahrscheinlichkeit für sich zu haben.

Reduziert man das Chinon nach dem Pyridin-Zinkstaub-Essigsäure-Verfahren, so erhält man ein schwerlösliches violettes Produkt, das wie die anderen Reduktionsprodukte dieser Methode in hochsiedenden Lösungsmitteln Wasser abspaltet und offenbar auch hier den Grundkohlenwasserstoff gibt. Dieser ist erwartungsgemäß noch viel empfindlicher als die linearen Dibenzperylene, denn die ihm zugehörigen Absorptionsbanden verschieben sich, selbst wenn die Lösung in 1-Methyl-naphthalin oder Xylol i.Hochvak. eingeschmolzen wird, bei



der Betrachtung innerhalb einiger Minuten nach Rot. Immerhin ist es möglich, die ersten beiden Banden noch genau okular zu messen. Sie liegen in Xylol bei 6200 und 5700 Å und in 1-Methyl-naphthalin bei 6360 und 5820 Å; während der Belichtung verschieben sie sich um über 100 Å nach Rot.

Durch Decarboxylierung der Dicarbonsäure von XXIII mit Natronkalk wurde der bisher unbekannte Kohlenwasserstoff 1.12,2.3,8.9-Tribenz-

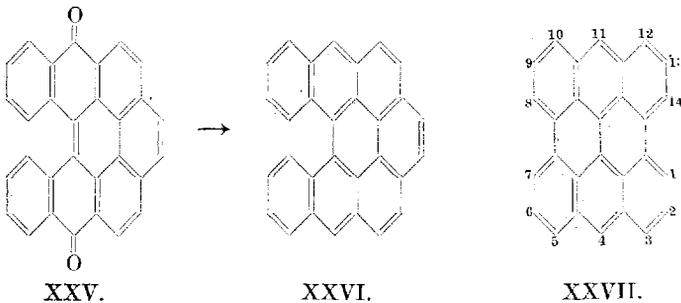


Abbild. 4. Absorptionsspektrum des 1.12,2.3,8.9-Tribenz-perylens in Benzol ———. Lage der Banden in Å: 4210; 4020, 3920, 3630, 3440; 3290, 3155, 3030, 2910. Absorptionsspektrum des 1.12-Benz-perylens in Benzol, ab 2800 Å in Alkohol Lage der Banden in Å: 4065; 3875, 3670, 3480, 3310; 3030, 2920 in Benzol.

perylen (XXIV) gewonnen (Absorptionsspektrum vergl. Abbild. 4). Die Dicarbonsäure von XXIII wurde bereits früher¹¹⁾ beschrieben, doch läßt sich ein reineres Präparat in fast quantitativer Ausbeute gewinnen, wenn man 2.3,8.9-Dibenz-perylen¹¹⁾ (XXII) mit überschüssigem Maleinsäureanhydrid zum Sieden erhitzt und Chloranil oder Bromanil zusetzt.

Reduziert man 1 Tl. 1.12,5.6,7.8-Tribenz-perylen-chinon-(4,9)¹²⁾ (XXV) in 30 Tln. siedendem Pyridin mit 5 Tln. Zinkstaub durch allmähliche Zugabe von 8 Tln. 80-proz. Essigsäure innerhalb von 3 Stdn., so erhält man nach dem Ausfällen mit Wasser ein Produkt, das beim Sublimieren bei etwa 350°/1 Torr im Kohlendioxyd-Strom Wasser abspaltet und in den Kohlenwasserstoff 1.12,5.6,7.8-Tribenz-perylen (XXVI) übergeht. Daneben entsteht jedoch immer auch eine gewisse Menge 1.14-Benz-bisanthen (XXIX, s. u.).

Aus diesem Grunde läßt sich das gelbe Tribenzperylen XXVI nicht ganz spektralrein gewinnen. Immerhin lassen sich die ihm zugehörigen Banden mit Sicherheit bestimmen; sie liegen in Benzol bei 4650, 4370 und 4140 Å.



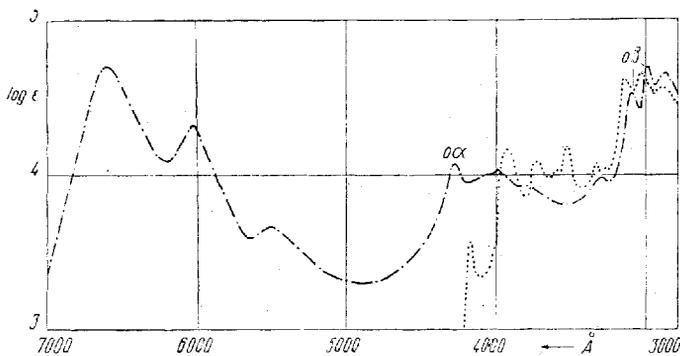
Die Herstellung von Bisanthen (*meso*-Naphtho-dianthren) (XXVII) ist bereits in der XLII. Mitteil.¹³⁾ beschrieben worden. Sein vollständiges Ab-

¹¹⁾ E. Clar, B. 65, 846 [1932]; vergl. E. Schauenstein u. E. Bürgermeister, B. 76, 208 [1943].

¹²⁾ I.G. Farbenindustrie A.G., Dtsch. Reichs-Pat. 456583 [1926] (C. 1928 I, 2011).

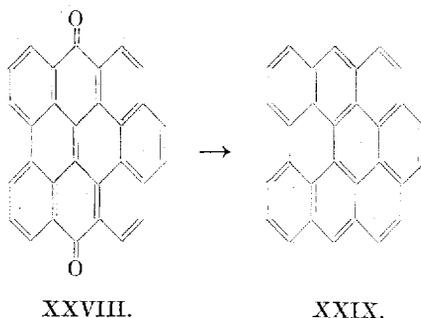
¹³⁾ E. Clar, B. 81, 62 [1948].

sorptionsspektrum nebst dem des bei der Darstellung nebenher entstehenden Tetrahydro- oder Hexahydro-Derivats ist in der Abbild. 5 wiedergegeben.



Abbild. 5. Absorptionsspektrum des Bisanthens in Benzol ———; Lage der Banden in Å: 6625, 6030, 5560; 4240, 3990, 3120, 3005. Absorptionsspektrum der Tetrahydro- oder Hexahydro-Verbindung in Benzol: 4195; 3940, 3735, 3620, 3550, 3360, 3280; 3150, 3030, 2900 Å.

Reduziert man das Chinon XXVIII in der beim 1.12,5.6,7.8-Tribenz-perylen beschriebenen Weise und kristallisiert das fast farblose, schwerlösliche Re-

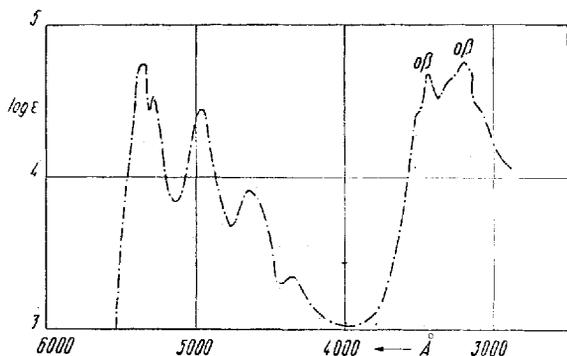


duktionsprodukt aus siedendem Nitrobenzol um, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute das in schönen dunkelroten, blauschillernden Nadeln kristallisierende 1.14-Benz-bisanthen (*meso*-Anthro-dianthren)¹⁴⁾ (XXIX) vom Schmp. 452⁰ (evak. Röhrchen, unkor.), welches sich in konz. Schwefelsäure rotviolett, beim Erwärmen grün werdend löst. Sein Absorptionsspektrum ist in der Abbild. 6 wiedergegeben.

Im Gegensatz zu einer Angabe von R. Scholl u. K. Meyer¹⁴⁾ reagiert 1.14-Benz-bisanthen (*meso*-Anthro-dianthren) (XXIX) glatt und quantitativ in siedendem Nitrobenzol mit Maleinsäureanhydrid unter Bildung des Di-

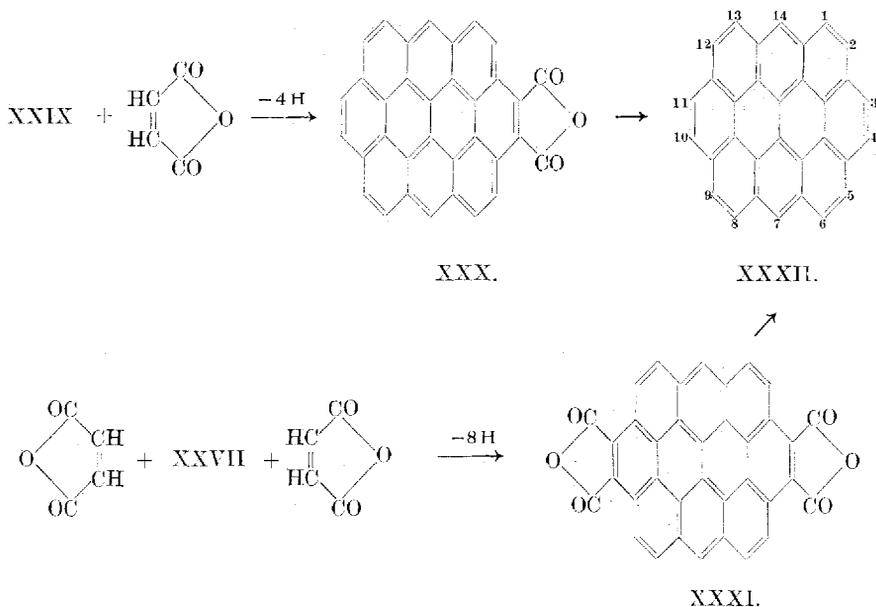
¹⁴⁾ R. Scholl u. K. Meyer, B. **67**, 1229, 1236 [1934]; H. Brockmann, Fr. Pohl, K. Maier u. M. N. Haschad, A. **553**, 11 [1942].

carbonsäureanhydrids XXX. Seine Decarboxylierung durch Erhitzen mit Natronkalk gibt in 50-proz. Ausbeute Ovalen (XXXII).

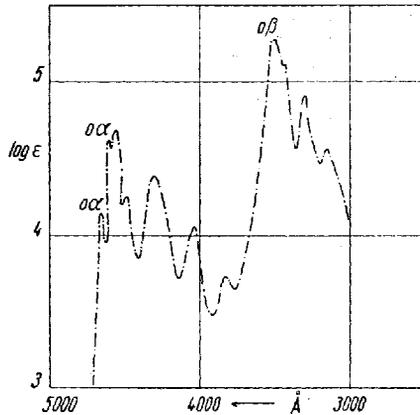


Abbild. 6. Absorptionsspektrum des 1.14-Benz-bisanthens in Benzol; Lage der Banden in Å: 5355, 5260, 4955, 4625, 4340; 3450, 3205.

Man kann auch so verfahren, daß man Bisanthen (XXVII) zweimal mit Maleinsäureanhydrid zur Reaktion bringt und dann das Dianhydrid der



Tetra-carbonsäure XXXI decarboxyliert. Ovalen ist ein sehr hoch schmelzender, schwerlöslicher Kohlenwasserstoff, der in prächtig hellorangefarbenen Nadeln sublimiert (Absorptionsspektrum s. Abbild. 7).



Abbild. 7. Absorptionsspektrum des Ovalens in 1-Methyl-naphthalin; Lage der Banden in Å: 4650, 4600; 4560, 4480, 4280, 4035, 3820; 3490; in Benzol: 4635, 4585; 4525, 4450, 4250; 3450, 3300, 3150.

Beschreibung der Versuche.

1.2,7,8-Dibenz-perylen-chinon-(3,9)(II): 50 g 1-Chlor-anthron-(10) (I), 200 g Zinkchlorid und 30 g Pyridin werden zusammen geschmolzen; dabei schwimmt das Chloranthron zunächst auf dem Zinkchlorid. In dem Maße wie die Reaktion unter Auftreten einer intensiv blaugrünen Färbung und Entwicklung von Blasen fortschreitet, verschwindet die Ölschicht. Man erhitzt im Verlauf von etwa 20 Min. auf 245°, wobei die Oberfläche ruhig wird; eine höhere Temperatur ist zu vermeiden, da sonst die Masse unter Aufschäumen zum größten Teil verkohlt. Die Schmelze wird in verd. Salzsäure gegossen, aufgekocht, abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus Pyridin erhält man violette, kupferglänzende Nadeln von den bekannten Eigenschaften. Zur vollständigen Oxydation des primär entstehenden Hydrochinon-Derivats ist beim Umkrystallisieren für den Zutritt von Luft zu sorgen.

1.2,7,8-Dibenz-perylen (III): 20 g 1.2,7,8-Dibenz-perylen-chinon-(3,9) werden in 200 ccm feuchtem Pyridin mit 50 g Zinkstaub zum Sieden erhitzt. Im Verlauf von 3 Stdn. läßt man etwa 50 ccm 80-proz. Essigsäure dazufließen; nach dieser Zeit ist die Flüssigkeit nur noch blaßgelb. Durch Zusatz von viel Wasser und Salzsäure wird das Reduktionsprodukt ausgefällt, abfiltriert, gewaschen und nach dem Trocknen unter Kohlendioxyd geschmolzen. Die erkaltete Schmelze zieht man mit Benzol aus, engt stark ein und versetzt mit Äther. Der Kohlenwasserstoff fällt undeutlich krystallin aus. Er wird im Kohlendioxyd-Strom bei 1 Torr sublimiert, das geschmolzene Sublimat in wenig Benzol gelöst und mit überschüss. Pikrinsäure versetzt. Das Pikrat krystallisiert in grünschwärzen Nadeln, die bei 197–198° (unkorr., Zers.) schmelzen.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs wird das Pikrat mit Benzol angefeuchtet und mit verd. Ammoniak-Lösung zum Sieden erhitzt. Nachdem das Benzol abgedampft ist, wird der gut gewaschene Rückstand aus einer Mischung von Alkohol + Benzol umkrystallisiert. Man erhält so schöne tiefviolette, kupferglänzende Blättchen, die im evak. Röhrchen bei 246° (unkorr.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst grün, dann violett lösen. Die roten Lösungen zeigen eine intensiv orangefarbene Fluoreszenz. Durch Maleinsäureanhydrid werden sie in der Wärme rasch vollständig entfärbt, während beim Belichten und Schütteln mit Luft eine gelbe Lösung entsteht.

$C_{28}H_{16}$ (352.4) Ber. C 95.42 H 4.58 Gef. C 95.03 H 4.88.

3.10-Dihydro-1,2,11.12-dibenz-perylen (VI): Das Sublimat des Rohprodukts der Zinkstaubschmelze oder der Pyridin-Zinkstaub-Essigsäure-Reduktion vom Helianthron, die in derselben Weise wie beim 1.2,7,8-Dibenz-perylen (III) ausgeführt wurden, wird gepulvert und mit wenig Benzol angerührt. Dabei geht das 1,2,11.12-Dibenz-perylen in Lösung, das am besten durch chromatographische Adsorption gereinigt wird⁵). Der

Rückstand wird in siedendem Xylol gelöst und so lange mit kleinen Mengen Maleinsäureanhydrid versetzt, bis die carminrote Farbe verschwunden ist. Nach dem Erkalten der gelben Lösung krystallisiert das 3.10-Dihydro-1.2.11.12-dibenz-perylen (VI) in blaßgelben Nadeln, die im evak. Röhrchen bei 269–270° (unkorr.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure langsam blaßgelbgrün, beim Erwärmen braunviolett lösen. Die Lösungen in organ. Lösungsmitteln zeigen eine blaue Fluorescenz.

$C_{28}H_{18}$ (354.4) Ber. C 94.88 H 5.12 Gef. C 94.21 H 5.07.

Tetrahydro-1.2.6.7.11.12-tribenz-perylen-dicarbonensäure-(1.2')-anhydrid (VIIa oder VIIb): 3.5 g 3.10-Dihydro-1.2.11.12-dibenz-perylen (VI) werden in 40 ccm Xylol oder Essigsäureanhydrid mit 4 g Maleinsäureanhydrid versetzt und zum Sieden erhitzt. Man fügt in Anteilen 3 g Chloranilin hinzu und kocht wenige Minuten. Die erst tief carminrote Färbung der Lösung verschwindet fast ganz, während das Dicarbonsäureanhydrid auszukrystallisieren beginnt. Man löst noch aus Xylol oder Essigsäureanhydrid um und erhält so flache Nadeln, die bei etwa 250° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure grün, beim Erwärmen violett lösen. Die alkalischen Lösungen fluorescieren blau.

$C_{32}H_{18}O_3$ (450.5) Ber. C 85.32 H 4.03 Gef. C 84.92 H 4.09.

Ketoform IX des 3-Oxy-1.2.10.11-dibenz-perylens (X): 26 g 10.10-Dichlor-anthron-(9) (XV)¹⁵⁾ und 18 g Phenanthren in 100 ccm Benzol werden unter Rühren mit 28 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Die entstehende Doppelverbindung ist braunrot und zeigt am Kolbenhals manchmal eine blaue Zone; nach kurzem Erwärmen im Wasserbad ist die Reaktion beendet. Man zerlegt mit verd. Salzsäure, kocht kurz auf, saugt ab und wäscht. Der ziegelrote Niederschlag wird mit Eisessig ausgekocht, wobei der rote Bestandteil in Lösung geht. Den braungelben Rückstand krystallisiert man möglichst schnell aus Nitrobenzol um, da er sich bei längerem Kochen vollständig zersetzt und nicht mehr auskrystallisiert. Braungelbe Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure erst blau, dann violett lösen und im evak. Röhrchen bei 305° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen. In feiner Verteilung geben sie in alkoholischer Kalilauge ein blaugrünes, sehr schwer lösliches Salz. Mit siedendem Pyridin entsteht eine rote Lösung, die beim Verdünnen und Versetzen mit verd. Natronlauge blaugrün wird. Durch Schütteln mit Luft fällt daraus ein gelber Niederschlag, der mit Natriumdithionit wieder blaugrün in Lösung geht.

$C_{28}H_{16}O$ (368.4) Ber. C 91.38 H 4.38 Gef. C 91.30 H 4.47.

1.2.10.11-Dibenz-perylen (XII): 5 g der Keto-Verbindung IX werden in 200 ccm Pyridin und 15 g Zinkstaub unter allmählichem Zusatz von 15 ccm 80-proz. Essigsäure im Verlauf von etwa 3 Stdn. reduziert. Dabei wird die anfänglich rote Lösung fast farblos. Durch Zusatz von Wasser wird das in filzigen Nadeln krystallisierende Reduktionsprodukt ausgefällt und mit verd. Essigsäure und dann mit Äther gewaschen. Da es sich an der Luft blaßorange färbt, wird es ohne weiteres bei 1 Torr im Kohlendioxyd-Strom sublimiert. Das rote geschmolzene Sublimat wird mehrfach aus wenig Xylol umkrystallisiert und liefert dann ziegelrote Nadeln, die im evak. Röhrchen bei 177–179° (unkorr.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure olivgrün lösen. Die Lösungen in organ. Lösungsmitteln sind gelb und zeigen eine gelbgrüne Fluorescenz. In Eisessig suspendiert und heiß mit Selendioxyd versetzt, entsteht ein violettes Chinon, das eine blaugüne Küpe gibt.

$C_{28}H_{16}$ (352.4) Ber. C 95.42 H 4.58 Gef. C 95.26 H 4.76.

1.2-Benz-perylen-chinon-(3.10) (XVII): 26 g 10.10-Dichlor-anthron-(9) und 14 g Naphthalin werden in 100 ccm Benzol mit 28 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Nachdem die Hauptreaktion beendet ist, wird noch kurze Zeit im siedenden Wasserbad erhitzt. Man zerlegt mit verd. Salzsäure, saugt vom Unlöslichen (s. Dibenzterrylenchinon) ab und wäscht mit heißem Xylol. Die wäßr. Schicht wird abgetrennt und die Benzol-Xylol-Schicht gewaschen. Nach dem Hinzufügen von verd. schwefelsaurer Chromsäure-Lösung wird durchgeschüttelt, wobei ein Niederschlag ausfällt. Dieser enthält etwas Anthrachinon, das i. Vak. bei etwa 150–200° absublimiert wird. Der Rückstand wird in wenig Nitrobenzol gelöst, filtriert und mit Äther versetzt. Dabei fällt das Benzperylenchinon aus, das bei 300°/1 Torr im Kohlendioxyd-Strom in braungelben Nadeln sublimiert. Nach zweimaligem Krystallisieren aus Xylol schmelzen sie im evak. Röhrchen bei 302–304° (unkorr.) und lösen sich in konz. Schwefelsäure carminrot mit stark orange-roter Fluorescenz. Mit alkal. Natriumdithionit-Lösung entsteht eine grünstichigblaue

¹⁵⁾ Fr. Goldmann, B. 21, 1176 [1888].

Küpe, aus der beim Schütteln mit Luft ein gelber Niederschlag ausfällt. Infolge der verlustreichen Reinigung ist die Ausbeute gering.

$C_{24}H_{12}O_2$ (332.3) Ber. C 86.73 H 3.64 Gef. C 87.17 H 3.91.

1.2-Benz-perylen (XVIII): 1 g Benzperylenchinon (XVII) wird mit 50 ccm Pyridin und 3 g Zinkstaub unter allmählichem Zusatz von 5 ccm 80-proz. Essigsäure 3 Stdn. gekocht. Aus der fast entfärbten Lösung wird nach dem Abgießen vom Zinkstaub das Reduktionsprodukt durch Zusatz von Wasser ausgefällt und bei 250^o/1 Torr im Kohlendioxid-Strom sublimiert. Das orangefarbene Sublimat, das in Benzol sehr leicht löslich ist, konnte bisher nicht kristallisiert erhalten werden. Die gelbe Lösung in Benzol wird durch Licht und Luft entfärbt, desgl. beim Erwärmen mit Maleinsäureanhydrid. Die Adsorptionsbanden liegen bei 5110 und 4780 Å. In Methylalkohol liegen sie bei 5040 und 4740 Å.

1.2,13,14-Dibenz-terrylen-chinon-(3.12) (XX): Der unlösliche Teil von der Darstellung des 1.2-Benz-perylenchinons, der ein Hydrochinon enthält, wird schnell in siedendem Nitrobenzol gelöst, filtriert und wieder erhitzt. Das Chinon fällt meist schon in der Wärme in Form von kupferglänzenden tiefblauen Nadeln aus, die sofort rein sind. Sie verkohlen bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen und lösen sich in konz. Schwefelsäure violett. Das reine Chinon ist in alkalischer Dithionit-Lösung nicht verknüpfbar, da sich anscheinend ein unlösliches grünes Kupensalz bildet. In Gegenwart von Pyridin geht die Reduktion weiter und es entsteht ein violettes Produkt.

$C_{38}H_{18}O_2$ (504.5) Ber. C 90.46 H 3.20 Gef. C 90.37 H 3.70.

1.2,13,14-Dibenz-terrylen (XXI): 1 g Chinon XX und 3 g Zinkstaub werden in 100 ccm siedendem Pyridin tropfenweise mit 5 ccm 80-proz. Essigsäure versetzt. Das Chinon geht in Lösung, worauf bald violette Nadeln ausfallen. Sie lassen sich vom Zink abschlämmen, werden abgesaugt und mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen. Zur Überführung in den Kohlenwasserstoff löst man sie rasch in siedendem Nitrobenzol oder besser 1-Methyl-naphthalin. Dabei ist die Lösung zuerst violett und wird bald grünstichig blau, worauf man rasch erkalten läßt; der Kohlenwasserstoff kristallisiert in kupferglänzenden Krystallen aus. Es ist nicht leicht, den richtigen Zeitpunkt, an dem man erkalten lassen muß, zu finden; die Lösung darf jedenfalls nicht rein grün werden. Eine weitere Reinigung ist wegen der großen Zersetzlichkeit unter — wie oben beschrieben — gleichzeitiger Verschiebung der Absorptionsbanden nicht möglich.

1.12,2,3,8.9-Tribenz-perylen-dicarbonensäure-(1'2')-anhydrid (XXIII): 5 g 2,3,8,9-Dibenz-perylen und 30 g Maleinsäureanhydrid werden zusammen zum Sieden erhitzt und in die Schmelze anteilweise 5 g Chloranil oder 8.4 g Bromanil eingetragen. Es fallen sofort rotbraune Krystalle aus, die nach dem Zusatz von Nitrobenzol abgesaugt und mit Nitrobenzol und Äther gewaschen werden. Ausbeute fast quantitativ. Man kann die Reaktion auch in siedendem Nitrobenzol als Verdünnungsmittel vornehmen, doch ist die Verbindung dann nicht ganz so rein. Nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol erhält man braunrote, seidig glänzende Blättchen, die im evak. Röhrchen bei 415^o (unkorr.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst beim Erwärmen braun lösen. Die mit alkohol. Kali- oder Natronlauge sich bildenden Salze sind in Wasser sehr schwer löslich.

$C_{32}H_{14}O_3$ (446.4) Ber. C 86.09 H 3.16 Gef. C 85.20 H 3.69.

1.12,2,3,8.9-Tribenz-perylen(XXIV): Das Anhydrid XXIII wird mit der 5-fachen Menge Natronkalk innig verrieben und dann bei 1 Torr auf etwa 400^o erhitzt; der Kohlenwasserstoff sublimiert in gelben Nadeln. Aus 1-Methyl-naphthalin sehr lange, dünne, flache, gelbe Nadeln, die im evak. Röhrchen bei 391^o (unkorr.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst violett, dann braun lösen; die Lösungen in Benzol oder Xylol zeigen eine blaue Fluorescenz.

$C_{30}H_{16}$ (376.4) Ber. C 95.72 H 4.28 Gef. C 96.25 H 4.58.

Ovalen-dicarbonensäure-(3.4)-anhydrid (XXX): 3 g 1.14-Benz-bisanthen (XXIX) in 100 ccm Nitrobenzol werden mit 6 g Maleinsäureanhydrid zum Sieden erhitzt. Die tiefrote Lösung hellt sich innerhalb von 1–2 Min. auf Braungelb auf, während sofort dunkelrote Nadeln ausfallen. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Nitrobenzol und Äther gewaschen. Das sehr schwer lösliche Produkt ist sofort rein; es schmilzt im evak. Röhrchen bei 430^o (unkorr.) unter Zersetzung und löst sich in konz. Schwefelsäure grün. Das Natrium- und das Kaliumsalz sind in Wasser sehr schwer löslich.

$C_{34}H_{12}O_3$ (468.4) Ber. C 87.17 H 2.58 Gef. C 86.48 H 3.01.

Ovalen (XXXII): 1.) 1 Tl. Ovalen-dicarbonsäureanhydrid (XXX) wird mit 5 Tln. Natronkalk feinst verrieben und dann bei 1 Torr auf etwa 400° erhitzt; das Ovalen sublimiert in schönen hellorangefarbenen, langen Nadeln.

2.) 1 g Bisanthen (XXVII) wird mit 5 g Maleinsäureanhydrid und 60 ccm Nitrobenzol zum Sieden erhitzt; die erst blaue Lösung wird sofort violettrot und dann im Verlauf einer Stunde braungelb. Das beim Erkalten ausgefallene Tetracarbonsäure-dianhydrid XXXI gibt im Gegensatz zu XXX ein in Wasser leicht lösliches Natriumsalz. Die mit Salzsäure ausgefällte Tetracarbonsäure wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ohne in Lösung zu gehen wieder in das dunkelbraune, kupferglänzende Dianhydrid verwandelt, das sich in konz. Schwefelsäure braun löst.

Um Aufschluß über den Verlauf der Kondensation zu erhalten, wurde das Rohprodukt wie oben mit Natronkalk decarboxyliert. Es wurde wieder Ovalen erhalten. 1.4-Benz-bisanthen (XXIX) konnte dabei nicht gefunden werden.

Ovalen kristallisiert aus 1-Methyl-naphthalin in sehr langen, dunkelgelben Nadeln, die im evak. Röhrchen bei 473° (unkorr.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst violett, dann braun lösen; die sehr verd. Lösung in Benzol fluoresciert orangefarben. Beim Oxydieren mit Selendioxyd in siedendem Nitrobenzol gibt Ovalen ein sehr schwer lösliches Chinon, das Baumwolle aus carminroter Natriumhydrosulfit-Küpe braungelb anfärbt.

$C_{32}H_{34}$ (398.4) Ber. C 96.46 H 3.54 Gef. C 96.61 H 3.72.

10. Gustav Ehrhart: Synthesen von α -Aminosäuren.

[Aus dem Pharmazeutisch-wissenschaftlichen Laboratorium der Farbwerke Höchst, Frankfurt a.M.-Höchst.]

(Eingegangen am 23. Juli 1948.)

Es werden eine Darstellungsweise für Acylaminoacetessigester und Acylaminocyanessigester und die Verfahren, nach welchen aus diesen α -Aminosäuren hergestellt werden können, beschrieben.

Die Durchsicht der uns teilweise erst kürzlich zugänglich gewordenen Arbeiten der amerikanischen Literatur über die Darstellung von α -Aminosäuren veranlaßt uns, eigene Arbeiten auf diesem Gebiet, die bereits Ende 1945 ausgeführt worden sind, zu veröffentlichen, soweit sich noch neue Gesichtspunkte ergeben¹⁾.

Die Reduktion des Isonitroso-acetessigesters in saurer Lösung führt zum Aminoacetessigester, der sich aber schon beim Neutralisieren leicht kondensiert²⁾. Es hat sich nun gezeigt, daß man den Aminoacetessigester in Form seiner Acylverbindungen festlegen und isolieren kann, wenn man nach vollendeter Reduktion des Isonitroso-acetessigesters mit Natriumacetat abstumpft und dann ein Säurechlorid zusetzt, wobei aus besonderen Gründen der Weiterverarbeitung zunächst fast durchweg mit Phenylessigsäurechlorid gearbeitet wurde. Der Phenacetyl-amino-acetessigester entsteht dabei in fast theoretischer Ausbeute. Er zeigt, wie zu erwarten, normale Ketonreaktion und gibt z.B. ein Phenylhydrazon, das erst bei weiterem Erwärmen in das entsprechende Pyrazolon übergeht. Albertson und Mitarbeiter reduzieren den Isonitroso-acetessigester in Essigsäureanhydrid und gelangen so zu Acetyl-amino-acetessigester³⁾.

¹⁾ Diese Arbeiten wurden im Zusammenhang mit anderen erstmals bei der Vortrags-ragung der Gesellschaft deutscher Chemiker in Wiesbaden vom 19.-22. Mai 1948 im Rahmen eines Vortrags des Verfassers „Studien in der Penicillin-Reihe“ erwähnt.

²⁾ S. Gabriel u. Th. Posner, B. 27, 1141 [1894], A. 236, 318 [1886]; L. Knorr u. K. Hess, B. 45, 2629 [1912].

³⁾ N. F. Albertson, B. F. Tullar, J. A. King, B. B. Fishburn u. S. Archer, Journ. Amer. chem. Soc. 70, 1150 [1948].