

SUMMARY.

The properties of two crystalline α -amylases obtained from two different strains of *B. subtilis* are described. The pH optima, stabilities, temperature coefficients, absorption spectra, sedimentation and electrophoretic mobilities have been determined for both enzymes and found to be identical.

Laboratoires de Chimie Organique et
Inorganique de l'Université de Genève
et

Department of Biochemistry, University of
Washington School of Medicine, Seattle, Wash. (U.S.A.).

68. Zur Kenntnis des Coronens.

I. Mitteilung.

Über Carbonsäuren des Coronens

von H. Hopff und H. R. Schweizer.

(14. II. 57.)

Coronen (I) (Formel s. S. 544), das synthetisch schwer zugänglich ist¹⁻⁴), wurde bisher nur wenig untersucht⁵⁾⁶). Es wurde 1932 erstmals von *Scholl & Meyer* ausgehend vom Anthrachinon-1,5-dicarbonsäurechlorid und m-Xylol über das 2,3,8,9-Dibenzocoronon und die Coronon-2,3,8,9-tetracarbonsäure erhalten, welche letztere nicht näher charakterisiert wurde¹). Über andere Carbonsäuren ist nichts bekannt. Das reine Coronon bildet blassgelbe Nadeln, welche bei 442⁰ 3) schmelzen und im Hochvakuum bereits ab 250⁰ sublimieren. Das technische Coronon, welches aus den Rückständen der Kohlehydrierung gewonnen wird⁷⁾⁸), ist mit geringen Mengen einer roten

¹) *R. Scholl & K. Meyer*, Ber. deutsch. chem. Ges. **65**, 902 (1932).

²) *M. S. Newman*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1683 (1940).

³) *W. Baker, F. Gockling & J. F. W. McOmie*, J. chem. Soc. **1951**, 1118.

⁴) *W. Baker, J. F. W. McOmie & J. M. Norman*, J. chem. Soc. **1951**, 1114.

⁵) *H. Fromherz, L. Thaler & G. Wolf*, Z. Elektrochem. **49**, 387 (1943).

⁶) *J. M. Robertson & J. G. White*, J. chem. Soc. **1945**, 607. — *W. R. Ruston & W. Rüdorf*, Bull. Soc. chim. belges **56**, 97 (1947). — *A. Zinke, F. Hanus & O. Ferrari*, Mh. Chem. **78**, 343 (1948). — *W. Hagge & K. Hagen*, an *General Aniline & Film Corp.*, AP 2222482 (1939), Chem. Zbl. **1941** I, 3152. — *R. Robl*, an *General Aniline & Film Corp.*, AP 2210041 (1939), Chem. Zbl. **1941** I, 1096. — *A. Zinke & R. Ott*, Mh. Chem. **83**, 546 (1952); **84**, 1132 (1953).

⁷) *IG. Farbenindustrie AG*, EP. 470338 (1936), FP. 816162 (1937), Chem. Zbl. **1937** II, 3846; EP. 510736 (1938), Belg. P. 427268 (1938), FP. 49332 (1938), Chem. Zbl. **1939** I, 3832.

⁸) *L. Boente*, Brennstoff-Chem. **36**, 210 (1955).

Begleitsubstanz verunreinigt, welche sich nur sehr schwer abtrennen lässt und bei welcher es sich nach Analyse und Spektrum um ein Dinaphthocoronon handeln könnte⁵⁾⁸⁾. Methyl- oder andere Alkyl-derivate des Coronens sind nicht beschrieben.

Es schien uns von Interesse, einige Untersuchungen über die einfacheren Carbonsäuren des Coronens durchzuführen, da mehrere Carbonsäuren aromatischer Polycyclen eine wichtige Rolle als Farbstoffzwischenprodukte spielen⁹⁾. Bei Coronen sind die Verhältnisse etwas kompliziert, da neun isomere Dicarbonsäuren und 19 Tricarbonsäuren möglich sind.

Die Carbonsäuren wurden über die Amide durch Umsetzung von Coronen mit Carbamidsäurechlorid und wasserfreiem Aluminiumchlorid nach bekannten Methoden dargestellt¹⁰⁻¹³⁾. Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche mindestens zwei oder drei Ringe besitzen, können dabei sowohl Mono- als auch Dicarbonsäureamide erhalten werden¹¹⁾¹³⁾. An Stelle des unbeständigen Carbamidsäurechlorides wurde dessen haltbare Additionsverbindung mit wasserfreiem Aluminiumchlorid benützt¹³⁾¹⁴⁾. Die Versuche wurden mit und ohne Lösungsmittel bei verschiedenen Molverhältnissen und Temperaturen zwischen 40 und 140° durchgeführt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 1-2-proz. methanolischer Kalilauge zu den Säuren verseift, wobei die Monocarbonsäure nach dem Einengen auf Wasserzusatz als Kaliumsalz ausfiel. Die in verdünntem wässrigen Alkali löslichen Dicarbonsäuren liessen sich durch weiteren Alkalizusatz fällen, während die Tricarbonsäuren auch in Lösungen mit mehr als 20% Alkaligehalt gelöst blieben.

Bezüglich der Umsetzung wurden dabei die folgenden Feststellungen gemacht:

In Methylenchlorid und Tetrachloräthan als Lösungsmittel waren die Umsätze gering (10-25%), was auf die geringe Dissoziation des Aluminiumchlorid/Carbamidsäurechlorid-Komplexes zurückgehen dürfte. Es entstand ausschliesslich das Monocarbonsäureamid. In o-Dichlorbenzol war der Umsatz gut, wobei wieder nur das Monocarbonsäureamid entstand. Der Abbruch der Reaktion nach Bildung des Monoamides trotz teilweise 100-proz. Überschuss des Carbamid-

⁹⁾ *Th. Holbro*, *Chimia* **8**, 57 (1954).

¹⁰⁾ *L. Gattermann & G. Schmidt*, *Liebigs Ann. Chem.* **244**, 29-78 (1888). — *Ciba AG*, SP 190716 (1937), *Chem. Zbl.* **1937** II, 4107. — *H. Hopff & H. Ohlinger*, an *IG. Farbenindustrie AG*, EP 448788 (1934), FP 797072 (1936), *Chem. Zbl.* **1936** II, 704.

¹¹⁾ *H. Hopff & H. Ohlinger*, an *IG Farbenindustrie AG*, AP 2137287 (1938), EP 456070 (1935), *Chem. Zbl.* **1937** I, 2025; FP 803257 (1936), *Chem. Zbl.* **1937** I, 188.

¹²⁾ *C. Schuster & F. Broich*, an *IG Farbenindustrie AG*, DRP 650058 (1934), *Chem. Zbl.* **1938** I, 2449.

¹³⁾ *H. Hopff & H. Ohlinger*, *Angew. Chem.* **61**, 183 (1949).

¹⁴⁾ *H. Hopff & H. Ohlinger*, an *IG Farbenindustrie AG*, DRP 639508 (1934), AP 2052138 (1936), EP 449100 (1936), FP 797771 (1936), *Chem. Zbl.* **1936** II, 867.

säurechloridkomplexes lässt sich nur dadurch erklären, dass das Reaktionsprodukt in den vorstehenden Lösungsmitteln unlöslich war und damit einer weiteren Umsetzung entzogen wurde. In Nitrobenzol war der Umsatz gut (65%) und man erhielt bei einem Verhältnis von zwei Molen Carbamidsäurechlorid auf ein Mol Coronen vorwiegend das Dicarbonsäureamid (ca. 60%). Das Reaktionsprodukt blieb auch in der Kälte gelöst, während es bei den vorstehenden Lösungsmitteln schon in der Wärme auszufallen begann.

Beim Arbeiten in der Schmelze des Carbamidsäurechloridkomplexes liessen sich die Resultate schlecht reproduzieren. Es entstanden stets Mono- und Dicarbonamid in wechselndem Verhältnis nebeneinander, wobei der Anteil des letzteren – ungeachtet des Verhältnisses der Reaktionsteilnehmer – 10 bis 35% betrug. Der Umsatz bewegte sich zwischen 50 bis 85%. Höhere Polycarbonamide entstanden bei einem Molverhältnis von 1:1 bis 2:1 nur in verschwindend geringem Ausmass, ausschliesslich dagegen beim Verhältnis 6:1 und 140°. Wie die Aufarbeitung zeigte, bildete im letzteren Fall das Coronentricarbonamid etwa 40% der Reaktionsprodukte, während noch höhere Polycarbonamide, bzw. die bei deren Verseifung gebildeten Polycarbonsäuren nicht mit Sicherheit identifiziert werden konnten.

Die Coronenmonocarbonsäure liess sich in reiner Form isolieren; sie bildet nach der Umkristallisation aus Nitrobenzol blassgelbe, schmale Nadeln vom Smp. 341° (korr.). Ihr Anilid und Methylester wurden über das Säurechlorid dargestellt.

Durch fraktionierte Fällung mit konzentrierter Natronlauge erhielt man ferner drei Fraktionen von Dicarbonsäuren; deren Dimethylester wiesen trotz Reinigung mittels Schnellchromatogramm nur unscharfe Smp. im Gebiet von 200 und 225° auf. Ihre Misch-Smp. zeigten praktisch keine Depression, was auf ein Isomergemisch hindeutet. Zu seiner Trennung wurde eine Partie unfraktionierter Dicarbonsäure verestert und sorgfältig chromatographiert. Man erhielt eine grosse Anzahl Dicarbonsäureester-Fraktionen mit unscharfen Smp., doch konnten deutlich vier Schmelzpunktsmaxima von 231–236°, 257–262°, 246–256° und 261–273° festgestellt werden. Da die erhaltenen Fraktionen immer noch uneinheitlich kristallisierten – teilweise in Drusen und teilweise in stark verzweigten, büschelartigen Gebilden – und die wiederholte Umkristallisation keine Erhöhung des Smp. mehr ergab, wurden die Versuche zur Trennung der Isomeren an diesem Punkte vorläufig abgebrochen.

Bei der Umsetzung von Coronen mit einem grossen Überschuss des Carbamidsäurechloridkomplexes (1:6) erhielt man nach der Verseifung ein in wässrigem Alkali völlig lösliches Carbonsäuregemisch, aus welchem weder Mono- noch Dicarbonsäuren isoliert werden konnten. In 27-proz. Natronlauge wurden ca. 10% des Gemisches ausgefällt. Aus dem Niederschlag wurde nach Veresterung und Chromato-

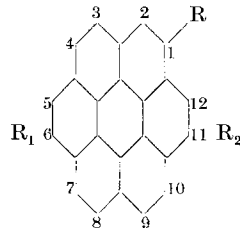
graphie eine Coronentricarbonsäure-trimethylester-Fraktion (34%) mit einem Schmelzbereich von 271–297° (korr.) isoliert, welche wieder aus einem Isomerengemisch bestand. Der nicht fällbare Säureanteil lieferte nach Veresterung und Chromatographie 45% gelben Trimethylester in verschiedenen Fraktionen mit unscharfen Smp. zwischen 150° und 230°. Die übrigen Anteile liessen sich nicht mehr identifizieren. Ferner verblieb bei der Behandlung der ursprünglichen Polycarbonsäure mit methanolischer Kalilauge ein schwarzer Rückstand, wogegen der methanollösliche Anteil hellbraune Farbe aufwies. Die Analysen wiesen auf ein Gemisch von Tetra- bis Hexacarbonsäuren des Coronens hin. Beide Fraktionen enthielten noch geringe Mengen Stickstoff und zwar das schwarze Säuregemisch erheblich mehr als das hellere. Die Natronkalksublimation lieferte in beiden Fällen wieder Coronen.

Die Acylaminoanthrachinone der Coronenmonocarbonsäure wurden in guter Ausbeute durch Umsetzung des Säurechlorids mit verschiedenen Aminoanthrachinonen erhalten. Sie waren nur in heisser Küpe löslich und fielen beim Abkühlen grösstenteils aus, was zweifelsohne auf die hydrophobe Wirkung des grossen Coronenrestes zurückzuführen ist. Daher gab die Ausfärbung nur blasse Farbtöne. Ein mit 5-proz. Natronlauge gefälltes Dicarbonsäuregemisch des Coronens wurde über das Säurechlorid mit verschiedenen Aminoanthrachinonen zu Acylaminoanthrachinonen mit guter Affinität und hoher Farbstärke umgesetzt. Im Vergleich zu den entsprechenden, von der Iso- und Terephtalsäure abgeleiteten Farbstoffen wiesen sie eine wesentlich rotstichigere Nuance auf. Echtheitsprüfungen konnten mit den nur in geringer Menge dargestellten Farbstoffen nicht durchgeführt werden.

Experimenteller Teil.

Das Coronen wurde entgegenkommenderweise von der *Badischen Anilin- und Soda-fabrik* in Ludwigshafen a. R. zur Verfügung gestellt. Es handelte sich um ein gereinigtes technisches Produkt, welches noch Spuren eines orangeroten Beiproduktes enthielt, auf dessen Abtrennung verzichtet wurde. Der Gehalt des verwendeten Carbamidsäurechloridkomplexes wurde durch Umsetzung mit überschüssigem Toluol und Bestimmung des entstandenen Toluylsäureamides festgestellt. — Die Bezifferung der neu dargestellten Produkte erfolgte nach folgendem Schema:

- I: R, R₁, R₂ = H
- II: R = CONH₂, R₁, R₂ = H
- III: R = COOH, R₁, R₂ = H
- IV: R = CONH—C₆H₅, R₁, R₂ = H
- V: R = COOCH₃, R₁, R₂ = H
- VI: R, R₁ = COOH, R₂ = H
- VII: R, R₁ = COOCH₃, R₂ = H
- VIII: R, R₁, R₂ = COOH
- IX: R, R₁, R₂ = COOCH₃



R: stets in Stellung 1
 R₁ und R₂: in irgendeiner
 der Stellungen 2—12

Tabelle I. Übersicht über die Versuche zur Herstellung von Coronencarbonensäuren

Ansatz Nr.	Coronemenge g (mM)	Komplexmenge g (mM)	Lösungsmittel ml Art	Temperatur, Dauer °C Std.	Roahaubeute g: eff. (theor.)	Monosäure g (mM)	Disäuren g (mM)	Rückstand roh: g rein: g (mM)	Umsatz %
1	4,5 (15)	5,0 (17)	250 Methylencchlorid	42° 2 Std. Sieden am Rückfluss	a) (5,15)	0,65 (1,8)	—	4,0 b)	12
2	4,5 (15)	15,0 (50)	300 Methylencchlorid	42° 2 Std.	4,7 (6,45)	0,9 (2,5)	—	4,2 b)	16
3	4,5 (15)	6,0 (15)	300 Tetra-chloräthan	146° 1 Std.	5,2 (5,15)	1,4 (3,8)	—	3,5 E 3,07 (10,2)	25
4	10,5 (35)	20,8 (70)	450 o-Dichlorbenzol	Sieden am Rückfluss 90° 3 Std. 120° 2 Std. 150° 2 Std.	13,4 c) (43,55)	7,0 g Säuren c)			über 80
5	4,5 (15)	18,0 (30)	100 Nitrobenzol	100° 4 Std. 120° 8 Std.	6,8 e)	1,4 (3,8)	2,4 (6,2)	3,2 S 0,44 e) (1,4)	66
6	10,5 (35)	20,8 (70)	250 Methylencchlorid, dann Schmelze	42° 4 Std. f) 100° 2 Std.	51,7 a) (43,55)	5,8 g)	0,4 (1,0)	2,5 d)	über 51
7	4,5 (15)	6,0 (15)	Schmelze	100° 3 Std.	11,4 a)	3,5 (9,5)	1,1 (2,8)	1,3 E 0,95 (3,2)	82
8	8,0 (27)	15,0 (37)	Schmelze	100° 4 Std.	8,4 (9,25)	3,9 (10,7)	2,3 (5,9)	2,9 E 2,25 (7,5)	62
9	4,5 (15)	12,0 (30)	Schmelze	100° 10 Std.	5,1 (5,80)	2,5 (6,8)	0,7 (1,8)	1,9 S 1,87 h) (6,2)	57
10	4,5 (15)	12,0 (30)	Schmelze	120° 8 Std.	5,8 (5,80)	2,6 (7,1)	0,4 (0,9)	3,5 S	53
11	10,5 (35)	62,5 (210)	Schmelze	80° 1 Std. 140° 3 Std.	18,0 (49,50)	14,2 g wasserlösliche Säuren, kein Rückstand			100

Roahaubeute: Gewicht des rohen Coronamides nach der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser ohne Abtrennung allfällig unveränderten Coronens. Monosäure: Die Coronenmonocarbonsäure wurde, abgesehen von zwei Ausnahmen, durchwegs in Form ihres wasserunlöslichen Kaliumsalzes ansgefällt und gewogen.

Disäuren: Unter diesem Begriff wurden die in wässriger Alkali löslichen Säuren zusammengefasst, bei denen es sich um ein Gemisch vorwiegend isomerer Dicarbonsäuren mit geringen Anteilen von Tri- und höheren Carbonsäuren des Coronens handelte.

Rückstand: Die unverseifbaren Rückstände aus den Versuchen wurden teils gemeinsam, teils einzeln wieder auf Coronen aufgearbeitet, wobei die Reinigung entweder durch Sublimation im Hochvakuum (S) oder durch Extraktion mit Benzol (E) erfolgte.

a) Feuchter Kuchen ohne vorherige Trocknung verseift.

b) Ohne weitere Aufarbeitung nochmals in Ansatz 8 eingesetzt.

c) Laut Analyse praktisch ausschliesslich Coronenmonocarbonsäureamid bzw. Coronenmonocarbonsäure. Bei der Aufarbeitung traten etliche Verluste auf; der Anteil an Dicarbonsäuren wurde verworfen, er lag unter 0,4 g.

d) Die Rückstände aus den Ansätzen 4 und 6 wurden mit anderen Coronenrückständen gemeinsam aufgearbeitet.

e) Bei der Wasserdampfdestillation zur Entfernung des Nitrobenzols dürfte das Reaktionsprodukt trotz vorgeschaltetem Kondenswasserglass durch mitgerissenen Rost aus der selten benützten Dampfleitung verunreinigt worden sein.

f) Nach vierstündigem Sieden am Rückfluss wurde das Methylencchlorid abdestilliert und die verbliebene Schmelze der Reaktionsmasse auf 100° erwärmt.

g) Es handelte sich um 5,8 g freie Monocarbonsäure, nicht deren Kaliumsalz. Bei den Vorversuchen zur bestmöglichen Isolierung der Coronenmonocarbonsäure traten in Ansatz 6 Substanzverluste auf, so dass die effektive Ausbeute etwas höher lag.

h) Die Rückstände aus den Ansätzen 9 und 10 wurden gemeinsam sublimiert.

Coronencarbonsäureamide (II). a) Die abgewogene Menge Coronen wurde mit dem Lösungsmittel unter Rückfluss aufgeköcht, dann wurde unter Rühren bei 40° die abgewogene und mit dem Lösungsmittel verriebene Menge des Carbamidsäurechloridkomplexes portionenweise zugegeben. Anschliessend wurde allmählich auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt abgenußt, mit Ligroin gewaschen und mit Eiswasser zersetzt. Bei der Verwendung von Nitrobenzol musste dieses durch Wasserdampfdestillation abgetrieben werden. Darnach wurde mit verd. Salzsäure und dest. Wasser gewaschen und getrocknet.

b) Die abgewogene Menge Coronen, in 50—75 ml Methylenchlorid aufgeschlämmt, wurde mit dem abgewogenen Komplex versetzt. Die Mischung wurde fein verrieben, das Methylenchlorid abgetrieben und das Reaktionsgemisch auf die gewünschte Temperatur erwärmt, wobei eine grüne Schmelze entstand.

Alle Operationen wurden unter Feuchtigkeitsausschluss ausgeführt. Ausbeuten und Versuchsbedingungen s. Tab. I.

Verseifung der Amide. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde in einem Rührautoklaven (Inhalt 1,2 l) mit 4,0 g (in einigen Fällen mit 8,0 g) Kaliumhydroxyd in 800 ml Methanol unter zeitweiligem Rühren in 3—5 Std. bei 170—185° verseift. Dann wurde warm filtriert, mit heissem Methanol gewaschen, auf etwa ein Drittel eingengt und mit ca. 400 ml dest. Wasser versetzt, worauf das restliche Methanol ebenfalls noch abgetrieben wurde. Der Verseifungsrückstand wurde noch einmal derselben Prozedur unterworfen. Die wässrigen Lösungen wurden durch eine Glasfilternutsche filtriert, der Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet (Kaliumsalz der Monocarbonsäure). Das klare Filtrat wurde angesäuert, wobei sich die freien Polycarbonsäuren ausschieden, welche gewaschen und getrocknet wurden. Mit einer Ausnahme bestand dieser Anteil fast ausschliesslich aus Dicarbonsäuren, so dass zur Ausbeuteberechnung die gewogene Menge in Molen Dicarbonsäure ausgedrückt wurde.

Die Verseifungsrückstände wiesen nach zweimaliger Verseifung eine gelbbraune bis dunkelbraune Farbe auf und enthielten wechselnde Mengen von Eisenoxyden, herrührend vom Autoklavenmantel. Sie wurden durch Extraktion mit Benzol im *Noll*-schen Extraktor und Sublimation des Extraktes oder ausschliesslich durch Sublimation bei 280—350°/0,01—0,03 Torr wieder auf Coronen aufgearbeitet.

Coronenmonocarbonsäure (III). Das abgeschiedene Kaliumsalz der Monocarbonsäure liess sich beim Erwärmen mit 0,2—0,5-proz. methanolischer KOH bei 160—180° praktisch vollständig in Lösung bringen. Nach einer Wiederholung der Fällung mit Wasser und Wiederauflösung wurde beim Ansäuern der methanolischen Lösung die freie Säure als prachtvoll zitronengelbe Fällung (Ausbeute 60—80%) erhalten. Umkristallisation aus der hundertfachen Menge siedenden Nitrobenzols gab blassgelbe, schmale Nadeln (Ausbeute 80—90%), Smp. 341° (korr., Zers.).

$C_{25}H_{12}O_2$	Ber. C	87,19	H	3,51	O	9,30%
(344)	Gef. „	87,17	„	3,73	„	9,21%

Die Coronenmonocarbonsäure löst sich gut in heissem Pyridin und Dimethylformamid, mässig in Anilin und Nitrobenzol, schlecht in Eisessig und kristallisiert in der Kälte wieder aus. Sie ist unlöslich in Benzol, o-Dichlorbenzol, Äthanol, Dioxan und Tetrahydrofuran; wässrige Alkalien geben keine Lösung, sehr schwache methanolische Lauge bringt unter Rückfluss unvollständige, bei 150° und höher vollständige Lösung zustande. Beim Erhitzen im Hochvakuum (0,01 Torr) blieb die Säure bis 250° unverändert, bei 300° erfolgte langsame, bei 350° rasche Sublimation, wobei ein schwarzer, koksartiger Rückstand (20%) verblieb. Das gelbe Sublimat (80%) löste sich in heissem Xylol und wurde als Coronen identifiziert.

Coronenmonocarbonsäurechlorid. 1,7 g (5 mM) Coronenmonocarbonsäure wurden mit 1,15 g (5,5 mM) Phosphorpentachlorid in 20 ml o-Dichlorbenzol gekocht, wobei unter Chlorwasserstoffentwicklung Lösung eintrat. Nach dem Abkühlen wurde das auskristallisierte, sattgelbe Produkt abgenußt, mit wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1,65 g (4,55 mM entspr. 91% d. Th.), Smp. 362—

363° (unkorr., Zers.). Zur Analyse wurde 4 Std. bei 100°/0,01 Torr getrocknet; eine Trocknungsdauer von 3 Tagen zog Abspaltung von Chlor nach sich. An der Luft zersetzte sich das Säurechlorid rasch.

$C_{25}H_{11}OCl$ (362) Ber. Cl 9,77% Gef. Cl 9,94%

Anilid IV. 0,1 g Säurechlorid wurden in 20 ml wasserfreiem o-Dichlorbenzol unter Rückfluss erhitzt, wobei Lösung eintrat; dann wurden 0,2 ml dest. Anilin zugetropft. Beim Abkühlen kristallisierte 0,1 g Anilid in Nadeln aus. Geringe Mengen Chlor wurden hartnäckig festgehalten, man kochte deshalb mit Silberoxyd in Xylol aus, sublimierte über Silberoxyd bei 300—350°/0,01 Torr, kristallisierte das Sublimat aus o-Dichlorbenzol und sublimierte nochmals fraktioniert. Man erhielt das Anilid bei 280—300°/0,01 Torr in Form blassgelber Nadeln. Smp. 355—355,5° (korr.) mit Sint. ab 352,5° (korr.).

$C_{31}H_{17}ON$ Ber. C 88,76 H 4,09 N 3,34%
(419) Gef. „ 88,64 „ 4,22 „ 3,20%

Methylester V. 0,2 g Säurechlorid wurden mit 0,5 ml wasserfreiem Methanol und 2,0 ml Pyridin 30 Min. unter Rückfluss gekocht, wobei Lösung eintrat. Man versetzte mit Methylenchlorid, schüttelte mit 2-n. Salzsäure und Wasser aus, engte die Methylenchloridlösung zur Trockne ein und kristallisierte aus Toluol-Petroläther um. Anschliessend wurde zweimal über Silberoxyd und zweimal ohne dieses bei 240—250°/0,01 Torr sublimiert: kanariengelbe, zusammengewachsene Nadeln, Smp. 251—251,5° (korr.).

$C_{26}H_{14}O_2$ (358) Ber. C 87,13 H 3,93% Gef. C 87,24 H 3,94%

Coronendicarbonsäuren VI und deren Dimethylester VII. Die alkalilöslichen Säuren der Ansätze 7 und 8, insgesamt 3,4 g (vgl. Tab. I), wurden in 200 ml 0,5-n. Natronlauge gelöst und heiss mit Aktivkohle behandelt. Das Filtrat wurde mit 33-proz. Natronlauge portionenweise versetzt, wobei Fällungen entstanden, die sich bei 100° wieder lösten; man filtrierte jeweils bei 0°. Die Fällungen wurden in warmem Wasser gelöst; durch Ansäuern wurden die freien Säuren erhalten. Das letzte Filtrat, das 22% NaOH enthielt, wurde ebenfalls angesäuert. Man fällte die Säuren aus verd. Ammoniaklösung um und wusch gründlich, wobei eine beträchtliche Quellung eintrat. Alle Säuren begannen sich ab 300° zu zersetzen, eine Sublimation war nicht möglich. Das Säuregemisch wurde über das Säurechlorid (Fraktionen A, B), mittels Dimethylsulfat (C) oder Diazomethan (D) in die Methylester übergeführt. Die Ester A und B wurden nach einem Schnellchromatogramm durch 10 g Alox, der Ester C ohne solches aus Toluol/Petroläther (hochsiedend) umkristallisiert. Der Ester D (0,111 g) wurde durch 10 g neutrales Alox (h = 50 mm, d = 12 mm) chromatographiert. Die erste Fraktion, D₁, 0,042 g (38%), gelb, Lösungsfluoreszenz blau, erhielt man mit den ersten 870 ml Benzol. Sie enthielt offensichtlich noch Anteile Trimethylester, welche sich durch eine Mikrodestillation und mehrmalige Umkristallisation nicht abtrennen liessen; Smp. 183—195° (korr.). Die zweite Fraktion, D₂, 0,024 g (22%), gelb, Lösungsfluoreszenz blau, erhielt man mit weiteren 3070 ml Benzol; Smp. nach Umkristallisation 283—296° (korr.). Sie bestand aus dem Tricarbonsäure-trimethylester. Die übrigen Fraktionen aus D konnten nicht identifiziert werden. Über die fraktionierte Fällung der Dicarbonsäuren und die Analysen der Ester orientiert Tab. II.

Zur Abklärung der Frage, ob es sich bei den abgetrennten Säuren, respektive deren Estern um isomerenfreie Produkte handle, wurden die Smp. und Misch-Smp. der Ester A, B und C miteinander verglichen (Tab. III); in keinem Falle erhielt man eine ausgesprochene Depression, so dass es sich bei allen Fraktionen um ein Isomeregemisch handelt, worauf auch die unscharfen Smp. hinweisen.

Chromatogramm eines Coronendicarbonsäure-dimethylester-Gemisches. 0,7 g Dicarbonsäure aus Ansatz 9 (vgl. Tab. I) wurden wie beschrieben in verd. Natronlauge gelöst und durch Erhöhung der NaOH-Konzentration auf 16% gefällt; Ausbeute 0,66 g, wovon 0,63 g mit Diazomethan in Methylenchlorid verestert wurden; Ausbeute 0,67 g. Nach sorgfältiger Befreiung vom Methylenchlorid wurde in Benzol aufgenommen und durch 50 g neutrales Alox chromatographiert (h = 800 mm, d = 8 mm).

Tabelle II.

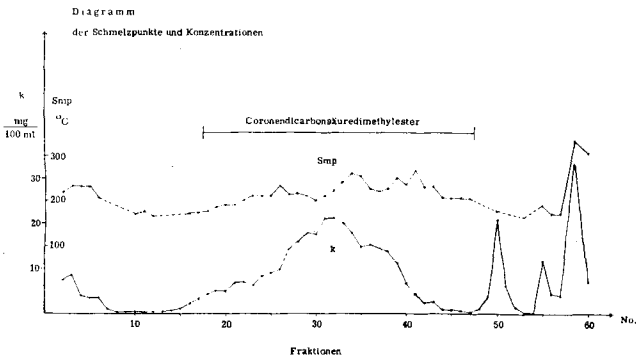
NaOH-Konz.	Fraktion	Anteil		Säure	Ester	
		g	% ^{a)}	% O	% C	% H
4,9	A	1,540	45,3	17,14	79,71	4,06
13,9	B	0,865	25,5	16,45	80,73	3,86
22,1	C	0,053	1,5	17,37	80,11	4,10
22,1 (lösl.)	D	0,100	2,9	19,66	79,53	4,07 D ₁
	Total	2,558	75,2		75,62	4,08 D ₂

a) Bezogen auf 3,40 g eingesetzte Säure.
 Berechnete Analysenwerte:
 Dicarbonsäure C₂₆H₁₂O₄ O 16,48%
 Dicarbonsäure-dimethylester C₂₆H₁₆O₄ C 80,76% H 3,87%
 Tricarbonsäure-trimethylester C₃₀H₁₈O₆ C 75,94% H 3,82%

Tabelle III.

Ester	A	B	C
Aussehen	grünst. hellgelb	hellgelb	rotst. gelb
Sintern	195°	208°	193°
Smp.	202—206°	224—226°	198—210°
Mischung, Sint.	—		185°
Mischung, Smp.	AB	200—209°	193—227° BC
Mischung, Sint.	188°		
Mischung, Smp.	AC	193—203°	

Als Eluiermittel dienten: Fraktionen 1—47 Benzol, 48—51 Benzol mit 7,5% Methylchlorid, 52—54 Benzol mit 50% Methylchlorid, 55—57 Methylchlorid, 58—60 Methylchlorid mit 2% Eisessig. Man bestimmte die Smp. der rohen Fraktionen sowie die Konzentration k der eluierten Produkte im Eluiermittel ($k = \text{mg Substanz}/100 \text{ ml Eluiermittel}$). Die Fraktionen 19—48 wurden durch mehrere Elementaranalysen als Dicarbonsäuredimethylester identifiziert. Es zeigte sich, dass offenbar ein Teil der Ester infolge der langen Chromatographierdauer (3 Wochen) zum Dicarbonsäuremonomethylester aufgespalten wurde (Fraktionen 58—60). Die Grösse der jeweiligen Fraktionen betrug 50—100 ml, in einzelnen Fällen bis zu 400 ml. Smp. und k -Werte s. Diagramm. Die Ausbeuten betragen: Dicarbonsäuredimethylester 41% (Fraktionen 19—48), Dicarbonsäure-



monomethylester 34% (Fraktionen 58–60), nicht Eluierbares 13%; der Rest bestand aus Zwischenfraktionen.

Coronentricarbonsäuren (VIII) und deren Methylester (IX). 2,04 g alkalilösliche Säure aus Ansatz 11 (vgl. Tab. I) wurden in 100 ml 0,5-n. Natronlauge gelöst und mit Aktivkohle behandelt. Das Filtrat wurde mit 33-proz. Natronlauge auf 27% NaOH-Gehalt gebracht, die entstandene Fällung bei 0° abfiltriert, in warmem Wasser gelöst und angesäuert; Ausbeute 0,215 g (10,5%), kein Smp. bis 360°. Veresterung mit Diazomethan in Methylenchlorid lieferte 0,236 g Ester, welcher durch 10 g neutrales Alox chromatographiert wurde (h = 50 mm, d = 12 mm). Die erste Fraktion (8000 ml Benzol) bestand aus 0,081 g (34%) gelber Substanz, Lösungsfluoreszenz blau; Umkristallisation aus Toluol/Petroläther, Drusen vom Smp. 271–297° (korr.).

$C_{30}H_{18}O_6$ (374) Ber. C 75,94 H 3,82% Gef. C 76,33 H 4,34%

Die folgenden Fraktionen des Chromatogramms konnten nicht mehr identifiziert werden.

Die mit konzentrierter Natronlauge nicht fällbare Säure (0,907 g) wurde mit Diazomethan in Methylenchlorid verestert; Ausbeute 1,120 g. Es verblieb ein unlöslicher, dunkelbrauner Rückstand von 0,048 g (4,3%), der verworfen wurde. Der Ester wurde durch 30 g neutrales Alox (h = 100 mm, d = 18 mm) chromatographiert; die Grösse der Fraktionen lag zwischen 200 und 350 ml. Mit Benzol/Methylenchlorid 9:1 erhielt man verschiedene Fraktionen (22–41) von Tricarbonsäuretrimethylester, Smp. von 222° bis 291°. Die Kohlenstoffwerte der Analysen waren allgemein etwas zu tief infolge unvollständiger Trennung von den Polycarbonsäureestern. Mit Benzol/Petroläther 4:1 und 9:1 sowie Benzol resultierten Vorfractionen mit etwas zu hohen Kohlenstoffwerten, Smp. ansteigend von 150° auf 220°. 0,482 g Substanz wurden als Tricarbonsäuretrimethylester identifiziert (45%); die restlichen Fraktionen liessen sich nicht identifizieren.

Fraktionen 23–29: $C_{30}H_{18}O_6$ (474) Ber. C 75,94 H 3,82% Gef. C 75,64 H 4,15%

Natronkalksublimation der Polycarbonsäuren. 8,9 g Polycarbonsäuregemisch aus Ansatz 9 wurden mit 800 ml 1,2-proz. methanolischer Kalilauge behandelt, wobei nur ein Teil in Lösung ging, der durch Ansäuern wieder in die methanolunlösliche freie Säure übergeführt wurde; hellbraune Substanz, 5,67 g (64%). Der Rückstand löste sich in wässriger Kalilauge, durch Ansäuern erhielt man die freie Säure als tiefschwarze Substanz, 2,55 g (29%). Je 0,1 g der beiden Säuren wurden mit 2,0 g Natronkalk fein gepulvert und bei 350°/0,01 Torr sublimiert. Man erhielt wieder Coronen als grünlichgelbe, kristalline Substanz, welche durch Smp., Misch-Smp. und kristallographischen Vergleich identifiziert wurde. Im Falle der schwarzen Carbonsäure war die erhaltene Menge Coronen wesentlich geringer.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium von Hrn. J. Schneller ausgeführt.

Zusammenfassung.

Coronen wurde mit dem Carbamidsäurechlorid-Aluminiumchlorid-Komplex unter verschiedenen Bedingungen zu Coronencarbonsäureamiden umgesetzt und diese zu den entsprechenden Carbonsäuren verseift. Die Coronenmonocarbonsäure wurde isoliert und in einige Derivate übergeführt. Die Di- und Tricarbonsäuren konnten – zum Teil in Form ihrer Methylester – als Isomergemische isoliert werden, deren Trennung bisher noch nicht gelang. Aus der Monocarbonsäure und einem Dicarbonsäuregemisch wurden verschiedene Acylaminoanthrachinone hergestellt.

Technisch-Chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.