

# Synthese der isomeren Kohlenwasserstoffe 1, 2-5, 6-Dibenzanthracen und 3, 4-5, 6-Dibenzphenanthren

Von

Richard Weitzenböck und Albert Klingler

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Universität Graz  
Herausgegeben von Christian Seer<sup>1</sup>

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1918)

Hochkondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe sind in den letzten Jahren mehrfach Gegenstand eingehender Bearbeitung gewesen. Dieses Interesse erklärt sich einerseits durch die Beziehungen, in denen manche von ihnen zu wertvollen Farbstoffen der Anthrachinonreihe stehen, andererseits aus dem Bestreben, zu erforschen, wie weit die Kondensation derartiger Gebilde getrieben werden kann, insbesondere im Hinblick auf die Konstitution des Kohlenstoffmoleküls. Einen Beitrag zur Kenntnis derartiger Ringsysteme stellt auch die vorliegende Arbeit dar.

Von den Methoden, die uns in stand setzen, mehrkernige aromatische Systeme aufzubauen, zeichnet sich die von Pschorr<sup>2</sup> zur Synthese des Phenanthrens angegebene durch ihre vielfache Anwendbarkeit aus, wie schon aus der großen Zahl von Phenanthrenderivaten hervorgeht, die Pschorr und seine Mitarbeiter hergestellt haben.

---

<sup>1</sup> Vgl. Fußnote 2, p. 307 der vorhergehenden Arbeit.

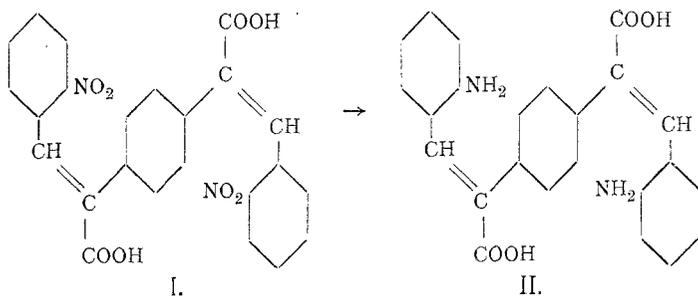
<sup>2</sup> B. 29, 496 (1896).

Weitzenböck und Lieb<sup>1</sup> haben die Synthese in die Naphtalinreihe übertragen und sind dabei zu den beiden isomeren Kohlenwasserstoffen Chrysen und 3, 4-Benzphenanthren gelangt.<sup>2</sup>

Nachdem hierdurch alle Kohlenwasserstoffe  $C_{18}H_{12}$ , welche aus 4 Benzolringen derart zusammengefügt sind, daß je zwei solcher Ringe nicht mehr als zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben, bekannt geworden waren, gingen Weitzenböck und Klingler daran, unsere Kenntnis der in gleicher Weise aus 5 Benzolringen aufgebauten Kohlenwasserstoffe zu bereichern.

Es lag den zu diesem Zweck unternommenen Versuchen der Gedanke zugrunde, die Vergrößerung des Moleküls dadurch herbeizuführen, daß an Stelle der bei den oben erwähnten Synthesen verwendeten Phenyl-, beziehungsweise Naphtylelessigsäure hier von der *p*-Phenylendiessigsäure ausgegangen wurde. Diese sollte mit 2 Molekülen *o*-Nitrobenzaldehyd derart kondensiert werden, daß durch den folgenden Ringschluß an den mittleren Benzolkern auf zwei Seiten neue Ringsysteme angegliedert werden. Tatsächlich ließ sich die gewünschte Kondensation mit Erfolg durchführen, und es wurde somit der Pschorr'schen Synthese ein neuer, erweiterter Anwendungsbereich erschlossen.

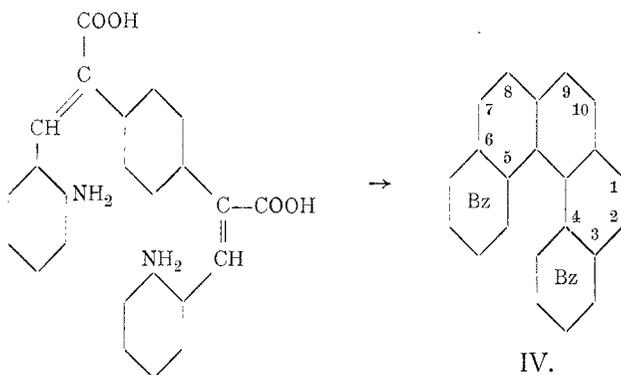
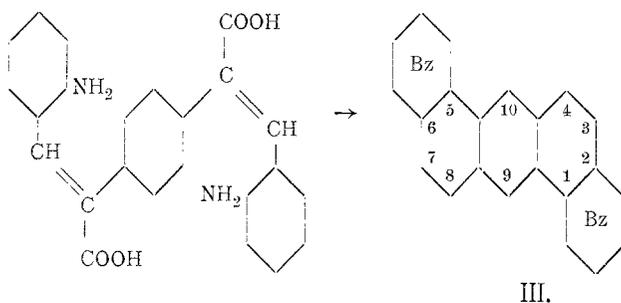
Durch Kondensation von *p*-phenylendiessigsäurem Kalium mit 2 Molekülen *o*-Nitrobenzaldehyd entsteht das Zimtsäurederivat I, das durch Reduktion in die entsprechende Amino-Verbindung (II) übergeht:



<sup>1</sup> M. 33, 550 (1912).

<sup>2</sup> Vgl. auch Fritz Mayer und Trudi Oppenheimer, B. 51, 510 (1918).

Durch Diazotieren der Aminogruppen und Einwirkung von Kupferpulver auf die Lösung des Diazoniumsulfats konnte der doppelte Ringschluß — wie aus nachstehenden Formeln ersichtlich ist — in zwei Richtungen erfolgen unter Bildung von zwei verschiedenen Dicarbonsäuren, welche durch Abspaltung von  $2\text{CO}_2$  in die beiden isomeren Kohlenwasserstoffe 1, 2-5, 6-Dibenzanthracen (III) und 3, 4-5, 6-Dibenzphenanthren (IV) übergehen mußten:



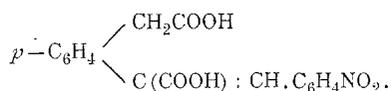
Wenn sich auch die Trennung der beiden gleichzeitig entstehenden Carbonsäuren infolge großer Verluste bei der Reinigung und ungenügender Materialmenge nicht durchführen ließ, so gelang es doch, aus dem bei der Destillation der Rohsäure erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisch zwei Kohlenwasserstoffe der erwarteten Zusammensetzung zu isolieren. Der eine, in Eisessig schwer löslich und höher schmelzend, lieferte bei der Oxydation mit Kaliumbichromat in Eisessig ein gelbes Oxydationsprodukt von der Zusammensetzung

$C_{22}H_{12}O_2$ , das die für Anthrachinonderivate bezeichnende Fähigkeit hat, mit alkalischem Natriumhydrosulfit eine rote Lösung zu liefern, also in Anthrahydrochinon überzugehen. Beim Durchschütteln mit Luft verschwindet die rote Farbe, und das Chinon scheidet sich unverändert wieder aus. Es ist somit diesem Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt  $262^\circ$  die Formel III, eines 1,2-5,6-Dibenzanthracens, zuzuschreiben. Für den zweiten in etwas geringerer Menge erhaltenen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt  $145$  bis  $146^\circ$  bleibt sonach nur die Formel IV, eines 3,4-5,6-Dibenzphenanthrens, übrig.

### Versuche.

#### Kondensationsprodukte aus *p*-Phenylendiessigsäure und *o*-Nitrobenzaldehyd.

##### *o*-Nitrobenzal-*p*-phenylendiessigsäure



4·18 g neutrales Kaliumsalz der *p*-Phenylendiessigsäure wurden mit 5·5 g *o*-Nitrobenzaldehyd in 42 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler im Ölbad erhitzt. Die Temperatur wurde 4 Stunden auf  $140$  bis  $150^\circ$  und dann noch 5 Stunden auf  $160$  bis  $175^\circ$  gehalten. Die Farbe des Reaktionsgemisches geht dabei von Dunkelgelb über Dunkelrot in Braun über. Beim Erkalten scheidet sich ein brauner Krystallbrei aus. Das Essigsäureanhydrid wurde durch Kochen mit Wasserdampf zersetzt, wobei gleichzeitig unverbrauchter *o*-Nitrobenzaldehyd abgetrieben wird. Im Kolben blieb eine braune, harzartige Masse in einer gelben Lösung zurück. Aus letzterer schied sich beim Erkalten ein gelber flockiger Körper aus, der aus Alkohol und Eisessig in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt  $236^\circ$  krystallisiert. Aus der Anwesenheit von Stickstoff und aus der Elementaranalyse geht hervor, daß dieser Körper das in der Überschrift genannte halbkondensierte Produkt ist.

Analyse:

3·970 mg Substanz gaben 9·14 mg CO<sub>2</sub>, 1·37 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N = 327·1 C 62·35, H 4·01<sub>0</sub>.

Gef. C 62·8, H 3·86<sub>0</sub>.

Zur Reindarstellung der

**Di-*o*-nitrobenzal-*p*-phenylen-diessigsäure** (Formel I)

wurde die von der gelben Lösung abgetrennte braune Masse vier- bis fünfmal mit Wasser ausgekocht, wobei der harzartige Körper ungelöst zurückblieb. Sodann wurde die braune Substanz in warmer Natronlauge gelöst und das Kondensationsprodukt aus der rotbraunen filtrierten Lösung mit Salzsäure in graubraunen Flocken gefällt. Das Rohprodukt (5 g) wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig in schwach gelblich gefärbten, dicken Prismen erhalten, die bei 308° unter Zersetzung schmelzen.

Die Ausbeute an reiner Nitrosäure betrug 1·7 g oder 23·9% der Theorie.

Analyse:

5·671 mg Substanz gaben 13·01 mg CO<sub>2</sub>, 1·71 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> = 460·1 C 62·59, H 3·50<sub>0</sub>.

Gef. C 62·57, H 3·37<sub>0</sub>.

Di-*o*-nitrobenzal-*p*-phenylen-diessigsäure ist unlöslich in Wasser, Ligroin und Benzol, wenig löslich in Äther, Xylol und Alkohol, leicht löslich in siedendem Eisessig und Nitrobenzol.

**Di-*o*-amidobenzal-*p*-phenylendiessigsäure** (Formel II).

0·5 g Di-*o*-nitrobenzal-*p*-phenylendiessigsäure wurden in verdünntem Ammoniak gelöst. Die gelbe Ammoniumsalzlösung wurde allmählich in siedend heißen Ferrohydroxydschlamm eingetragen, der durch Vermischen einer Lösung von 10 g Ferrosulfat in 160 cm<sup>3</sup> Wasser mit 132 cm<sup>3</sup> Ammoniak erhalten worden war. Die grüne Farbe des Ferrohydroxyds geht dabei in Schwarz über. Nach weiterem halbstündigem Kochen wurde der Kolben auf ein Wasserbad gestellt, bis sich das Eisenoxyd abgesetzt hat, und dann filtriert. Um aus dem noch

trüben Filtrat alles Eisen — auch das kolloidal gelöste — entfernen zu können, wurde die Lösung auf dem Wasserbade vollständig zur Trockene gedampft und der Rückstand mit verdünntem Ammoniak behandelt, wobei die Aminosäure mit gelber Farbe in Lösung geht. Aus der wieder filtrierten, heißen Ammoniumsalszlösung wurde sodann die Aminosäure durch Ansäuern mit Essigsäure in schönen, gelben Nadeln ausgefällt, die für die weitere Verarbeitung genügend rein sind. Ausbeute  $0.373 \text{ g} = 86\%$  der Theorie.

Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man gelbe Nadeln, die unter Zersetzung bei etwa  $276^\circ$  schmelzen. Der Zersetzungspunkt ist von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig.

Analyse:

$0.0846 \text{ g}$  Substanz gaben  $0.2262 \text{ g}$   $\text{CO}_2$ ,  $0.0356 \text{ g}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2 = 400.2$  C  $71.96$ , H  $5.04\%$ .

Gef. C  $72.02$ , H  $4.71\%$ .

Di-*o*-amidobenzal-*p*-phenylendiessigsäure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol, leichter löslich in Alkohol und Eisessig.

### Diazotierung der Aminosäure und Ringschluß zu 1, 2-5, 6-Dibenz-anthracen- und 3, 4-5, 6-Dibenz-phenanthren-dicarbonsäure.

$1.3 \text{ g}$  Di-*o*-amidobenzal-*p*-phenylendiessigsäure wurde in der berechneten Menge sehr verdünnter Natronlauge gelöst, da das Natriumsalz sehr schwer löslich ist. Nach Zusatz von  $0.5 \text{ g}$  Natriumnitrit (ber.  $0.45 \text{ g}$ ) wurde die gelbe Lösung in verdünnter Schwefelsäure ( $300 \text{ cm}^3$  Wasser und  $20 \text{ cm}^3$  zwölfprozentige Schwefelsäure, d. i. das doppelte der berechneten Menge) bei  $5^\circ$  eingetropt, wobei eigelbe Flocken ausfallen, die bei anhaltendem Rühren fast vollständig wieder in Lösung gehen. Die über die Nacht in Eis aufbewahrte, noch etwas trübe Diazoniumlösung wurde unter Rühren mit  $6 \text{ g}$  Kupferpulver versetzt. Dabei war geringe Gasentwicklung zu bemerken, die nach Entfernung des Eises und allmählicher

Steigerung der Temperatur auf  $60^{\circ}$  lebhafter wurde, während sich gleichzeitig die Ausscheidung der Dibenzanthracen- und Dibenzphenanthrendicarbonsäure durch Schaumbildung zu erkennen gab. Nach vierstündigem Rühren war die Farbe der Lösung grün geworden und eine abfiltrierte Probe gab mit alkoholischer  $\alpha$ -Naphthylaminlösung keine Rotfärbung mehr; die Reaktion war also beendet. Nun wurde abfiltriert und der Rückstand mit warmer Natronlauge ausgezogen. Aus der braunen Natriumsalzlösung wurden die freien Dicarbonsäuren durch Salzsäure in lichtbraunen Flocken gefällt. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug  $1.2\text{ g}$ , wobei allerdings zu bemerken ist, daß die Substanz noch geringe Mengen von Natriumchlorid enthielt, das infolge der schleimigen Beschaffenheit des Niederschlages durch Auswaschen nicht vollständig entfernt werden konnte.

Die Dicarbonsäuren sind unlöslich in Wasser, Aceton und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig und ziemlich löslich in Nitrobenzol. Aus Eisessig und Nitrobenzol krystallisieren sie in gelben gedrungenen, prismatischen Nadeln. Die Reinigung und Trennung der beiden Isomeren wäre jedoch bei der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge zu verlustreich gewesen, und es wurde deshalb das Rohprodukt direkt weiter auf die Kohlenwasserstoffe verarbeitet.

#### 1, 2-5, 6-Dibenz-anthracen (Formel III).

$0.7\text{ g}$  rohe Dicarbonsäure wurden im Vakuum bei 12 bis 20 *mm* Druck in einem Verbrennungsrohr sublimiert. Die Stelle des Rohres, an der sich die Substanz in einem Porzellanschiffchen befand, wurde mit einem Blechkästchen umgeben, das als Luftbad diente.

Die Sublimation begann bei  $180^{\circ}$ , worauf die Temperatur des Luftbades langsam auf  $240^{\circ}$  gesteigert wurde. Das mit rückfließend siedendem Eisessig in Lösung gebrachte Sublimat krystallisierte beim Erkalten des Lösungsmittels in schönen silberglänzenden Blättchen aus. Die Ausbeute betrug  $0.03\text{ g}$  oder  $5.6\%$  der Theorie. Nach weiterem viermaligem Umkrystallisieren schmolz die Substanz konstant bei  $262^{\circ}$ .

## Analyse:

3·757 mg Substanz gaben 13·08 mg CO<sub>2</sub>, 1·80 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>14</sub> = 278·1 C 94·93, H 5·070%.

Gef. C 94·95, H 5·360%.

Nach der Analyse liegt ein Kohlenwasserstoff C<sub>22</sub>H<sub>14</sub> vor, der auf Grund der weiter unten beschriebenen Eigenschaften seines Chinons als 1, 2-5, 6-Dibenzanthracen erkannt wurde. Der Kohlenwasserstoff ist sehr leicht löslich in Benzol, sehr schwer dagegen in Eisessig. Auch nach viermaligem Umkrystallisieren hatte die Substanz noch einen ganz leichten Stich ins Bräunliche, der sich nicht beseitigen ließ und vermutlich nicht durch Verunreinigungen bedingt ist.

Die Lösung des Kohlenwasserstoffes in Benzol gibt beim Kochen mit überschüssiger Pikrinsäure ein

## Pikrat,

das beim Erkalten in orangefarbenen Nadeln vom Schmelzpunkt 214° auskrystallisiert.

## Analyse:

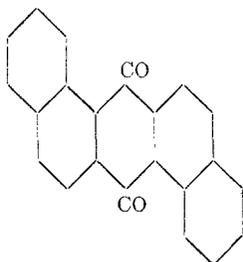
5·245 mg Substanz gaben 0·514 cm<sup>3</sup> N (743 mm; 22°).

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>+2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>·N 11·410%.

Gef. N 11·090%.

Es verbindet sich also 1 Molekül des Dibenz-anthracens mit 2 Molekülen Pikrinsäure.

## 1, 2-5, 6-Dibenz-anthrachinon.



Zu einer siedenden Lösung von 0·0588 g 1, 2-5, 6-Dibenz-anthracen in Eisessig wurde ebenfalls in Eisessig gelöstes Kaliumbichromat bis zur bleibenden Braunfärbung zugesetzt.

Beim Abkühlen schieden sich schöne Nadeln aus. Auf Zusatz von Wasser wurde das gebildete Dibenzanthrachinon vollständig ausgefällt und durch Abfiltrieren und Auswaschen von der Chromlösung getrennt. Der Rückstand gab durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig braunstichig orange-farbene Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 248 bis 249°. Ausbeute  $0.04 g = 61 \cdot 2\%$  der Theorie.

Analyse:

4.008 mg Substanz gaben 12.56 mg CO<sub>2</sub>, 1.44 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> = 308.1 C 85.69, H 3.92%.

Gef. C 85.47, H 4.02%.

Der Körper geht beim Erwärmen mit alkalischem Natriumhydrosulfit mit roter Farbe in Lösung und scheidet sich beim Schütteln mit Luft in gelblichen Flocken unverändert wieder aus. Dieses Verhalten ist für das Anthrachinon und seine Derivate charakteristisch.

### 3, 4-5, 6-Dibenz-phenanthren (Formel IV).

Aus der Eisessigmutterlauge des 1, 2-5, 6-Dibenz-anthracens erhält man durch Fällen mit Wasser, Sublimieren des ausgefallten amorphen Produktes und Umkrystallisieren des Sublimats aus verdünnter Essigsäure farblose Nadelchen, die bedeutend leichter löslich sind als das Dibenz-anthracen und bei 145 bis 146° schmelzen.

Analyse:

4.011 mg Substanz gaben 13.88 mg CO<sub>2</sub>, 1.84 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>14</sub> = 278.1 C 94.93, H 5.07%.

Gef. C 94.38, H 5.13%.

Nach der Analyse hat dieser Körper ebenfalls die Zusammensetzung C<sub>22</sub>H<sub>14</sub> und stellt demnach das 3, 4-5, 6-Dibenzphenanthren dar. Leider gestattete die geringe Materialmenge keine weitere Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffes.