

## Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXXII. Mitteilung)

## Über den Abbau des Perylens zu Phenanthren-1,8,9,10-tetrakarbonsäure und zu Mellithsäure

Von

ALOIS ZINKE

Experimentell bearbeitet mit GOTTFRIED HAUSWIRTH und VERA GRIMM

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dezember 1930)

In früheren Mitteilungen ist von A. ZINKE<sup>1</sup> und R. WENGER gezeigt worden, daß durch Einwirkung von wässriger Chromsäure oder von Schwefelsäure und Braunstein auf Perylen (I) ein Abbau dieses Kohlenwasserstoffes nach zwei Richtungen hin erfolgt und zu zwei verschiedenen Produkten, der Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure (III) und der 1,9-Benzanthron-2-dikarbonsäure-5,10 (VI) führt. Der Abbau zu ersterer (III) nimmt seinen Weg über das 3,9-Chinon<sup>2</sup> (II), die Säure VI bildet sich über das 3,10-Chinon (V). Der Verlauf dieser Abbauprozesse ist mit den Konstitutionsformeln der beiden Zwischenstufen leicht in Einklang zu bringen. Das Perylen-3-,9-chinon ist ein Anthrazenderivat, was die Formel II zeigt. Die beiden Carbonylgruppen tragenden Kerne (*b*, *d*) sind einem Ringsystem (*a-c-e*) angegliedert, das in der Art der Verteilung der Kohlenstoffvalenzen der v. AUWERSCHEN<sup>3</sup> Anthrazenformel (IV) entspricht. Daß der Abbau dieses Chinons (II) eine Anthrachinonkarbonsäure ergeben wird, war demnach vorauszusehen.

Anders liegen die Verhältnisse beim 3,10-Perylenchinon (V). Diese Verbindung ist ein Phenanthrenabkömmling mit dem Phenanthrenkomplex (*a-c-d*) aufgepfropften, chinoiden Kernen (*b*, *e*). Beim Abbau dieses Chinons war auf Grund seiner Struktur als Spaltprodukt eine Phenanthrenpolykarbonsäure zu erwarten.

<sup>1</sup> Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 52; 56, 1930, S. 143, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 650; 139, 1930, S. 413.

<sup>2</sup> A. ZINKE und Mitarbeiter, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 2386; Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 15, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 181.

<sup>3</sup> I. HOUBEN, Das Anthracen und die Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 11.

ZINKE<sup>4</sup> und WENGER haben bei ihren Versuchen nur ein Zwischenglied zu dieser zu erwartenden Abbausäure isoliert, die Benzanthron-2-dikarbonsäure-5, 10 (VI). Daß diese Verbindung das Benzanthrengerüst enthält, zeigte die Zinkstaubdestillation, die Benzanthren (VII) ergab<sup>4</sup>.

1, 9-Benzanthron-10 und seine Derivate geben als Abkömmlinge des 9, 10-Dihydroanthrazens bei der Oxydation<sup>5</sup> Anthrachinon-1-karbonsäure bzw. substituierte Anthrachinon-1-karbonsäuren. Der Abbau verläuft stets unter Sprengung des aufgepfropften Benzkerne.

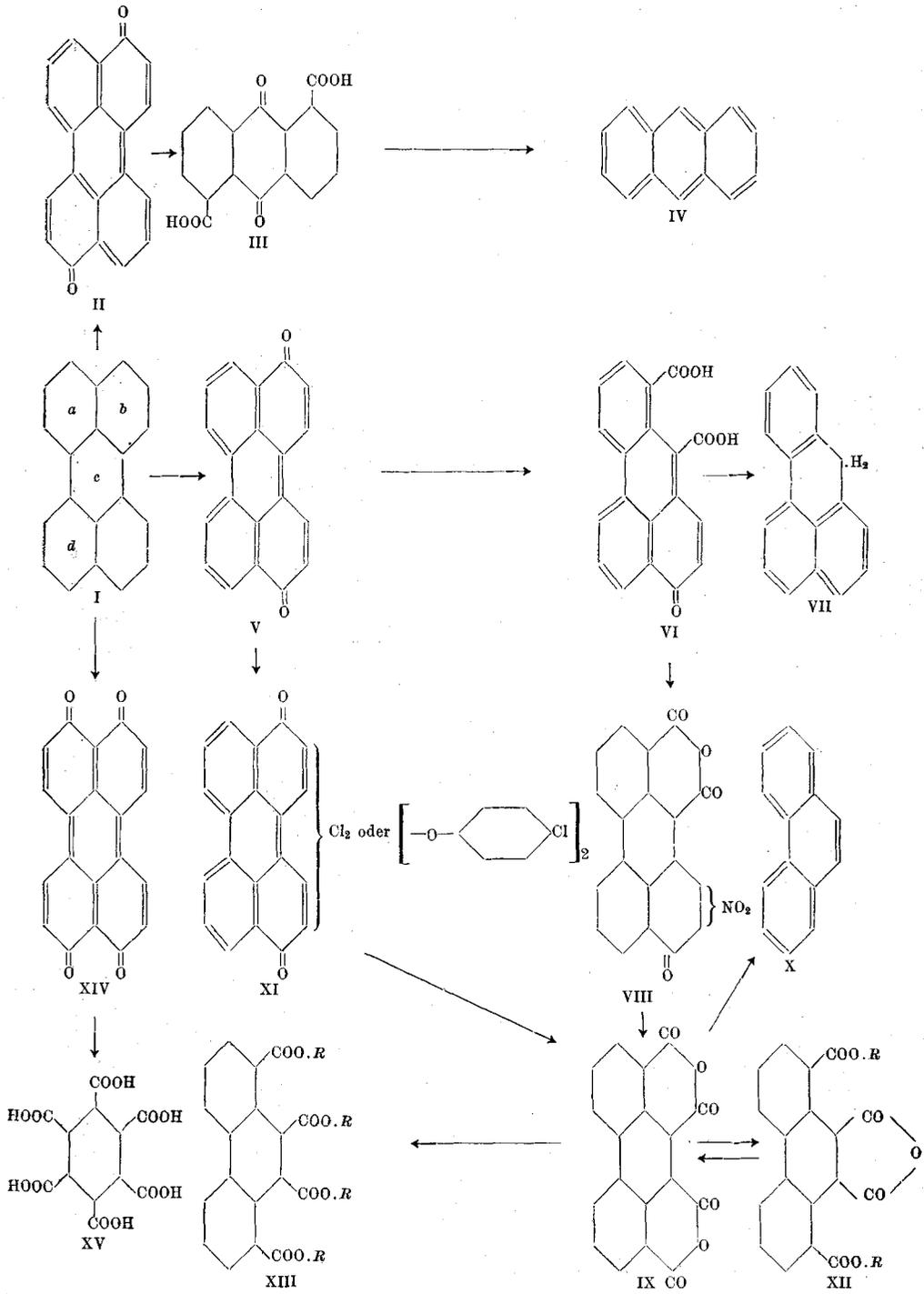
In der durch Abbau von Perylen gewonnenen 1, 9-Benzanthron-2-dikarbonsäure-5, 10 liegt aber, wie aus Formel VI ersichtlich ist, ein Phenanthrenderivat vor. Zum Unterschied vom 1, 9-Benzanthron-10 war beim Abbau dieser Säure oder ihres Anhydrides ein Phenanthrenderivat zu erwarten. Als Oxydationsmittel erwiesen sich konzentrierte Salpetersäure ( $d = 1.40$ ) und ein Gemisch dieser Säure mit gleichem Teile Eisessig geeignet; beide Mittel führten zum Erfolg, konzentrierte Salpetersäure für sich verwendet wirkt rascher, der Abbau verläuft in kürzerer Zeit.

Das Anhydrid der Säure VI gibt beim Kochen mit konzentrierter Salpetersäure unter Rückfluß zunächst eine Mononitroverbindung (VIII); bei weiterer Oxydation geht diese in eine stickstofffreie, in prachtvollen gelben, lanzettförmigen Nadeln kristallisierende Verbindung über. Die Elementaranalysen der häufig aus Nitrobenzol umkristallisierten Substanz ergaben die Formel  $C_{18}H_6O_6$ ; die Zinkstaubdestillation führte zu einem Kohlenwasserstoff, der durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und die Elementaranalyse als Phenanthren (X) erkannt wurde. Die neue Verbindung ist demnach ein Phenanthrenderivat. In wässriger Natronlauge löst sie sich bei Erwärmen allmählich auf, die Lösung ist hellgelb gefärbt und fluoresziert grün.

Um die Zahl der sauren Gruppen festzustellen, wurde zunächst über das Silbersalz ein Neutraleser gewonnen. Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die neue Verbindung in verdünnter wässriger Natronlauge gelöst, die Lösung mit verdünnter

<sup>4</sup> Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 143, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 413.

<sup>5</sup> J. HOUBEN, Das Anthracen und die Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 574.



Salpetersäure neutralisiert und das Salz durch Zufügen von Silbernitrat gefällt. Das getrocknete, gelblichweiße Salz wurde dann durch Kochen mit einem Jodmethyläthergemisch in den Ester verwandelt.

Der Ester kristallisiert aus Methylalkohol in schwach gelblichen Nadeln; nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolz er konstant bei 181—183° (unkorr.). Die Analysen und die Molekulargewichtsbestimmung des Esters führten zur Formel  $C_{22}H_{18}O_8$ , die Methoxylbestimmung ergab vier Methoxylgruppen, die Formel ist demnach aufzulösen in  $C_{18}H_6O_4 \cdot (OCH_3)_4$ . Da durch die Zinkstaubdestillation als Grundgerüst das Phenanthren ( $C_{14}H_{10}$ ) festgestellt wurde, ist die Formel weiter aufzulösen in  $C_{14}H_6 \cdot (COOCH_3)_4$ ; der Ester enthält demnach 4 Karboxyle, die direkt an den Phenanthrenkomplex gebunden sind.

Die Stellung der Karboxylgruppen ist durch die Struktur des Perylens gegeben; die Säure, die dem Ester (XIII,  $R = CH_3$ ) zugrunde liegt, ist demnach die Phenanthren-1, 8, 9, 10-tetrakarbonsäure (XIII,  $R = H$ ), das primär gefaßte Oxydationsprodukt  $C_{18}H_6O_6$  ihr Dianhydrid, das Phenanthren-1, 8, 9, 10-tetrakarbonsäuredianhydrid (IX). Daß in der alkalischen Lösung des neuen Abbauproduktes das Salz einer vierbasischen Säure  $C_{18}H_{10}O_8$  enthalten ist, konnte auch durch Titration erwiesen werden.

Die Tetrakarbonsäure frei zu isolieren ist uns aber bisher nicht gelungen. Sie anhydriert sich ungemein leicht, was wohl durch die Peristellung der Karboxyle bedingt ist. Analog verhält sich nach den Angaben von PSCHORR<sup>6</sup> die Phenanthren-1, 10-dikarbonsäure.

Säuert man die alkalische Lösung der Tetrakarbonsäure (dargestellt durch Auflösen des Dianhydrides mit verdünnter wässriger Natronlauge) in der Kälte mit verdünnter Salzsäure an, so bleibt die Lösung klar, die freie Säure ist jedenfalls leicht in Wasser löslich. Erwärmt man aber auf 60—70°, so scheiden sich in wenigen Minuten feine, fast weiße Nadelchen ab, die zum Unterschied vom Dianhydrid in wässrigem Ammoniak, in Natronlauge und auch in wässriger Natriumazetatlösung leicht löslich sind. Die Säure wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet und analysiert. Die erhaltenen Werte zeigen aber, daß nicht die freie Tetrakarbonsäure, sondern ein halb anhydriertes Produkt, vielleicht die Phenanthren-9, 10-dikarbonsäureanhydrid-

<sup>6</sup> R. PSCHORR, Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 3115.

1, 8-dikarbonsäure (XII,  $R = H$ ) vorliegt. Durch Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol geht die Anhydridsäure leicht wieder in das Dianhydrid (IX) über. Ein Diester (XII,  $R = CH_3$ ) der Anhydridsäure ist durch Kochen des Dianhydrids mit Methylalkohol und konzentrierter Salzsäure darstellbar.

Wie oben erwähnt, ist die Anhydridsäure in wässriger Natriumazetatlösung glatt löslich. Die Lösung enthält jedenfalls nicht ein Salz der unveränderten Anhydridsäure, denn durch Zusatz von Kalziumazetatlösung wird ein kristallisiertes saures Salz  $\left[ C_{14}H_6 \begin{array}{l} \diagup COOH \\ \equiv (COO)_2 \end{array} \right]_2 Ca_2$  abgeschieden. Offenbar wird beim Auflösen in wässriger Natriumazetatlösung der Anhydridring geöffnet unter Bildung eines sauren Trinatriumsalzes. Die Azidität der letzten Stufe reicht aber nicht hin, um die Essigsäure in Freiheit zu setzen.

Durch den Abbau der Benzanthron-2-dikarbonsäure-5, 10 (VI) zum Phenanthren-1, 8, 9, 10-tetrakarbonsäuredianhydrid (IX) ist nun auch ein Übergang vom Perylen zum Phenanthren geschaffen.

Die bei der Salpetersäureoxydation als Zwischenprodukt auftretende Mononitroverbindung (VIII) kann die Nitrogruppe nur im Kern *e* enthalten, da ihr Abbau im weiteren Verlauf der Reaktion zum stickstofffreien Dianhydrid (IX) führt.

Um die Reihe der Abbauversuche zu vervollständigen, versuchten wir, das Dianhydrid in einer Operation von einem geeigneten Perylenabkömmling aus darzustellen. Am naheliegendsten war die Verwendung von Perylen-3, 10-chinon (V) als Ausgangsmaterial. Beim Kochen von Perylen-3, 10-chinon mit konzentrierter Salpetersäure oder mit Salpetersäure-Eisessig entstehen bekanntlich zunächst Nitroverbindungen<sup>7</sup>; erhitzt man weiter, so findet, wie wir jetzt festgestellt haben, ein weitgehender Abbau zu wasserlöslichen, noch nicht näher untersuchten Säuren statt. In guter Ausbeute erhält man aber das Phenanthren-1, 8-, 9, 10-tetrakarbonsäuredianhydrid, wenn man vom Dichlorperylen-3, 10-chinon<sup>7</sup> (XI) oder vom Di-(*p*-chlorphenoxy)-perylen-3, 10-chinon<sup>8</sup> ausgeht. Beide Verbindungen gehen bei 8—10stündigem

<sup>7</sup> A. ZINKE und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 368, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 132, 1923, S. 368.

<sup>8</sup> Über Phenoxyverbindungen des Perylen-3, 10-chinons wird in der nächsten Mitteilung berichtet werden.

Kochen mit konzentrierter Salpetersäure oder bei 25—30stündigem Kochen mit konzentriertem Salpetersäure-Eisessig (1 : 1) in das Dianhydrid über. Durch diesen Befund ist auch für diese Verbindungen der Beweis erbracht, daß die Substituenten in den chinoiden Kernen (*b*, *e*) sitzen.

Das Perylen kann aber auch als hexasubstituiertes Benzol zu Mellithsäure abgebaut werden, analog wie z. B. das Triphenylen<sup>9</sup>. Als Ausgangsmaterial für diese Versuche wählten wir das Perylen-3, 4, 9, 10-dichinon<sup>10</sup> (XIV), da diese Verbindung gewissermaßen als Vorstufe des Abbaues zur Mellithsäure aufgefaßt werden kann.

Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im Rohr liefert das Dichinon in sehr guter Ausbeute Mellithsäure (XV). Unsere Säure ließ sich sehr leicht über das Ammonsalz und das Silber-salz analysenrein gewinnen<sup>11</sup>.

Durch die Folge unserer Abbauprobe<sup>12</sup> sind nunmehr Übergänge von der Perylenreihe in die Benzanthron-, Anthrazen-, Phenanthren- und Benzolreihe verwirklicht. Die bisher bekannten Bildungsweisen<sup>13</sup> bringen das Perylen in nahe Beziehung zum Naphthalin. Es sind aber auch synthetische Beziehungen zwischen der Perylen- und der Anthrazenreihe bekannt<sup>14</sup>.

Gemäß den Formeln XVI und XVII, bei denen die Verteilung der Valenzen im Sinne der klassischen Strukturlehre erfolgte, kann das Perylen als Abkömmling des Naphthalins — im Sinne der Erlenmeyerschen Formel — bzw. des Dihydroanthrazens aufgefaßt werden<sup>15</sup>. (Formal könnte man allerdings auch Formel XVII vom Naphthalin ableiten, wenn man diesem die v. AUWERSCHE<sup>16</sup> Formulierung gibt.)

<sup>9</sup> C. MANNICH, Ber. D. ch. G. 40, 1907, S. 162.

<sup>10</sup> A. ZINKE, W. HIRSCH und E. BROZEK, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 209, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 1157.

<sup>11</sup> H. SCHWARZ, Liebigs Ann. 66, 1848, S. 47.

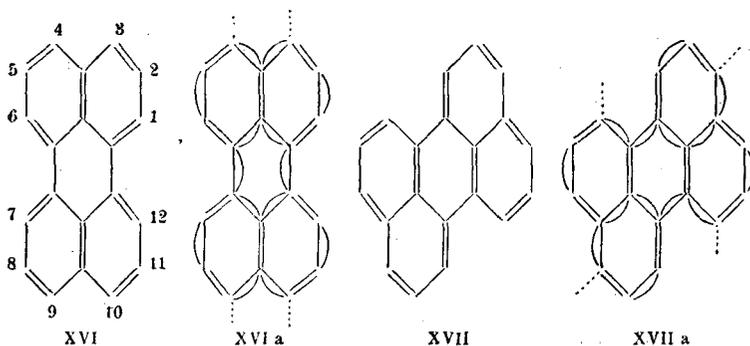
<sup>12</sup> A. ZINKE und R. WENGER, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 52; 56, 1930, S. 143, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 650; 139, 1930, S. 413.

<sup>13</sup> Literaturangaben: Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 54, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 652.

<sup>14</sup> Literaturangaben: Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 54, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 652.

<sup>15</sup> R. SCHOLL, CHR. SEER und R. WEITZENBOCK, Ber. D. ch. G. 43, 1910, S. 2202.

<sup>16</sup> Liebigs Ann. 422, 1921, S. 206.



In der von A. DADIEU<sup>17</sup> angegebenen Elektronenformel treten nur die Beziehungen zu Naphthalin hervor, bei Ableitung vom Dihydroanthrazen erhält man ein der Formel XVII analoges Bild.

Alle Bemühungen, für aromatische Kohlenwasserstoffe allseits befriedigende Strukturformeln aufzustellen, führten bisher nie zu unbestrittenen Ergebnissen. Wenn auch Erörterungen dieser Art vielfach nur einen zweifelhaften Wert besitzen, so möchten wir doch dieses Problem beim Perylen kurz streifen und den Versuch unternehmen, die Brauchbarkeit der Formel XVI und XVII — durch die allerdings noch nicht alle Möglichkeiten der Valenzverteilung erschöpft sind — an Hand der bisher studierten Umsetzungen zu prüfen. Die Elektronenformel ziehen wir für diesen Fall nicht in Betracht, da sie für den Organiker vorläufig nicht mehr aussagt als die Bilder der klassischen Strukturlehre.

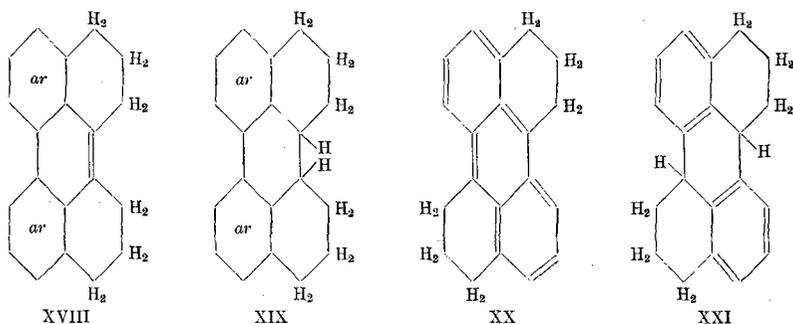
Trotzdem, wie oben angeführt, auch experimentelle Beziehungen zwischen der Perylen- und Anthrazenreihe vorliegen, geben wir der Formel XVI den Vorzug, die das Perylen als Naphthalinabkömmling erscheinen läßt. Weit mehr als Abbau- und Aufbaureaktionen, deren Verlauf stark von der Natur der Zwischenstoffe und der Reaktionsmittel beeinflußt wird, sind das chemische Verhalten bei Additions- und Substitutionsvorgängen und der Charakter der Derivate ein Maßstab für die Ähnlichkeit und die Zusammengehörigkeit von Ringsystemen. Die Resultate der am Perylen bisher studierten Umsetzungen sind am besten mit Formel XVI in Einklang zu bringen; sie zeigen, daß der Naphthalincharakter in diesem Ringsystem vorherrscht, obwohl natürlich auch der Kohlenwasserstoff und seine Derivate in vieler Hinsicht ein eigenartiges Verhalten aufweisen.

<sup>17</sup> Z. physikal. Chem. 135, 1928, S. 355.

Interpretiert man Formel XVI nach THIELES' Theorie der Partialvalenzen (XVI a), so müssen die Stellen 3, 4, 9, 10 besondere Reaktionsfähigkeit aufweisen<sup>18</sup>, nach Formel XVII a die Stellen 1, 4, 7, 10. In Übereinstimmung mit Formel XVI a, die durch eine Elektronenformel nicht wiedergegeben werden kann, können wir feststellen, daß bei allen bisher studierten Umsetzungen das Perylen stets an den Peri-Stellen angegriffen wird. Die Reaktionsfähigkeit der an diesen Stellen sitzenden Wasserstoffatome bzw. Substituenten ist vielfach bestimmend für das chemische Verhalten des Perylens.

Bei Einwirkung von Oxydationsmitteln entstehen primär aus dem Perylen ein 3,10- und ein 3,9-Chinon. Diese Chinone stehen den Naphthochinonen in ihrer Art näher als dem Anthrachinon, der chinoide Charakter ist weit ausgeprägter als bei letzteren.

Bei der katalytischen Hydrierung<sup>19</sup>, über die allerdings unsere Versuche noch nicht abgeschlossen sind, konnten in Übereinstimmung mit der Formel XVI als niederste Stufen ein Hexa- und ein Oktahydroperylen isoliert werden. Wenn auch die Struktur dieser Hydroverbindungen noch nicht einwandfrei feststeht, so dürfte sie doch mit einiger Sicherheit durch die Formeln XVIII und XIX wiederzugeben sein. Einer anderen Möglichkeit entsprechen die Formeln XX und XXI. Alle vier Bilder erklären



die Verzögerung der Hydrierungsgeschwindigkeit, die beim Erreichen der Oktastufe bemerkbar ist. Nun verhalten sich aber das 3,10- und das 1,12-Chinon gegen katalytisch angeregten Wasserstoff ganz ähnlich dem Perylen, sie geben hydroxylierte

<sup>18</sup> A. ZINKE, FR. LINNER und O. WOLF, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 323.

<sup>19</sup> A. ZINKE und N. SCHNIDERSCHITZ, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 280, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 27.

Hexahydroperylene. Die Aufnahme von Wasserstoff findet bei den Chinonen zunächst jedenfalls am Karbonylsauerstoff statt unter Bildung der Hydrochinone. Dies geht schon aus dem Auftreten einer starken Fluoreszenz zu Beginn der Hydrierung hervor, die durch den Übergang der chinoiden Systeme in die benzoïden bedingt ist. Nach unseren bisherigen Beobachtungen zeigen nämlich Chinone des Perylens in organischer Lösung in geringerem Maße Fluoreszenzerscheinungen als die benzoiden Verbindungen dieses Kohlenwasserstoffes.

Die weitere Aufnahme von Wasserstoff dürfte sich nun bei den Hydrochinonen wohl gleich wie beim Perylen vollziehen. Würde sie im Sinne der Formeln XX und XXI erfolgen, so müßten Verbindungen entstehen, die neben einem alicyclischen Hydroxyl ein aromatisches enthalten. Für diese Annahme ließ sich aber bisher kein Beweis erbringen. Man kann also mit einiger Sicherheit folgern, daß die Aufnahme von Wasserstoff beim Perylen entsprechend den Formeln XVIII und XIX erfolgt. Wie der eine von uns mit N. SCHNIDERSCHITSCH nunmehr festgestellt hat, kann man durch eine Erhöhung der Menge des Katalysators und durch längeres Behandeln leicht zu einer höheren Hydrierungsstufe gelangen. Wir haben als Endprodukt vorläufig ein Dodekahydroperylene isolieren können, dessen Konstitution aber noch nicht ermittelt. Die katalytische Hydrierung des Perylens verläuft demnach analog der des Naphthalins<sup>20</sup>. Sie gibt zunächst einseitig hydriertes Hexa- und Oktahydroperylene, dann tritt deutlich eine Verzögerung in der Hydrierungsgeschwindigkeit ein und als Endstufe wurde vorläufig ein Dodekahydroperylene erreicht.

Die Neigung zu Additionsreaktionen ist demnach, wie aus dem Verlauf der katalytischen Hydrierung hervorgeht, beim Perylen verhältnismäßig groß. Auch Chlor oder Brom wird unter geeigneten Bedingungen leicht addiert<sup>21</sup>. Die Substitution durch Chlor oder Brom tritt analog dem Naphthalin zunächst stets an den  $\alpha$ -Stellen ein<sup>22</sup>.

Auch bei der Nitrierung verhält sich das Perylen vollkommen gleich wie das Naphthalin. Naphthalin wird bekanntlich

<sup>20</sup> R. WILLSTATTER und FR. SEITZ, Ber. D. ch. G. 56, 1923, S. 1388.

<sup>21</sup> A. ZINKE, K. FUNKE und H. IPAVIC, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 741, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 741.

<sup>22</sup> A. ZINKE und Mitarbeiter, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 323, 330; Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 13, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 188.

durch Behandeln mit Salpetersäure vorwiegend in  $\alpha$ -Nitroverbindungen verwandelt<sup>23</sup>. Ebenso ergibt die Nitrierung des Perylens Verbindungen mit  $\alpha$ -Stellung der Nitrogruppen<sup>24</sup>.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß nach dem jetzigen Stand der Perylenchemie die Formel XVI bzw. XVI a der beste Ausdruck für das Verhalten des Perylens ist.

### Beschreibung der Versuche.

Mononitro-benzanthron-2-dikarbonsäure-5,10-anhydrid (VIII).

1.35 g reines Benzanthron-2-dikarbonsäure-5,10-anhydrid wurden mit einem Gemisch von 40 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salpetersäure ( $d = 1.40$ ) und 40 cm<sup>3</sup> Eisessig in einem Kölbchen mit eingeschlifftem Kühler 2½ Stunden zum Sieden erhitzt. Die ursprünglich braune Farbe der Substanz ändert sich nach halbstündigem Kochen in Rotgelb und es bilden sich rotstichig braungelbe Nadeln. Nach dem Erkalten wurde die voluminöse Ausscheidung durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und dann gut mit Wasser gewaschen. Rohausbeute: 0.7 g. Zur Reinigung wurde der Nitrokörper mehrmals aus der fünfzigfachen Menge Nitrobenzol umkristallisiert. Man erhält die Substanz in rotgelben Nadeln, die sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen oberhalb 315° unter Zersetzung dunkel färben.

In konzentrierter Schwefelsäure ist die neue Verbindung mit blutroter Farbe löslich, dünne Schichten der Lösung haben violetten Stich. Kalte verdünnte Natronlauge löst nicht, fügt man Kupensalz zu, so färbt sich die suspendierte Substanz dunkler und geht bei schwachem Erwärmen mit braunvioletter Farbe in Lösung; beim Aufkochen tritt Aufhellung ein, die Flüssigkeit färbt sich rotgelb. In heißer verdünnter Natronlauge ist der Nitrokörper leicht mit rotgelber Farbe löslich. Alkohol und Benzol lösen auch in der Kochhitze nicht, in siedendem Eisessig ist die Substanz ebenfalls schwer löslich.

3.905 mg Substanz gaben 9.51 mg CO<sub>2</sub> und 0.89 mg H<sub>2</sub>O  
 4.090 mg „ „ „ 9.98 mg CO<sub>2</sub> „ 0.87 mg H<sub>2</sub>O  
 11.155 mg „ „ „ 0.411 cm<sup>3</sup> N,  $p = 731$  mm,  $t = 23^\circ$ .

C<sub>19</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N. Ber.: C 66.08, H 2.04, N 4.06%.

Gef.: C 66.42, 66.55; H 2.55, 2.38; N 4.02%.

<sup>23</sup> F. BEILSTEIN und A. KUHLEBERG, Liebigs Ann. 169, 1873, S. 81.

<sup>24</sup> A. ZINKE und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 205; bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 1157.

Phenanthren-1,8,9,10-tetrakarbonsäure-  
dianhydrid (IX).

## a) Aus Benzanthron-2-dikarbonsäure-5,10-anhydrid.

2·8 g der oben erhaltenen reinen Mononitroverbindung wurden mit einem Gemisch von 150 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salpetersäure und 100 cm<sup>3</sup> Eisessig unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Schon nach 10 Minuten langem Kochen geht der Nitrokörper in Lösung, nach weiteren 3 Stunden scheiden sich hellgelbe Nadeln ab. Nach dreieinhalbstündiger Reaktionsdauer wurde erkalten gelassen und das schön kristallisierte Abbauprodukt durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt. Man wäscht bis zur Säurefreiheit mit Wasser und kristallisiert das getrocknete Rohprodukt (Rohausbeute 0·5 g) aus der 60—70fachen Menge Nitrobenzol um. Glänzende, gelbe, lanzettförmige Nadeln, in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit leuchtend zitronengelber Farbe löslich. Kalte verdünnte Natronlauge löst nicht, fügt man Küpensalz zu, so tritt zunächst Verdunkelung ein, die suspendierte Substanz färbt sich braun, später über Schmutzigblau und Grün olivbraun; erwärmt man zum Kochen, so tritt allmählich Auflösung mit heller, rötlichgelber Farbe ein. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen auf 400° ändert sich die Substanz nicht. In den tiefer siedenden Lösungsmitteln, wie Alkohol, Eisessig und Benzol, ist das Abbauprodukt auch in der Siedehitze fast unlöslich, leicht löst es sich in siedendem Nitrobenzol.

4·105 mg Substanz gaben 10·245 mg CO<sub>2</sub> und 0·78 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Ber.: C 67·91, H 1·91 %.

Gef.: C 68·07, H 2·13 %.

b) Aus Dichlorperylenchinon oder Di-(*p*-chlorphenoxy)-perylenchinon (XI).

Die Versuchsbedingungen waren gleich den unter a) angeführten. Man kocht 1 g Dichlorchinon oder 1 g Chlorphenoxykörper mit einem Gemisch von 40 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salpetersäure und 40 cm<sup>3</sup> Eisessig. Bei Verwendung der Chlorphenoxyverbindung geht die Substanz zunächst mit dunkelbrauner Farbe in Lösung, nach mehrstündigem Kochen tritt Aufhellung ein und es scheiden sich schon in der Siedehitze die gelben Nadeln des Abbauproduktes aus.

Beim Dichlorperylenchinon konnte eine völlige Auflösung nicht beobachtet werden, nach längerem Kochen bilden sich all-

mählich die gelben Nadeln des Dianhydrids. Zur Vollendung der Reaktion ist eine Kochzeit von 20—30 Stunden nötig. Die Rohausbeute schwankt zwischen 0·3 g und 0·5 g. Aufarbeitung und Reinigung erfolgt wie unter a) angegeben. Gelbe, glänzende, lanzettförmige Nadeln mit den unter a) angegebenen Eigenschaften.

3·998 mg	Substanz	gaben	9·970 mg	CO <sub>2</sub>	und	0·80 mg	H <sub>2</sub> O
3·912 mg	„	„	9·730 mg	CO <sub>2</sub>	„	0·820 mg	H <sub>2</sub> O
4·057 mg	„	„	10·090 mg	CO <sub>2</sub>	„	0·770 mg	H <sub>2</sub> O
4·060 mg	„	„	10·135 mg	CO <sub>2</sub>	„	0·740 mg	H <sub>2</sub> O
3·839 mg	„	„	9·56 mg	CO <sub>2</sub>	„	0·79 mg	H <sub>2</sub> O

C<sub>18</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>. Ber.: C 67·91, H 1·91 %.

Gef.: C 68·01, 67·83, 67·83, 68·08, 67·91; H 2·24, 2·34, 2·12, 2·04, 2·30 %.

Phenanthren-1, 8, 9, 10-tetrakarbonsäuretetramethylester (XIII, R = CH<sub>3</sub>).

0·4 g reines Dianhydrid wurden in einem Überschuß *n*-Natronlauge am siedenden Wasserbade gelöst. Die Lösung ist hellgelb gefärbt und zeigt schwache grüne Fluoreszenz. Man neutralisiert unter Verwendung von Phenolphthalein mit verdünnter Salpetersäure und fügt wässrige Silbernitratlösung zu. Das Silbersalz fällt als voluminöser gelblichweißer Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum über Chlorkalzium.

Zur Überführung in den Ester wurde das gut getrocknete Silbersalz (0·8 g) mit einem Gemisch von 30 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Äther und 5 g Jodmethyl 4½ Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand mit 30 cm<sup>3</sup> Methylalkohol ausgekocht und heiß filtriert. Aus dem mit Wasser bis zur Trübung verdünnten Filtrat scheidet sich der Ester beim Erkalten in gelblichweißen Nadelchen ab. Zur Reinigung wurde er fünfmal aus Methylalkohol umkristallisiert. F. P. 181—183° (unkorr.).

4·100 mg	Substanz	gaben	9·690 mg	CO <sub>2</sub>	und	1·70 mg	H <sub>2</sub> O
4·110 mg	„	„	9·760 mg	CO <sub>2</sub>	„	1·710 mg	H <sub>2</sub> O
3·540 mg	„	„	7·530 mg	AgJ.			

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>. Ber.: C 64·37, H 4·42, O·CH<sub>3</sub> 29·59 %.

Gef.: C 64·46, 64·76; H 4·64, 4·66; O·CH<sub>3</sub> 27·73 %.

Molekulargewichtsbestimmung nach RAST:

0·175 mg Ester in 4·130 mg Kampfer gaben  $\Delta = 4^\circ$   
 0·327 mg „ „ 3·138 mg „ „  $\Delta = 9^\circ$ .  
 $C_{22}H_{18}O_8$ . Ber.:  $M$  410·1.  
 Gef.:  $M$  399·5, 436·7.

Titration des in  $n/1$ -Natronlauge gelösten Dianhydrides.

Eine eingewogene Menge fein gepulvertes Dianhydrid wurde in einem Überschuß  $n/1$ -Natronlauge am siedenden Wasserbade gelöst und nach dem Erkalten der Lauge unter Verwendung von Thymolphthalein als Indikator mit  $n/2$ -Salzsäure zurückgenommen.

0·9275 g Substanz verbrauchten  $10\cdot37\text{ cm}^3$   $n/1$ -Natronlauge.  
 $C_{18}H_{10}O_8$ . Ber.: COOH 50·83%.  
 Gef.: COOH 50·17%.

Phenanthren-dikarbonsäureanhydrid-  
 dikarbonsäure (XII?  $R = H$ ).

0·2 g Phenanthren-1, 8, 9, 10-tetrakarbonsäureanhydrid wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und die kalte Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die Lösung bleibt bei Zimmertemperatur klar; erwärmt man kurze Zeit auf  $60\text{--}70^\circ$ , so scheiden sich feine, gelblichweiße Nadeln ab. Die auskristallisierte Substanz wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Die neue Verbindung ist in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte mit gelber Farbe löslich. Leicht löst sie sich, schon in der Kälte, in verdünnter Natronlauge, verdünntem, wässrigem Ammoniak und in wässriger Natriumazetatlösung. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen auf  $360^\circ$  ändert sie sich nicht. In Alkohol, Azeton, Eisessig und Benzol ist die Säure auch in der Kochhitze unlöslich. Leicht löst sie sich in siedendem Nitrobenzol, beim Abkühlen der Lösung kristallisiert jedoch das Dianhydrid aus. Fügt man zu einer Lösung der Säure in verdünnter Natronlauge Natriumhydrosulfit in der Kälte zu, so entsteht eine rotviolette küpenartige Färbung, die auch beim Aufkochen fast unverändert bestehen bleibt.

4·098 mg Substanz gaben 9·70 mg  $CO_2$  und 0·990 mg  $H_2O$   
 3·883 mg „ „ 9·08 mg  $CO_2$  „ 0·97 mg  $H_2O$ .  
 $C_{18}H_8O_7$ . Ber.: C 64·27, H 2·40%.  
 Gef.: C 64·56, 63·77; H 2·70, 2·79%.

Analyse der aus Nitrobenzol umkristallisierten Säure (Anhydrierung!):

4·100 *mg* Substanz gaben 10·230 *mg* CO<sub>2</sub> und 0·860 *mg* H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Ber.: C 67·91, H 1·91%.

Gef.: C 68·05, H 2·34%.

Phenanthren-dikarbonsäureanhydrid-dikarbonsäuredimethylester (XII? R = CH<sub>3</sub>).

0·7 *g* fein gepulvertes Dianhydrid wurden mit 20 *cm*<sup>3</sup> Methylalkohol und 3 *cm*<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure 15 Stunden unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Das Dianhydrid geht nicht vollständig in Lösung, die Flüssigkeit ist zunächst hellbraun gefärbt, nach dreistündigem Kochen wird sie dunkelbraun, gegen Ende der Reaktion gelbrot. Der Ester scheidet sich schon in der Siedehitze in schmutzig gelbweißen Nadeln aus. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt zunächst mit 50 *cm*<sup>3</sup> Methylalkohol kochend behandelt, vom Ungelösten filtriert und das Filtrat erkalten gelassen. Der Ester scheidet sich nunmehr in rein gelblichweißen Nadeln aus; er wurde bis zum Erreichen des konstanten Schmelzpunktes von 225—227° (unkorr.) aus Methylalkohol umkristallisiert. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die neue Verbindung mit hell orangegelber Farbe, in kalter Natronlauge ist sie unlöslich.

4·010 *mg* Substanz gaben 9·710 *mg* CO<sub>2</sub> und 1·21 *mg* H<sub>2</sub>O

4·155 *mg* „ „ 10·080 *mg* CO<sub>2</sub> „ 1·31 *mg* H<sub>2</sub>O

3·805 *mg* „ „ 4·740 *mg* AgJ.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>. Ber.: C 65·91, H 3·32, O.CH<sub>3</sub> 17·04%.

Gef.: C 66·04, 66·16; H 3·38, 3·53; O.CH<sub>3</sub> 16·46%.

Kalziumsalz der Phenanthren-1, 8, 9, 10-tetrakarbonsäure.

0·5 *g* reine Anhydridsäure (XII) wurden in wässriger 10%iger Natriumazetatlösung gelöst und die filtrierte Lösung mit 10%iger Kalziumazetatlösung versetzt. Das Kalziumsalz scheidet sich in gelblichweißen Nadelchen ab. Man saugt ab, wäscht mit eisgekühltem Wasser und trocknet im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure. Das Salz ist in Alkohol und Wasser auch in der Siedehitze unlöslich.

5·010 *mg* Substanz gaben 2·522 *mg* CaSO<sub>4</sub>

4·413 *mg* „ „ 2·212 *mg* CaSO<sub>4</sub>.

[C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>·COOH·(COO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>. Ber.: Ca 14·62%.

Gef.: Ca 14·82, 14·75%.

Phenanthren-1, 8, 9, 10-tetrakarbonsäure-  
diphenylimid.

0.75 g kristallisiertes Dianhydrid wurden mit 10 cm<sup>3</sup> frisch destilliertem Anilin unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Dianhydrid löst sich auf. Nach 10 Minuten langem Kochen destilliert man drei Viertel des Anilins ab. Aus dem Rückstand kristallisiert das Anilid in hellgelben Nadeln. Die neue Verbindung ist in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit zitronengelber Farbe löslich, in Azeton, Alkohol und Benzol auch in der Siedehitze unlöslich, leicht löst sie sich in kochendem Eisessig, Nitrobenzol, Anilin und Pyridin. Beim Erkalten von mit Alkohol oder Wasser verdünnten Lösungen in diesen Mitteln scheidet sich das Anilid in Nadeln aus. Zur Reinigung wurde es mehrmals aus Nitrobenzol-Alkohol umkristallisiert.

In verdünnter wässriger Natronlauge ist die Verbindung auch in der Kochhitze unlöslich, Zusatz von Kùpensalz bewirkt keine Änderung.

3.994 mg Substanz gaben 11.16 mg CO<sub>2</sub> und 1.41 mg H<sub>2</sub>O

5.920 mg „ „ verbrauchten 2.81 cm<sup>3</sup> n/100-HCl.

C<sub>18</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>·(N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Ber.: C 76.90, H 3.44, N 5.99%.

Gef.: C 76.21, H 3.95, N 6.64%.

Zinkstaubdestillation des Phenanthrentetra-  
karbonsäuredianhydrids.

Ein fein gepulvertes Gemenge von 1.6 g reinem Dianhydrid und 16 g Zinkstaub wurde auf die übliche Weise einer Destillation unterworfen. Man erhält ein gelblich gefärbtes Destillat, das beim Erkalten zu Kristallen erstarrt. Das Destillat wurde in siedendem Eisessig aufgenommen, die Lösung einige Minuten mit Tierkohle gekocht und filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich nach Verdünnen mit heißem Wasser bis zur Trübung beim Erkalten weiße blättrige Kristalle ab.

Zur Reinigung kristallisiert man mehrmals, eventuell unter abermaliger Verwendung von Tierkohle, abwechselnd aus Eisessig und Alkohol um. Man erhält reinweiße Blättchen mit schwachem eigenartigem Geruch und den Eigenschaften des Phenanthrens. Die reine Substanz schmolz bei 99—100° (unkorr.), der Mischschmelzpunkt mit reinem Phenanthren liegt bei der gleichen Temperatur.

4·005 mg Substanz gaben 13·840 mg CO<sub>2</sub> und 2·100 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>. Ber.: C 94·34, H 5·66%.

Gef.: C 94·25, H 5·87%.

Mellithsäure (XV) aus Perylen-3, 4, 9, 10-dichinon (XIV).

0·5 g Dichinon wurden mit 5 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure im Rohr 8 Stunden auf 230—250° erhitzt. Man saugt die glänzenden, schmutziggelben Kristalle unter Verwendung einer Glasfilternutsche ab, wäscht sie mit konzentrierter Salpetersäure und trocknet bei 110°. Zur Reinigung wurde die Substanz in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt. Beim Eindampfen scheidet sich das Ammonsalz in bräunlichen, glitzernen Kristallen ab. Der Vorgang wurde mehrmals wiederholt und hiebei die wässrige ammoniakalische Lösung vor der Abscheidung der Kristalle filtriert. Das Ammonsalz wurde so in fast reinweißen Kristallen erhalten. Zur Darstellung der reinen Mellithsäure wurde dann nach den Angaben von SCHWARZ<sup>11</sup> das Silber-  
salz dargestellt und die reine Säure durch Zerlegen dieses Salzes gewonnen. Weiße glänzende Nadeln. F. P. (im geschlossenen Röhrchen) 289° (unkorr.).

3·920 mg Substanz gaben 6·075 mg CO<sub>2</sub> und 0·680 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>12</sub>. Ber.: C 42·10, H 1·77%.

Gef.: C 42·27, H 1·94%.